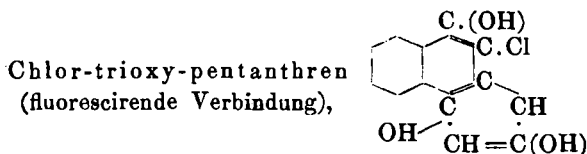


235. A. Berthelm: Ueber die fluorescirende Verbindung aus Chlor- α -naphtochinonacetessigester.

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

Im Anschluss an die Arbeit der Herren C. Liebermann und Th. Lanser theile ich im Folgenden das von mir in der Chlorreihe angesammelte, einschlägige Material mit. Das als Ausgangsmaterial dienende 2.3-Dichlor- α -naphtochinon, welches ich anfangs nach Graebe¹⁾ aus Martiusgelb herstellte, habe ich später auf Veranlassung des Hrn. Dr. Th. Lanser aus α -Naphtochinon dargestellt, das man sowohl als leicht zugängliches, rohes, naphtalinhaltiges Präparat, wie in reinem Zustande anwenden kann. Für die Darstellung leitet man in die siedende Lösung von 1 Theil α -Naphtochinon im sechsfachen Gewicht Eisessig für 50-procentiges, im zehnfachen Gewicht für reines, Naphtochinon, unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ Theil Jod, Chlor ein. Das Dichlor-naphtochinon krystallisirt dann beim Erkalten sogleich in einer Ausbeute von 90 pCt. der theoretisch berechneten Menge und in reiner Form aus, wodurch sich dies Verfahren vortheilhaft vor dem früheren auszeichnet.

Beim Behandeln des von Michel²⁾ dargestellten Chlornaphtochinonacetessigesters mit starkem Alkali, entsteht, gerade so wie bei dem entsprechenden Versuch von Liebermann³⁾ in der Bromreihe, eine durch die prächtige Fluorescenz ihrer alkalischen Lösung ausgezeichnete Verbindung, das



Gelbe, krystallinische, bei 140° (unter Zersetzung) schmelzende Blättchen.

0.1898 g Sbst.: 0.1063 g AgCl. — 0.1935 g Sbst.: 0.4510 g CO_2 , 0.0684 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. C 62.78, H 3.62, Cl 14.29.

Gef. » 63.58, » 3.96, » 13.85.

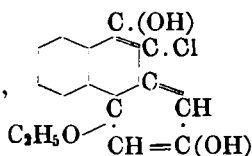
Die folgenden Abkömmlinge des Chlortrioxypentanthrens wurden, soweit nichts Besonderes angegeben ist, analog den entsprechenden Verbindungen in der verstehenden Arbeit von Liebermann und Lanser dargestellt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 149, 3.

²⁾ Diese Berichte 33, 2404 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 574 [1900].

Chlor-dioxy-äthoxy-pentanthren,



Bernsteingelbe Tafeln vom Schmp. 175—176°. Aus Benzol umkrystallisierbar.

0.2032 g Sbst.: 0.4804 g CO₂, 0.0936 g H₂O. — 0.2032 g Sbst.: 0.1063 g AgCl.

C₁₅H₁₃O₃Cl. Ber. C 65.10, H 4.70, Cl 12.84.

Gef. » 64.49, » 5.15, » 12.93.

Ebenso wurde unter Anwendung von Methylalkohol und verdünnter Schwefelsäure das

Chlor-dioxy-methoxy-pentanthren

erhalten. Hellgelbes Krystallpulver (aus Benzol) vom Schmp. 162—164°.

0.1766 g Sbst.: 0.0991 g AgCl.

C₁₄H₁₁O₃Cl. Ber. Cl 13.52. Gef. Cl 13.87.

Chlor-dioxy-isobutoxy-pentanthren.

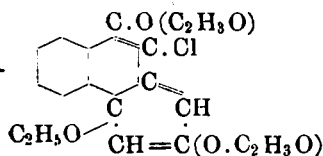
Bei dem entsprechenden Versuch in der Isobutylreihe scheidet sich das Reactionsproduct zunächst harzig aus.

In Aceton aufgenommen, fällt auf vorsichtigen Wasserezusatz die Verbindung krystallinisch aus. Aus Benzol bildet sie Blättchen vom Schmp. 140—141°.

0.1885 g Sbst.: 0.0903 g AgCl.

