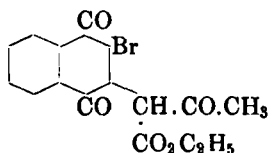


Die hier angeführten Thatsachen lassen die Hoffnung gerechtfertigt erscheinen, dass diese Versuche in der Folge zu der einen oder anderen Schlussfolgerung allgemeiner Art führen werden.

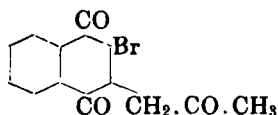
Bologna.

234. C. Liebermann und Th Lanser: Ueber die fluorescirende Substanz aus Brom- α -naphtochinonacetessigester.
(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

Bei der Einwirkung von Alkali auf Brom- α -naphtochinonacetessigester,

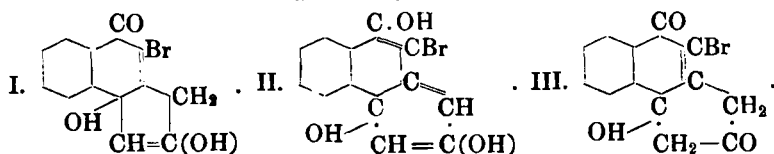


hatte der Eine von uns¹⁾ eine Verbindung erhalten, welche einer eingehenderen Durcharbeitung werth schien, weil sie, abweichend von allen übrigen Naphtochinonderivaten mit malonesterartigen Resten, die Eigenschaft besitzt, in alkalischer Lösung stark zu fluoresciren, und man durch die Feststellung der näheren Constitution möglicherweise den Sitz der Fluorescenz in dieser Verbindung ermitteln zu können hoffen durfte. In der citirten Abhandlung war schon gezeigt worden, dass die neue Verbindung durch Verlust einer Carboxäthylgruppe aus dem Bromnaphtochinonacetessigester entsteht, dass ihr aber die zunächst zu vermuthende Constitutionsformel



nicht zukommt, da sie sich mit Alkohol und verdünnten Säuren sofort unter Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Alkyl verestert.

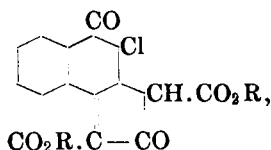
Für die Verbindung war, vorbehaltlich der weiteren Untersuchung, die Constitution I als möglich hingestellt worden.



¹⁾ Liebermann, diese Berichte 33, 573 [1900].

Diese Formel hat sich in der hier folgenden Untersuchung gut bewährt, namentlich wenn man noch die Tautomeren II und III gelegentlich mit in Betracht zieht. In diesen Formeln befindet sich ein ganz besonders geartetes Hydroxyl, wie es in keiner anderen Verbindung der Naphtochinonmalonestergruppe vorhanden ist. Dieses Hydroxyl, welches dem einen Naphtochinonsauerstoff entstammt, haftet an einem mit drei anderen Kohlenstoffatomen tertiär gebundenen Kohlenstoffatom. Höchstwahrscheinlich ist es dieses Hydroxyl, welches sich mit Alkoholen bei Gegenwart von Säuren sofort verestert, sich bei Behandlung mit starker Chlor- oder Bromwasserstoffsäure durch deren Halogene austauscht und sich bei der Reduction schon mit gelinden Reduktionsmitteln durch Wasserstoff ersetzen lässt. Dass es sich hierbei immer um dasselbe Hydroxyl handelt, geht daraus hervor, dass nach der Veresterung desselben die Reactionen mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ausbleiben. Dasselbe Hydroxyl ist auch wohl die Ursache der Fluorescenz, denn, sobald dasselbe ätherificirt oder durch Wasserstoff ersetzt ist, hört die Fluorescenz auf. Die Verbindungen, in denen das Hydroxyl durch Halogen ersetzt ist, zeigen, mit schwach alkalischen Mitteln, wie Cyankalium, sehr verdünntem Alkali oder Methylamin, in Berührung gebracht, wieder Fluorescenz, was zunächst auf eine Rückbildung der fluorescirenden Verbindung gedeutet werden könnte. Es ist uns indessen bisher nicht gelungen, die fluorescirende Verbindung aus dem Reactionsgemisch wieder zu isoliren. Daher muss hier wohl noch ein anderer Vorgang vorliegen, den wir aber bisher nicht entziffern konnten, da wir die Reactionproducte nicht in analysirbarem Zustande zu fassen vermochten.