C₁₇H₁₇O₃Cl. Ber. Cl 11.66. Gef. Cl 11.84.

Chlor-diacetoxy-äthoxy-pentanthren,



Das Acetylierungsproduct des Chlordioxyäthoxypentanthrens krystallisirt aus Alkohol in bernsteingelben Täfelchen vom Schmp. 152—153.5°.

0.1967 g Sbst.: 0.4557 g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.1865 g Sbst.: 0.0788 g AgCl.

C₁₉H₁₇O₅Cl. Ber. C 63.24, H 4.72, Cl 9.85.

Gef. » 63.20, » 5.14, » 10.45.

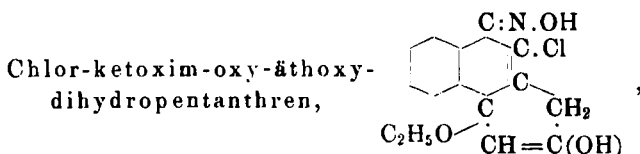
Chlor-diacetoxy-isobutoxy-pentanthren.

Die entsprechende Acetylverbindung des Isobutyläthers bildet ein weisses Krystallpulver (aus Aceton und Wasser). Schmp. 149°.

0.1799 g Sbst.: 0.4299 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.1807 g Sbst.: 0.0695 g AgCl.

C₂₁H₂₁O₅Cl. Ber. C 64.86, H 5.41, Cl 9.14.

Gef. » 65.19, » 6.08, » 9.51.



entsteht beim kurzen Kochen der alkoholischen Lösung der fluorescirenden Verbindung mit Hydroxylaminchlorhydrat. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadelchen, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen.

0.1901 g Sbst.: 0.4321 g CO₂, 0.0927 g H₂O. — 0.1967 g Sbst.: 8.4 ccm N (20 5°, 755.8 mm). — 0.1703 g Sbst.: 0.0826 g AgCl.

C₁₅H₁₄NClO₃. Ber. C 61.75, H 4.80, N 4.80, Cl 12.18.

Gef. » 62.00, » 5.46, » 4.87, » 11.99.

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Chlordioxyäthoxypentanthren oximirt.

0.1462 g Sbst.: 0.0715 g AgCl. — 0.2153 g Sbst.: 9 ccm N (19°, 769 mm).

Gef. N 4.88, Cl 12.09.

Acetylverbindung des Chlortrioxypentanthrens.

Durch längeres Erwärmen der fluorescirenden Verbindung mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 55° erhält man ein Product, das durch Umfällen aus Benzol- oder Chloroform-Ligroïn gereinigt werden kann. Die Analysen wurden mit Material von verschiedenen Darstellungen ausgeführt, wobei immer gleich bleibende Zahlen erhalten wurden.

I. 0.1313 g Sbst.: 0.0579 g AgCl. — II. 0.1758 g Sbst.: 0.4120 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1219 g Sbst.: 0.0550 g AgCl. — III. 0.2052 g Sbst.: 0.4774 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 0.0637 g AgCl. — IIIa. 0.2496 g Sbst.: 0.5784 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

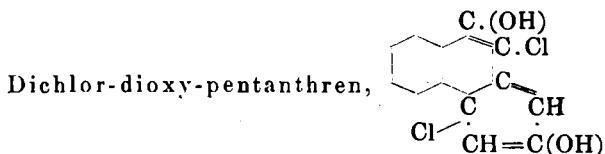
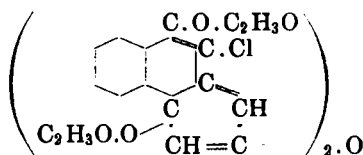
C₃₄H₂₄O₃Cl₂.

Ber. C 63.06, H 3.71, Cl 10.97.

Gef. » 63.93, 63.46, 63.21, » 4.14, 4.29, 4.09, » 10.90, 11.16, 11.14.

Die Verbindung dürfte so entstanden sein, dass zwei Moleküle der fluorescirenden Verbindung unter Wasseraustritt zusammengetreten.

und die vorhandenen Hydroxyle acetyliert worden sind, etwa entsprechend der Formel:



Aus der fluorescirenden Verbindung mit Salzsäure in Eisessig dargestellt. Feine, schwach gelbliche Nadelchen aus Benzol-Ligroin, Schmp. 180° (u. Zers.).