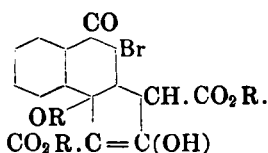
Wegen der Wechselwirkung des freien Hydroxyls mit der Fluorescenz in unserer Verbindung zeigt auch wohl die Substanz, welche Michel¹⁾ aus Dichlornaphtochinon und Acetondicarbonsäureester erhalten hat, und welcher er die Constitution



d. i. eine bis auf das fehlende charakteristische Hydroxyl der obigen recht ähnliche Formel beilegt, sowie die entsprechende von uns (s. w. u.) zum Vergleich dargestellte Bromverbindung keine Fluorescenz. Ebensowenig fluorescirt, und zwar aus demselben Grunde, das von uns

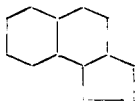
¹⁾ Diese Berichte 33, 2408 [1900].

dargestellte Alkohol-Additionsproduct der letzteren Verbindung von der Constitution



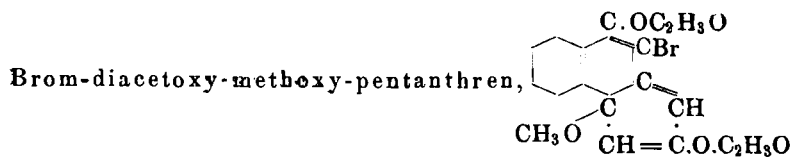
Andererseits hat Hr. A. Berthelm (s. die folgende Abhandlung) auf Veranlassung des Einen von uns vom Chlornaphtochinonacetessigester aus die unserer fluorescirenden Bromverbindung entsprechende Chlorverbindung studirt und in ihren Derivaten, sowie in den Fluoreszenzerscheinungen vollständigen Parallelismus gefunden.

Um die Nomenclatur der im Folgenden zu besprechenden Verbindungen zu vereinfachen, schlagen wir vor, den ihnen allen zu Grunde liegenden Kohlenstoffkern $C_{13}H_{10}$



neu zu benennen. Wir würden ihn Naphtinden nennen, wenn dieser Name nicht schon anderweitig Verwendung gefunden hätte; da er sich aber auch leicht vom Phenanthren ableiten lässt, wenn man sich einen der äusseren Benzolkerne des Letzteren durch einen 5-Kohlenstoffring ersetzt denkt, so werden wir ihn als Pentanthren bezeichnen, wobei auf die Verschiebung von Doppelbindungen bei der Benennung keine Rücksicht genommen werden soll. Die fluorescirende Verbindung wird dann als Bromketodioxidydropentanthren (I) oder als Bromtrioxypentanthren (II) zu bezeichnen sein; Formel I wird für die Oxim-, Formel II für die Acetyl-Derivate in Anwendung zu bringen sein. Der Kürze wegen ist in den Ueberschriften nur je eine Formel gebraucht und der Name der Substanz nach derselben gebildet.

Die fluorescirende Substanz, sowie ihr Methyl- und Aethyl-Aether, das Methoxy- oder Aethoxy-Bromdioxypentanthren, sind in der vorigen Abhandlung zur Genüge beschrieben worden. Eine Rückverwandlung der Aether in die fluorescirende Verbindung gelang auch diesmal nicht. Bei der Acetylierung des Methyläthers erhielten wir ein Diacetylproduct, das:



Krystallisirt aus Benzol in farblosen Blättchen vom Schmp. 189–191°.

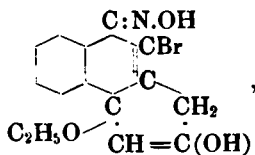
0.2001 g Sbst.: 0.4042 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 0.1757 g Sbst.: 0.0854 g AgBr. — 0.1932 g Sbst.: 0.0906 g AgBr.

C₁₈H₁₅BrO₅. Ber. C 55.24, H 3.83, Br 20.45.

Gef. » 55.09, » 3.93, » 20.67, 19.96.