0.1727 g Sbst.: 0.3704 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1439 g Sbst.: 0.1522 g AgCl.

C₁₃H₈O₂Cl₂. Ber. C 58.43, H 3.00, Cl 26.59.

Gef. » 58.50, » 3.53, » 26.15.

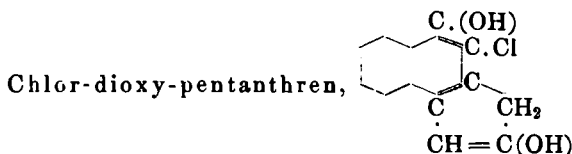
Chlor-brom-dioxy-pentanthren.

Wie die vorige Verbindung in Eisessig mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Gelbe, stark glänzende Krystalle aus Benzol vom Schmp. 168—170° (u. Zers.). Isomer mit der gleichnamigen Verbindung von Liebermann und Lanser, in welcher nur die Chlor- und Brom-Stellung vertauscht ist.

0.1880 g Sbst.: 0.3501 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.3021 g Sbst.: 0.3161 g AgCl + AgBr. — 0.2046 g Sbst.: 0.3810 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

C₁₃H₈O₂ClBr. Ber. C 50.08, H 2.57, Cl + Br 37.08.

Gef. » 50.80, 50.80, » 3.26, 2.75, » 36.45.



Entsteht bei der Reduction der fluorescirenden Verbindung mit Jodwasserstoffsäure oder Zinkstaub in Eisessig. Aus Alkohol weisse, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 185°.

0.2026 g Sbst.: 0.4993 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.1202 g AgCl.

C₁₃H₉O₂Cl. Ber. C 67.10, H 3.87, Cl 15.27.

Gef. » 67.22, » 4.58, » 15.86.

Chlor-diacetoxy-pentanthren.

Die zugehörige Acetylverbindung krystallisirt in weissen Nadelchen vom Schmp. 152—156°.

0.2030 g Sbst.: 0.4794 g CO₂, 0.0847 g H₂O. — 0.2035 g Sbst.: 0.0923 g AgCl.

C₁₇H₁₃O₄Cl. Ber. C 64.46, H 4.11, Cl 11.22.

Gef. » 64.42, » 4.65, » 11.21.

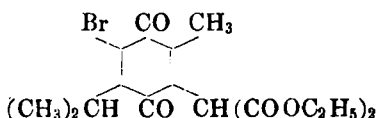
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

236. J. Hoffmann: Ueber einige Derivate des Dibromthymochinons.

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

In einer auf Veranlassung des Herrn Professor C. Liebermann ausgeführten Untersuchung über das Verhalten des Dibromthymochinons gegen malonesterartige Verbindungen bin ich auf ein merkwürdiges Verhalten des Dibromthymochinons gestossen, welches ich im Anschluss an die malonesterartige Verbindung hier mittheilen möchte.

Bromthymochinon-
malonsäurediäthylester,



1 Mol.-Gew. Dibromthymochinon wird in Alkohol suspendirt und ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Malonester und 2 Atom.-Gew. Natrium in absolutem Alkohol zugesetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich alsbald tiefblau. Man lässt unter wiederholtem Umschütteln ca. 1 Stunde stehen, filtrirt von unverändertem Dibromthymochinon ab, säuert das Filtrat an und verdünnt mit Wasser. Es scheidet sich alsbald ein rothbraunes Oel ab, das man, in Aether gelöst, sorgfältig entwässert, trocknet und nach Verjagung des Lösungsmittels andauernder Kälte aussetzt. Das Oel erstarrt hierbei theilweise zu gelben Krystallen, die, abgesaugt und dann aus Ligroin umkrystallisirt, gelbe Nadeln vom Schmp. 78° ergaben.

0.2010 g Sbst.: 0.3740 g CO₂, 0.0947 g H₂O. — 0.1913 g Sbst.: 0.0906 g AgBr. — 0.1995 g Sbst.: 0.0960 g AgBr.

C₁₇H₂₁O₈Br. Ber. C 50.87, H 5.21, Br 19.92.

Gef. » 50.76, » 5.42, » 20.15, 20.01.

Das Baryumsalz des Bromthymochinonmalonsäureesters, (C₁₇H₂₀O₈Br)₂Ba, fällt aus der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Esters als ein amorphes, blaues Pulver aus, löslich in Benzol,