Die Oximierung des Bromäthoxydioxypentanthrens mittels salzsauren Hydroxylamins ergab ein Monooxim,

Brom-ketoxim-äthoxy-
oxy-dihydropentanthren,



das aus Alkohol in gelblichen Nadelchen krystallisiert, die in kaltem Alkali löslich sind. Beim Oximiren der fluorescirenden Substanz wurde dieselbe Verbindung erhalten, wie auch die Analysen No. 2—4 zeigen. Bei der letzteren Darstellung findet also in der alkoholischen Lösung gleichzeitig die Veresterung statt.

I. 0.1320 g Sbst.: 0.0747 g AgBr. — II. 0.1884 g Sbst.: 0.3729 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — III. 0.1674 g Sbst.: 0.0947 g AgBr. — IV. 0.1500 g Sbst.: 5.4 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₅H₁₄BrO₃N. Ber. C 53.57, H 4.13, Br 23.81, N 4.13.

Gef. » 53.98, » 4.23, » 24.08, 24.07, » 4.11.

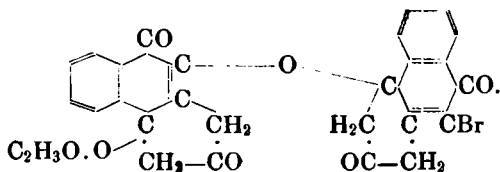
Nicht so einfach ist das Verhältniss beim Acetyliren der fluorescirenden Verbindung. Das dabei erhaltene Product wird, wenn man bei der Darstellung die Temperatur nicht über 55—60° steigen lässt, zwar nur in Flocken erhalten, die aber gut aussehen und sich durch Lösen in Benzol und partielle Fällung mit Ligroin reinigen lassen. Die Analysen aus getrennten Darstellungen gaben stets dieselben Zahlen, die zur Formel C₂₈H₁₉BrO₇ stimmen.

0.1520 g Sbst.: 0.0501 g AgBr. — 0.1836 g Sbst.: 0.4095 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.4329 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1813 g Sbst.: 0.0626 g AgBr.

C₂₈H₁₉BrO₇. Ber. C 61.24, H 3.47, Br 14.62.

Gef. » 60.83, 61.55, » 3.93, 3.87, » 14.02, 14.69.

Die Constitution der Verbindung dürfte demnach die folgende sein:



Die Verbindung ist wohl so zu Stande gekommen, dass 2 Moleküle der nach der Formel III gestalteten fluorescirenden Verbindung unter Abspaltung eines Atoms Brom des einen mit dem Hydroxyl-

wasserstoff des anderen Moleküls anhydridartig zusammengetreten sind, und gleichzeitig Acetylierung stattgefunden hat.

Ersatz eines Hydroxyls in der fluorescirenden Verbindung durch Halogene oder durch Wasserstoff.



Zur Suspension der fluorescirenden Verbindung im 10-fachen Gewicht Eisessig fügt man Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.49, wodurch nach vorübergehender Lösung die Ausscheidung der neuen Verbindung erfolgt. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 174° (u. Zers.). Unlöslich in Soda, löslich in kaltem, wässrigem Alkali. Ueber die Fluorescenz dieser, sowie der beiden nächsten Verbindungen bei der Einwirkung schwach alkalischer Mittel, ist schon oben berichtet worden.

0.1808 g Sbst.: 0.2942 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.1712 g Sbst.: 0.1800 g AgBr.

C₁₃H₈Br₂O₂. Ber. C 43.82, H 2.25, Br 44.94.
Gef. » 44.39, » 2.65, » 44.74.

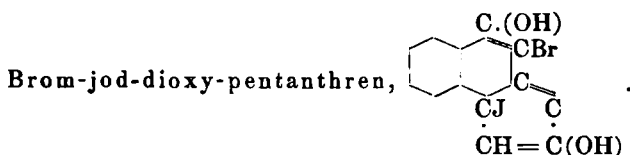


Wird bei dem gleichen Verfahren statt der Bromwasserstoffsäure Salzsäure genommen, so entsteht diese Verbindung, welche in ihren Eigenschaften der vorigen sehr gleicht. Schmp. 173—174° (u. Zers.).

0.1860 g Sbst.: 0.3366 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.2980 g Sbst.: 0.3131 g AgCl + AgBr.

C₁₃H₈ClBrO₂. Ber. C 50.07, H 2.58, Cl + Br 37.07.
Gef. » 49.36, » 2.93, » 36.61.

Mit Jodwasserstoffsäure erhält man dagegen nicht die entsprechende Jodverbindung. Doch kann man diese durch Einwirkung von Jodkalium auf die Chlorbromverbindung darstellen.



Zu 2.5 g Chlorbromverbindung in 50 ccm heissem Alkohol setzt man 20 ccm einer 10-procentigen wässrigen Jodkaliumlösung hinzu.

Die Verbindung scheidet sich bald in gelblichen Nadelchen aus, die in Alkohol schwer löslich sind und bei 119° u. Zers. schmelzen.

0.1729 g Sbst.: 0.1810 g AgBr + AgJ.

$C_{13}H_9BrJO_2$. Ber. (Br+J) 51.36. Gef. (Br+J) 51.23.



entsteht, wenn man wie bei der Darstellung der Dibromverbindung verfährt, aber statt der Bromwasserstoffsäure ihr gleiches Volumen farbloser Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) in Anwendung bringt. Die Lösung färbt sich von ausgeschiedenem Jod dunkel, worauf die Verbindung auskrystallisirt. Nach dem Abfiltriren und Entfernen des anhängenden Jods durch etwas schweflige Säure wird aus Alkohol krystallisirt. Jodfreie, farblose, bei 192° u. Zers. schmelzende Nadelchen. In wässrigem Alkali anfangs ohne Fluorescenz löslich, als Zeichen, dass die Verbindung an sich nicht fluorescirt; ganz allmählich tritt Fluorescenz ein, ohne dass sich der entstehende Körper fassen lässt. In concentrirter Schwefelsäure mit grüngelber Fluorescenz löslich.

0.2011 g Sbst.: 0.4166 g CO_2 , 0.0662 g H_2O . — 0.1819 g Sbst.: 0.1245 g AgBr.

$C_{13}H_9BrO_2$. Ber. C 56.32, H 3.25, Br 28.88.

Gef. » 56.49, » 3.65, » 29.12.

Diese Verbindung ist also ein Reductionsproduct der fluorescirenden Substanz. Aus der Letzteren erhält man sie daher auch ebenso gut bei der Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer oder Eisessig-Lösung.

0.1905 g Sbst.: 0.3941 g CO_2 , 0.0610 g H_2O . — 0.1752 g Sbst.: 0.1189 g AgBr.

Gef. C 56.28, H 3.55, Br 28.86.

Für die vorstehende Verbindung ist eine Vertheilung der Wasserstoffatome angenommen, in der der Naphtalinkern wieder mit seinen gewöhnlichen Bindungen auftritt. Für diese Formel spricht die bei der Acetylirung dieser Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende Diacetylverbindung.



Schmp. der aus Alkohol krystallisirten Verbindung 159°.

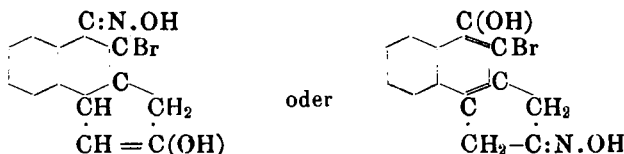
0.1711 g Sbst.: 0.3550 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 0.1008 g AgBr. — 0.1869 g Sbst.: 0.0963 g AgBr.

C₁₇H₁₃BrO₅. Ber. C 56.53, H 3.60, Br 22.16.

Gef. » 56.58, » 3.77, » 22.26, 21.94.

Dem Hydroxylamin gegenüber reagiert aber das Bromdiketopentanthren in seiner tautomeren Form, indem

Brom-ketoxim-oxy-dihydropentanthren,



entsteht. Zu seiner Darstellung wird 1 g des Bromdioxypentanthrens, welches hierfür ganz rein sein muss, in 25–30 ccm Alkohol mit 1 g in möglichst wenig Wasser gelöstem Hydroxylaminchlorhydrat kurz aufgekocht, dann mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Gelbliche Nadelchen.

0.1680 g Sbst.: 0.3809 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 0.0960 g AgBr. — 0.1464 g Sbst.: 6 ccm N bei 19° und 760 mm.

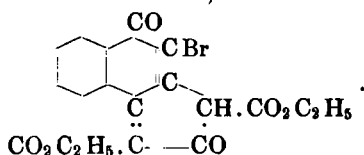
C₁₃H₁₀BrO₂N. Ber. C 53.42, H 3.42, Br 27.39, N 4.79.

Gef. » 53.72, » 3.51, » 27.45, » 4.71.

In dem Bromdioxypentanthren suchten wir auch noch, das Brom zu resubstituieren, um von der so erhaltenen Verbindung zu dem der Gruppe zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff, dem Pentanthren selbst, zu gelangen. Die Resubstitution vollzieht sich mit Natriumamalgam ausserordentlich langsam, erst in ungefähr 8 Tagen. Aber das Product ist so luftempfindlich, dass die Lösung selbst bei möglichstem Luftabschluss tief dunkel wird und das Product leicht verharzt. Etwas besser erhielten wir das Resubstitutionsproduct mit Aluminiumamalgam oder beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig im Rohr auf 190°. Der Rohrinhalt wird dann stark mit Wasser verdünnt, der abfiltrirte Niederschlag noch feucht mit Toluol ausgezogen und mit Ligroin gefällt. Die bromfreie Verbindung bildet grau-weiße amorphe Flocken. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht sie sich, ohne zu destillieren oder zu sublimieren, zu einer voluminösen, schwerverbrennlichen Kohle auf. Hiernach war die Aussicht, bei der Destillation über Zinkstaub ein brauchbares Resultat zu erhalten, sehr gering. Dem entsprach auch der Versuch, welcher nur sehr geringe Mengen Destillat, jedenfalls von tiefergehenden Spaltungsproducten, ergab. Offenbar sind bei der Resubstitution eine Anzahl Moleküle, vielleicht durch Sauerstoffbindung, zusammengetreten, sodass in dem Resubstitutionsproduct nicht mehr das ursprüngliche Molekül vorliegt.

Aus den in der Einleitung angegebenen Gründen wurde die folgende Verbindung untersucht, welche die als Ursache der Fluorescenz angesehene Hydroxylgruppe nicht besitzt, und die deshalb keine Fluorescenz mehr zeigen darf.

Brom-diketo-dihydropentanthren-dicarbon-säurediäthyl-
ester,



Bei der Darstellung dieser Verbindung ist acetessigesterfreier Acetondicarbonsäureester anzuwenden, da man sonst die aus Ersterem entstehende fluorescirende Substanz beigemischt erhält. Hat man hierauf geachtet, so entsteht die neue Verbindung leicht bei Anwendung von 2 Mol. Dibromnaphtochinon auf 3 Mol. Acetondicarbonsäureester mit nicht mehr als 3 Mol. Natriumäthylat in der gewohnten Weise, wobei die anfangs blaue Farbe schnell in grünbraun umschlägt. Zweckmässig impft man mit einigen vorrätigen Krystallen der Verbindung. Kleine gelbliche Nadelchen vom Schmp. 157°. Schwer löslich in Alkohol. Mit Spuren Alkali, besser Cyankalium, entsteht eine schön blaue Färbung, ohne Fluorescenz.

0.1845 g Sbst.: 0.3629 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1895 g Sbst.: 0.0855 g AgBr.

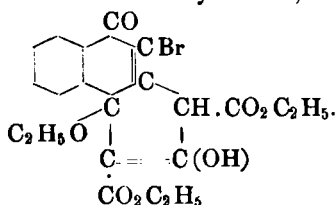
C₁₉H₁₅BrO₆. Ber. C 54.41, H 3.58, Br 19.09.

Gef. » 54.54, » 3.80, » 19.19.

Die Formel der Verbindung stimmt mit der von Michel für die entsprechende Chlorverbindung gefundenen.

Auch die übrigen Reactionen der fluorescirenden Substanz zeigt der Bromdiketodihydropentanthrendicarbon-säureester nicht. Beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure verändert er sich nicht, ebensowenig bei der Einwirkung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in Eisessig, wobei lediglich die unveränderte Verbindung zurückerhalten wird.

Brom-keto-oxy-äthoxy-dihydropentanthren-dicarbon-
säurediäthylester,



Lässt man die alkoholische Lösung der vorigen Verbindung mit Natriumäthylatlösung stehen, so geht die blaue Farbe in braun über,

und nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Std. ist das Product verändert. Die neue Verbindung wird durch Ansäuern und Zusatz von Wasser gefällt. Sehr leicht in Alkohol lösliche Nadelchen, die bei 135 — 137° schmelzen. Im Gegensatz zu der vorigen, ist diese Verbindung in wässriger Soda spielend löslich.

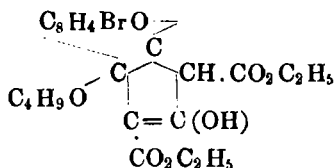
0.1713 g Sbst.: 0.3440 g CO_2 , 0.0734 g H_2O . — 0.1443 g Sbst.: 0.0585 g AgBr. — 0.1443 g Sbst.: 0.0564 g AgBr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrO}_7$. Ber. C 54.19, H 4.52, Br 17.21.

Gef. » 54.77, » 4.76, » 17.25, 16.63.

Die Ausgangsverbindung hat demnach durch Vermittelung des Natriumäthylats 1 Mol. Alkohol aufgenommen, wonach der neuen Verbindung wohl die obige Constitution zukommt. Sie fluorescirt nicht, ebensowenig wie die gleichgebauten Aether der fluorescirenden Substanz.

Brom-keto-oxy-isobutoxy-dihydropentanthren-dicarbon-säurediäthylester,



Wendet man in vorstehendem Versuch statt Natriumäthylat Natriumisobutylat an, so erhält man die entsprechende Isobutylverbindung.

Gelbliche Nadelchen aus verdünnter Essigsäure. Schmp. 142 — 144° .

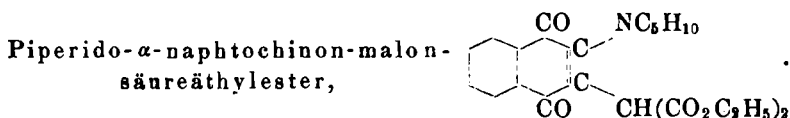
0.1844 g Sbst.: 0.3709 g CO_2 , 0.0838 g H_2O . — 0.1719 g Sbst.: 0.0652 g AgBr. — 0.1648 g Sbst.: 0.3335 g CO_2 , 0.0729 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BrO}_7$. Ber. C 55.98, H 5.07, Br 16.23.

Gef. » 54.85, 55.18, » 5.05, 4.92, » 16.14.

Zum Schluss seien hier noch einige Verbindungen angeführt, welche wir zur Vervollständigung der Kenntniss der malonesterartigen Verbindungen der halogenirten Chinone dargestellt haben. Da wir mit dem Aethylamin und mit primären Basen aus Brom- α -naphtochinonmalonester durch Austritt von Alkohol neue Ringschlüsse erhalten hatten¹⁾, war es für die Sicherung der Constitution dieser Verbindungen erwünscht, die Reaction einer secundären Base auf Brom- α -naphtochinonmalonester kennen zu lernen, und zu zeigen, dass hierbei kein Alkoholaustritt stattfindet, wegen der Unmöglichkeit, mit dem Basenrest einen Ringschluss zu bilden. Als secundäre Base wurde das Piperidin gewählt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 919 u. 921 [1899].



Zu 2.5 g Bromnaphtochinonmalonester (1 Mol.) in 15 ccm Alkohol werden 1.5 g (3 Mol.) Piperidin hinzugefügt. Die schön blaue Lösung scheidet bald einen violetten Niederschlag ab. Zur Vollendung der Reaction lässt man 24 Stunden stehen, wobei die Lösung roth wird. Essigsäure- und Wasser-Zusatz fällt die Verbindung als rothes Harz, das in Alkohol wie in Aether spielend löslich ist. Durch Verdunsten der letzteren Lösung kann man sich leicht einige Krystalle der Substanz verschaffen. Im Besitz derselben lässt sich die alkoholische Lösung des rothen Harzes durch Wasser sofort krystallisirt und sehr rein ausfällen. Ausbeute quantitativ. Alizarinähnliche, rothe Nadeln, Schmp. 99°. In alkoholischem Alkali ist die Substanz mit rothvioletter Farbe löslich, in wässrigem Alkali löst sie sich nicht.

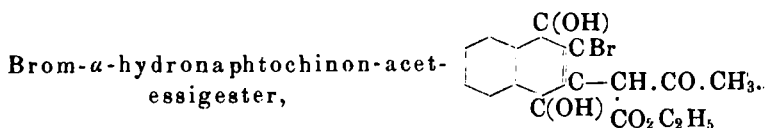
0.2024 g Sbst.: 0.4911g CO₂, 0.1198 g H₂O. — 0.2014 g Sbst.: 6.9 ccm N (18°, 745 mm).

C₂₂H₂₅NO₆. Ber. C 66.17, H 6.26, N 3.51.

Gef. » 66.17, » 6.42, » 3.82.

Ein Alkoholaustritt und Ringschluss hat hier also nicht stattgefunden.

Wie wir dies für die übrigen zahlreichen Functionen gethan haben, so schien es uns auch erwünscht, einige unserer malonesterartigen Naphtochinonderivate noch auf die Reactionsfähigkeit der Chinonsauerstoffe zu prüfen. Diese reduciren sich in der That sehr leicht durch nascirenden Wasserstoff und Zinkstaub in eisessigsaurer oder saurer alkoholischer Lösung. Man erhält farblose Substanzen, die sich in Alkali farblos lösen; schüttelt man die alkalische Lösung derselben, am besten auf Zusatz von Alkohol, mit Luft, so nimmt sie bald die blaue Farbe an, welche der alkalisch-alkoholischen Lösung des Ausgangsmaterials eigen ist. Die neuen Verbindungen sind also die regelmässigen Leukoverbindungen und enthalten je 2 Wasserstoffe mehr als die zugehörigen Chinone.

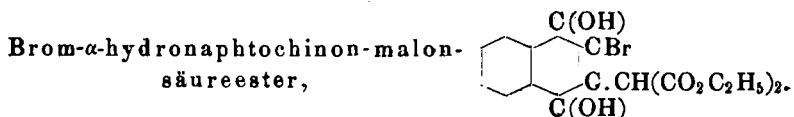


Farblose Nadeln, Schmp. 125° u. Zers.

0.1990 g Sbst.: 0.3797 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.1909 g Sbst.: 0.0987 g AgBr.

C₁₆H₁₅BrO₅. Ber. C 52.32, H 4.09, Br 21.80.

Gef. » 51.81, » 4.12, » 22.00.

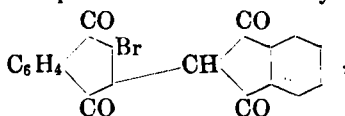


Farblose Nadelchen, Schmp. 130° u. Zers.

0.1967 g Sbst.: 0.3744 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 0.3704 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1923 g Sbst.: 0.0889 g Ag Br.

C₁₇H₁₇BrO₆. Ber. C 51.38, H 4.29, Br 20.15.
Gef. » 51.91, 51.02, » 3.62, 4.52, » 19.67.

Brom- α -naphtochinon-diketohydrinden,



entsteht beim Erhitzen von Dibromnaphtochinon und Natriumdiketo-
hydrindencarbonsäureester in alkoholischer Lösung im Rohr auf 150°. Gelbe Nadeln, Schmp. 278°, mit alkoholischem Alkali schön violette Lösung.

C₁₉H₉BrO₄. Ber. C 59.84, H 2.36, Br 21.00.
Gef. » 59.71, » 2.50, » 20.74.

Werfen wir zum Schluss dieser Arbeitsserie noch einen Blick auf die in den letzten Jahren gewonnenen Resultate des Einen von uns und seiner Schüler in der Malonestergruppe der halogenirten Indone und Chinone, so zeigen sich namentlich die Derivate der 2.3-Dihalogen- α -naphtochinone zu neuen Ringbildungen namentlich von Fünfringen, sehr geneigt. Diese Ringschlüsse kommen dadurch zustande, dass die o-Halogenatome, oder ein Halogenatom und die benachbarte Keto-
gruppe die beiden Anknüpfungsstellen des neuen Ringes bilden. Bei 3.4-Halogen- β -naphtochinonen und bei den Dihalogenindonen tritt die Ringbildung weitaus seltener ein, weil die Halogenatome und Keto-
gruppen weniger reactionsfähig vertheilt sind. Hauptsächlich sind neue Kohlenstoff- und Stickstoff-Kohlenstoff-Ringe beobachtet worden.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin