

38. K. Fries und R. Frellstedt: Über Benzo-cumaranone.

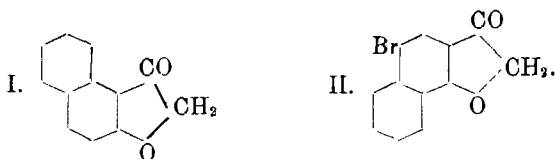
[Aus d. Chemischen Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 18. Januar 1921.)

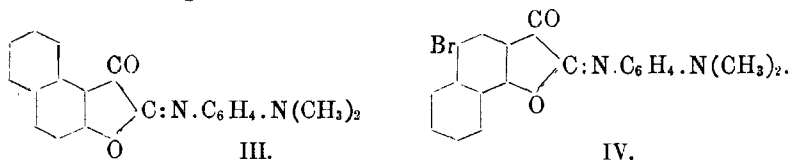
In der vorliegenden Mitteilung werden die Ergebnisse einer Arbeit gebracht, die der Gewinnung eines Oxindigos der Naphthalinreihe, des 4.5.4'.5'- und des 6.7.6'.7'-Dibenzo-oxindigos, galten.

Unter den vom Oxindigo durch Substitution im Benzolkern sich herleitenden Abkömmlingen hoffen wir solche zu finden, deren heterocyclischer Ring weniger leicht hydrolytisch aufgespalten wird, als es bei der Mutterverbindung geschieht¹⁾. Jene, so nehmen wir an, werden im Gegensatz zu diesen, sich unzersetzt verküpfen lassen²⁾.

Der Weg, den wir zur Gewinnung der oben genannten indigoiden Verbindungen der Naphthalinreihe einschlugen, lief parallel dem zur Synthese des Oxindigos benutzten. Wir gingen dabei vom 4.5-Benzo-cumaranon (I.) und — an Stelle des vorläufig noch schwer zugänglichen 6.7-Benzo-cumaranons — vom 5-Brom-6.7-benzo-cumaranon (II.) aus.

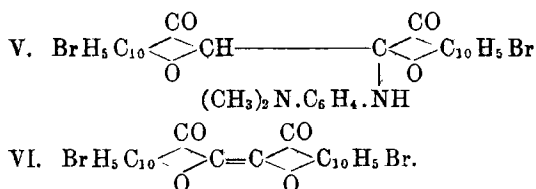


Nur im letzten Falle kamen wir schließlich ans Ziel, im ersten dagegen nicht, weil die Anlagerung des 4.5-Benzo-cumaranons an das Anil (III.) bisher unter keinen Bedingungen gelingen wollte; und über das Anlagerungsprodukt³⁾ führt der Weg zum 4.5.4'.5'-Dibenzo-oxindigo.



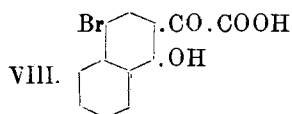
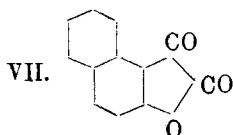
Auch Verbindung V., die durch Addition von 5-Brom-6.7-benzo-cumaranon an das Anil IV entsteht, und die mit Salzsäure den 5.5'-Dibrom-6.7.6'.7'-dibenzo-oxindigo (VI.) liefert, bildet sich, in auffälligem Gegensatz zu analogen Verbindungen der Benzolreihe, äußerst schwierig. Wir haben bisher nur ganz geringe Mengen von ihr in Händen gehabt.

¹⁾ B. 44, 124 [1911]; A. 405, 346 u. 373 [1914].²⁾ Vergl. hierzu Claasz, B. 49, 2079 [1916].³⁾ B. 44, 126 [1911].



Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß das aus dem Anil III. durch Spaltung mit starker Schwefelsäure sich bildende 4.5-Benzo-cumarandion-2.3 (VII.), in auffälligem Gegensatz zu dem Cumarandion-2.3¹⁾, ein außerordentlich beständiges Lacton ist, das von verd. Sodalösung nur langsam zur unbeständigen 1-[2-Oxy-naphthoyl]-ameisensäure aufgespalten wird, während jenes schon unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit in *o*-Oxy-benzoylameisensäure übergeht. Der Einfluß der »Seitenkette« auf die Festigkeit des heterocyclischen Ringes macht sich hier besonders stark geltend, und man darf darum hoffen, daß der 4.5.4'.5'-Dibenzo-oxindigo, dessen Synthese uns bisher nicht gelingen wollte, zu den Vertretern aus der Reihe des Oxindigos gehört, von denen wir annehmen, daß sie unzersetzt verküppbar sind.

Aus dem Anil IV. wird durch hydrolytische Spaltung die 2-[1-Oxy-4-brom-naphthoyl]-ameisensäure (VIII.) gewonnen, die keine Neigung zeigt, ein Lacton zu bilden. Es ist nicht anzunehmen, daß dieser große Unterschied gegenüber der 1-[2-Oxy-naphthoyl]-ameisensäure nur der Wirkung des Bromatoms zuzuschreiben ist.



Der besondere Einfluß, den die Anellierung eines Benzolkerns mit dem Cumaran. auf die Beständigkeit des Fünfringes²⁾ oder, was wohl dasselbe sagt, auf die Neigung zu seiner Bildung gerade dann ausübt, wenn sie in der 4.5-Stellung erfolgt, kommt auch in dem Folgenden deutlich zum Ausdruck: Wird das β -Naphthol-chloracetat (IX.) mit Aluminiumchlorid zur Umwandlung in das α -Chloraceto- β -naphthol (X.) erhitzt, dann führt die Reaktion über diese Verbindung hinaus gleich zum 4.5-Benzo-cumaranon-3 (I.), was gegen die Regel ist³⁾. Nur bei der Umlagerung des Chloracetats aus *symm.-m*-Xylenol hat v. Auwers⁴⁾ Ähnliches gefunden; es entsteht

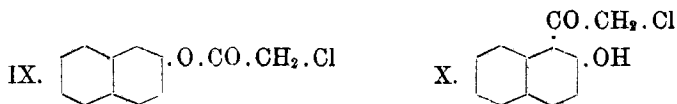
¹⁾ B. 45, 154 [1912].

²⁾ Vergl. hierzu v. Auwers und Auffenberg, B. 52, 93 [1919].

³⁾ B. 41, 4271 [1908].

⁴⁾ B. 49, 812 [1916].

unmittelbar das durch große Beständigkeit des heterocyclischen Seitenringes ausgezeichnete 4.6-Dimethyl-cumaranon-3.



In der Annahme, daß die Umlagerung des β -Naphthol-chloracetats (IX.) gerade so verläuft wie die des β -Naphthol-acetats¹⁾, daß sich also 1-Chloraceto-2-naphthol (X.) bildet, haben wir das in weiterer Reaktion entstehende Benzo-cumaranon als 4.5-Benzo-cumaranon-3 angesprochen.

Aus den beiden Benzo-cumaranonen I. und II. wurden in Anlehnung an frühere Arbeiten des einen von uns, noch eine Reihe indigoider und anderer Abkömmlinge gewonnen, die im Versuchsteil beschrieben sind. Besonders erwähnenswerte neue Beobachtungen wurden dabei nicht gemacht, nur die alten konnten bestätigt werden.

Versuche.

β -Naphthol-chloracetat (IX.).

144 g β -Naphthol werden mit 113 g Chlor-acetylchlorid versetzt und die Lösung zum gelinden Sieden erhitzt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufhört, was etwa 3 Stdn. in Anspruch nimmt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, den man mit wenig Eisessig durcharbeitet und dann scharf absaugt. Durch Umkrystallisieren aus ganz wenig Eisessig reinigt man das violett gefärbte Rohprodukt. Ausbeute 140 g.

Farblose Nadeln, die bei 96° schmelzen, sehr leicht löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer in Eisessig und Alkohol, mäßig in Benzin.

0.1237 g Sbst.: 0.0808 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. 16.08. Gef. 16.16.

4.5-Benzo-cumaranon-3 (I.).

22 g β -Naphthol-chloracetat werden in 90 ccm siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst und zur Lösung nach dem Erkalten 27 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben. Nach 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab und erhitzt weitere 4 Stdn. im Ölbad auf 120°.

Das Reaktionsprodukt bildet nach dem Erkalten eine feste, schwarze Masse, aus der man das Benzo-cumaranon durch Abtreiben mit Wasser-

¹⁾ Siehe die voranstehende Mitteilung.

dampf gewinnt. Die Ausbeute ist schlecht; im Durchschnitt erhielten wir nur 20% der zu erwartenden. Wir haben uns vergeblich bemüht, durch allerlei Änderungen der Versuchsbedingungen zu besseren Ergebnissen zu kommen. Der größere Teil des Reaktionsproduktes ist stets verharzt.

Das Cumaranon läßt sich gut aus Benzin umkrystallisieren und auch aus Alkohol und Eisessig, in denen es aber bei gewöhnlicher Temperatur schon ziemlich leicht löslich ist. In Äther und in Benzol löst es sich leicht. Farblose Nadeln, Schmp. 133°.

0.1298 g Subst.: 0.3720 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

C₁₂H₈O₂. Ber. C 78.23, H 4.38.

Gef. » 78.16, » 4.33.

In konz. Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe. Von verd. Natronlauge wird es nur langsam gelöst, rasch bei Gegenwart von Alkohol. Die Lösung ist bläulichrot gefärbt.

Beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat bildet sich das Acetat des 3-Oxy-4.5-benzo-cumarons; aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln, die bei 85° schmelzen.

2-[*p*-Nitro-benzal]-4.5-benzo-cumaranon-3.

Zu einer kochenden alkoholischen Lösung von 1.8 g 4.5-Benzo-cumaranon-3 und 1.5 g *p*-Nitro-benzaldehyd fügt man tropfenweise 1 ccm rauchende Salzsäure und kocht so lange, bis die Menge des sich ausscheidenden Reaktionsproduktes nicht mehr größer wird. Die Benzalverbindung krystallisiert aus Benzol in gelben Nadeln. Schmp. 270°. In Eisessig, Alkohol und Benzol ziemlich schwer löslich, leicht in Nitro-benzol.

0.1241 g Subst.: 4.8 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₉H₁₁O₄N. Ber. N 4.42. Gef. N 4.46.

Konz. Schwefelsäure löst die Verbindung mit roter Farbe. Gegen kochende Natronlauge ist sie beständig.

[4.5-Benzo-cumarandion-2.3]-2-[*p*-dimethylamino-anil] (III.).

Eine Lösung von 1.5 g *p*-Nitroso-*N*-dimetylanilin in 30 ccm Alkohol wird auf 0° abgekühlt, zunächst 1.5 ccm 2-n. Kalilauge hinzugefügt und dann unter Rühren und weiterer guter Kühlung tropfenweise eine Lösung von 1.84 g 4.5-Benzo-cumaranon-3 in 20 ccm Alkohol. Nach etwa 10 Min. hört man mit dem Kühlen auf und versetzt, sobald Zimmertemperatur erreicht ist, unter fortgesetztem Rühren innerhalb einer Viertelstunde mit 7 ccm Wasser. Das in feinen Krystallen ausgeschiedene Anil saugt man hierauf ab und wäscht es mit

Alkohol so lange nach, bis die Waschflüssigkeit hellrot abläuft. Ausbeute 2.5 g.

In Alkohol ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol. Aus Benzol umkrystallisiert, rote Nadelchen mit blauschwarzem Oberflächen-glanz. Schmp. 231°.

0.1026 g Sbst.: 8 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 8.88. Gef. N 8.97.

Bei Gegenwart von etwas Alkohol löst sich das Anil in verd. Natronlauge leicht auf. Aus dieser Lösung fällt es beim Ansäuern mit Essigsäure wieder aus. In viel Essigsäure ist es löslich.

Aus der rotbraunen Lösung in konz. Schwefelsäure wird das Anil durch Wasser nicht wieder unverändert zurückerhalten. Es fällt vielmehr ein gelber Körper, das 4.5-Benzo-cumarandion-2.3, aus.

Bei allen Versuchen, die angestellt wurden, um an das Anil Cumaranon anzulagern¹⁾, wurde es unverändert wieder erhalten.

4.5-Benzo-cumarandion-2.3 (VII.).

Man löst 1 Tl. des vorher beschriebenen Anils in 3 Tln. konz. Schwefelsäure und fügt dann Wasser hinzu. Aus der heißen Lösung scheiden sich feine, gelbe Nadeln aus, die abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert werden. Orangegelbe Nadeln, die bei 182° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht löslich, in Benzol mäßig, in Benzin schwer. Von kochendem Wasser wird es nur ganz wenig gelöst.

Von kalter, verd. Sodalösung wird das Lacton nur langsam aufgespalten, rasch beim Kochen. Aus der gelben Lösung wird durch Salzsäure das Lacton wieder abgeschieden.

0.1450 g Sbst.: 0.3874 g CO_2 , 0.0867 g H_2O .

$C_{12}H_6O_3$. Ber. C 72.71, H 3.05.

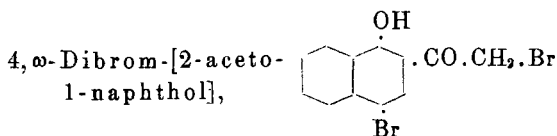
Gef. » 72.87, » 2.83.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Lacton leicht auf, die Lösung ist blutrot gefärbt, beim Erhitzen wird sie farblos. Schüttelt man die rote Lösung mit Rohbenzol, dann wird die Farbe wohl etwas stumpfer. Eine eigentliche Indophenin-Reaktion tritt aber nicht ein. Hierin gleicht das 4.5-Benzo-cumarandion-2.3 dem β -Naphthisatin²⁾.

Mit *o*-Phenylendiamin tritt das Diketon leicht in Reaktion.

¹⁾ B. 44, 126 [1911].

²⁾ J. Martinet, A. ch. [9] 11, 85 [1919]; C. 1919, III 569.



Zu einer Lösung von 18.6 g 2-Aceto-1-naphthol in 120 ccm Chloroform gibt man — zunächst tropfenweise, später rascher — eine Lösung von 32 g Brom in 60 ccm Chloroform. Nach etwa 10 Min. saugt man das ausgeschiedene, gelbe Reaktionsprodukt ab: Beim Abdunsten der Mutterlauge auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens erhält man noch einen weiteren Anteil, der etwas dunkler gefärbt ist. Man reinigt die Dibromverbindung durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Gelbe Nadeln oder glänzende, prismatische Krystalle. Schmilzt bei 147° unter Zersetzung. Läßt sich aus Eisessig und aus Benzol-Benzin bequem umkrystallisieren. In Alkohol ist sie ziemlich schwer löslich, ebenso in Benzin.

0.1326 g Sbst.: 0.1454 g AgBr.

$C_{12}H_8O_2Br_2$. Ber. Br 46.48 Gef. Br 46.66.

Von verd. Natronlauge wird die Dibromverbindung rasch verändert, namentlich beim Erwärmen oder bei Zusatz von etwas Alkohol. Das Reaktionsprodukt ist braunrot gefärbt; es ist nicht einheitlich und wurde bisher nicht näher untersucht. Aus der orange gefärbten Lösung in konz. Schwefelsäure fällt die Verbindung auf Wasserezusatz wieder unverändert aus.

5-Brom-6.7-benzo-cumaranon-3 (II.).

Dieses Cumaranon entsteht aus der vorher beschriebenen Verbindung, wenn man diese in alkoholischer Lösung mit Bromwasserstoff bindenden Mitteln, wie Natriumacetat, Soda oder Pottasche kocht. Dabei entstehen aber stets rot gefärbte Nebenprodukte, deren Bildung ausbleibt, wenn an Stelle der Salze *N*-Dimethyl-anilin verwendet wird.

34.4 g des 4, ω -Dibrom-[2-aceto-1-naphthols verteilt man in 150 ccm Alkohol, fügt 24.2 g ($\frac{2}{10}$ Mol.) *N*-Dimethyl-anilin hinzu und kocht, bis alles in Lösung gegangen ist, was 10—12 Min. dauert. Man macht dann schwach sauer und fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Ausbeute 26 g. Es wird aus Alkohol unter Tierkohlenzusatz umkrystallisiert. Gelblich gefärbte Nadeln oder lanzettenförmige Krystalle. Schmp. 158° . In Benzol sehr leicht löslich, leicht in Äther, weniger leicht in Eisessig. Alkohol und Benzin eignen sich zum Umkrystallisieren.

0.1195 g Sbst.: 0.2399 g CO_2 , 0.0311 g H_2O . — 0.1332 g Sbst.: 0.0952 g AgBr.

$C_{12}H_7O_2Br$. Ber. C 54.76, H 2.67, Br 30.39.

Gef. » 54.75, » 2.91, » 30.42.

Von verd. Alkalien wird die Verbindung nur langsam angegriffen, rascher, wenn man etwas Alkohol hinzufügt. Sie löst sich dann, und die Lösung wird allmählich rot.

Wie es alle Cumaranone tun, kondensiert sie sich leicht mit Aldehyden in der 2-Stellung zu Benzalverbindungen.

Kondensation mit *p*-Nitro-benzaldehyd: Zu einer kochenden Lösung von 0.5 g Brom-benzo-cumaranon und 0.4 g *p*-Nitro-benzaldehyd in 30 ccm Alkohol gibt man nach und nach 2 ccm rauchende Salzsäure. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stde. ist die Reaktion beendet, das Kondensationsprodukt fällt aus und wird zur Reinigung aus Xylol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp. 335°.

0.1231 g Sbst.: 0.0593 g AgBr.

$C_{19}H_{10}O_4NBr$. Ber. Br 20.18. Gef. Br 20.50.

Von wäßrigen Alkalien wird die Verbindung nicht angegriffen. In Berührung mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle tiefrot, die Lösung ist gelb.

Kondensation mit Terephthalaldehyd: Man verfährt wie vorher, nimmt aber als Lösungsmittel Eises-ig. Das Kondensationsprodukt ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus Nitro-benzol läßt es sich umkrystallisieren. Gelbe Nadeln, die bei 311° unter Zersetzung schmelzen.

0.0657 g Sbst.: 0.0392 g AgBr.

$C_{32}H_{16}O_4Br_2$. Ber. Br 25.62. Gef. Br 25.60.

Gegen wäßrige Alkalien beständig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot gefärbt.

[5-Brom-6.7-benzo-cumarandion-2.3]-
2-[*p*-dimethylamino-anil] (IV.).

Dieses Anil wird aus dem 5-Brom-6.7-benzo-cumaranon-3 und *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin in der gleichen Weise dargestellt wie das oben beschriebene, aus 4.5-Benzo-cumaranon-3 gewonnene.

Es läßt sich aus Benzol umkrystallisieren. Dunkelrote derbe Nadeln mit stahlblauem Oberflächenglanz. Schmilzt bei 251°. In Alkohol schwer löslich, ziemlich schwer in Benzol, etwas leichter in Toluol, woraus man es aber nicht unzersetzt umkrystallisieren kann. Eisessig löst es sehr leicht.

0.0920 g Sbst.: 0.0442 g AgBr. — 0.1882 g Sbst.: 11.8 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{20}H_{15}O_2N_2Br$. Ber. Br 20.23, N 7.09.

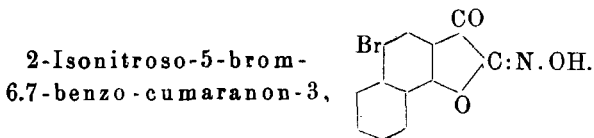
Gef. » 20.45, » 7.38.

Mit konz. Schwefelsäure erhält man eine rotbraune Lösung, aus der aber auf Wasserzusatz nicht mehr das Anil sondern die weiter unten beschriebene 2-[1-Oxy-4-brom-naphthoyl]-ameisensäure (VIII.) ausfällt.

Wir haben eine große Reihe von Versuchen angestellt, um an das Anil 5-Brom-6.7-benzo-cumaranon-3 anzulagern¹⁾. Einige Male ist es uns geglückt. Die Bedingungen, unter denen die Anlagerung erfolgt, haben wir aber nicht sicher ermitteln können; denn bei Wiederholung günstig verlaufener Versuche blieb der Erfolg in den meisten Fällen aus. Wir beschreiben eine Versuchsanordnung, bei der wir zweimal kleine Mengen des Anlagerungsproduktes erhielten.

0.5 g des Anils und 0.35 g Brom-benzo-cumaranon wurden mit 25 ccm Benzol 15 Stdn. auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erhitzt. Nach längerem Stehen hatten sich aus der Lösung in geringer Menge rotbraune Kryställchen abgeschieden, die stickstoffhaltig waren. Schmp. 246°. Mischschmelzpunkt mit dem Anil (251°) 230°. In den braunroten Kryställchen liegt ohne Zweifel das Anlagerungsprodukt von der Formel V. vor. Es verhält sich genau so, wie das entsprechende einfache Produkt aus der Reihe des Cumaranon. In verd. Natronlauge löst es sich leicht auf und wird aus dieser Lösung durch Essigsäure unverändert zur Abscheidung gebracht.

Verteilt man es in Eisessig und fügt einige Tropfen rauchende Salzsäure hinzu, dann löst es sich. Als bald scheidet sich aber aus der gelb gefärbten Lösung eine orangefarbene Verbindung aus, die nun gegen verd. Natronlauge ziemlich beständig ist. Sie ist stickstoff-frei; wird von konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe gelöst und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich, bis auf Nitro-benzol, aus dem sie in schönen orangefarbenen, goldglänzenden derben Nadelchen krystallisiert, die bis 350° noch nicht schmelzen und, vorsichtig erhitzt, sublimieren. Bildungsweise und Verhalten¹⁾ deuten mit Sicherheit darauf hin, daß der 5.5'-Dibrom-6.7,6'.7'-dibenzo-ox-indigo (VI.) vorliegt. Für eine analytische Untersuchung reichte die erhaltene Menge nicht aus.



Eine Lösung von 1 g 5-Brom-6.7-benzo-cumaranon-3 in 30 ccm Eisessig wird nach und nach mit 1 g Natriumnitrit versetzt. Nach etwa 5 Stdn. gibt man dieselbe Menge Nitrit nochmals zu und läßt über Nacht stehen. Man versetzt dann mit nicht zu wenig Wasser, filtriert und reinigt das Rohprodukt; in dem man es einmal

¹⁾ Fries und Haselbach, B. 44, 125 [1911].

aus verd. Alkohol unter Zugabe von Tierkohle und dann nochmals aus Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeute ist wechselnd, aber gut. Gelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 207° schmelzen. Schwer löslich in Benzol und in Benzin, mäßig leicht in Alkohol und in Eisessig. Scheidet sich aus übersättigten Lösungen nur langsam ab.

0.1365 g Sbst.: 0.2490 g CO_2 , 0.0244 g H_2O . — 0.1005 g Sbst.: 0.0651 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_3\text{NBr}$. Ber. C 49.32, H 2.07, Br 27.38.

Gef. » 49.75, » 2.00, » 27.56.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Oxim mit roter Farbe. Auf Wasserzusatz fällt es unverändert wieder aus. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure entsteht die im folgenden beschriebene Säure.

2-[1-Oxy-4-brom-naphthoyl]-ameisensäure (VIII.).

Die Säure wurde auf zwei Wegen gewonnen, einmal aus der vorher beschriebenen Isonitrosoverbindung und dann aus dem Anil IV.

1. 2 g der rohen, feinverteilten Isonitrosoverbindung schlemmt man in 30 ccm Eisessig auf, erhitzt zum Sieden, gibt 10 ccm rauchender Salzsäure zu und kocht weiter, bis alles in Lösung geht. Beim Eingießen in Wasser kommt die Säure in orangegelben Flocken zur Abscheidung. Durch Umlösen aus verd. Sodalauge befreit man die Säure von Beimengungen. Zur völligen Reinigung krystallisiert man sie aus Benzol um. Gelbe Nadeln, bei 168° unter Zersetzung schmelzend. Ausbeute 1.1 g. In Alkohol, Eisessig und in Äther leicht löslich, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

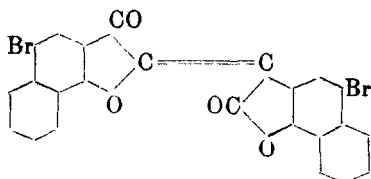
0.1218 g Sbst.: 0.2191 g CO_2 , 0.0279 g H_2O . 0.0785 g Sbst.: 0.0505 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$. Ber. C 48.80, H 2.39, Br 27.10.

Gef. » 49.06, » 2.56, » 27.38.

Die Säure gibt mit Thiophen-haltigem Benzol die Indophenin-Reaktion.

2. Das Anil IV. löst man in 5 Tl. konz. Schwefelsäure und gießt dann in 10 Tle. Wasser. Es fällt ein schmutzig braunes Öl aus, das aber bald fest wird. Man laugt mehrmals mit verd. Sodalösung aus, kocht die Lösung mit Tierkohle, filtriert und säuert an. Die sich ausscheidende Säure reinigt man, wie es oben angegeben ist. Ausbeute etwa 50% der Theorie.

2.3'-Bis-[5-brom-6.7-benzo-cumaran] indigo¹⁾,

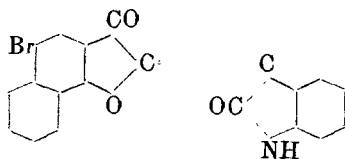
1 g der oben beschriebenen [Brom-oxy-naphthoyl]-ameisensäure und 0.9 g Brom-benzo-cumaranon löst man in 10 ccm Eisessig und gibt zur noch warmen Lösung unter Rühren 6 ccm konz. Schwefelsäure. Die Flüssigkeit nimmt eine dunkelbraune Farbe an. Nach dem Erkalten filtriert man das ausgeschiedene Reaktionsprodukt auf Glaswolle, wäscht öfters mit Eisessig nach und kocht dann mit Eisessig aus. Um ein reines Produkt zu erhalten, muß man mehrmals aus Nitrobenzol umkrystallisieren. Braunrote, derbe Nadeln, die zwischen 348—350° schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer, in Nitrobenzol mäßig löslich.

0.1240 g Sbst.: 0.2516 g CO₂, 0.0220 g H₂O. — 0.0838 g Sbst.: 0.0606 g AgBr.

C₂₄H₁₀O₄Br₂. Ber. C 55.18, H 1.92, Br 30.64
Gef. » 55.34, » 1.99, » 30.77.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot gefärbt, mit Wasser erhält man daraus die unveränderte Verbindung. Wäßrige Alkalien greifen nur langsam an. Bei Gegenwart von Alkohol tritt aber Lösung ein, und diese ist blau gefärbt. Nicht unzersetzt verküppbar.

2-[5-Brom-6.7-benzo-cumaran]-3'-indol-indigo,



Diese indigoide Verbindung wird aus Isatin und Brom-benzo-cumaranon gerade so gewonnen wie die vorige.

Das Reaktionsprodukt wird aus der Eisessig-Schwefelsäure-Lösung mit Wasser gefällt, zuerst mehrmals mit kaltem und dann mit wenig heißem Eisessig ausgezogen. Aus Nitrobenzol krystallisiert es in feinen roten Nadeln. Schmilzt bei 300° unter Zersetzung; bei 290° beginnendes Sintern. In den gewöhnl. Lösungsmitteln schwer löslich.

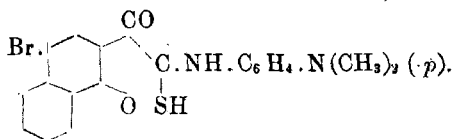
0.1090 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.0277 g H₂O. — 0.1921 g Sbst.: 0.0427 g AgBr.

C₂₀H₁₀O₃NBr. Ber. C 61.22, H 2.57, Br 20.39.
Gef. » 61.30, » 2.55, » 20.42.

¹⁾ B. 41, 4284 [1908].

Konz. Schwefelsäure löst mit weinroter Farbe, Natronlauge bei Gegenwart von Alkohol mit gelber. Wird aus der Hydrosulfidküpe nicht wieder zurückgebildet.

2-[-*p*-Dimethylamino-anilino]-2-mercapto-5-brom-6.7-benzo-cumaranon-3,



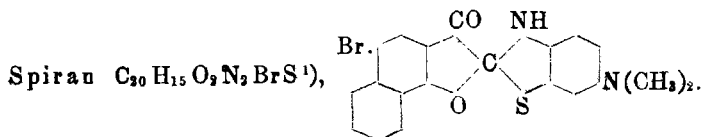
In eine 70—80° warme Lösung von 1 g des Anils IV. in 50 ccm Benzol leitet man 12 Stdn. trocknen Schwefelwasserstoff. Beim Erkalten und längeren Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt als orangefarbenes Pulver ab. Aus Benzol-Benzin krystallisiert es in roten Nadeln. Schmilzt bei 176° unter Zersetzung. Ausbeute 0.9 g. In Chloroform und in Äther leicht löslich, in Benzol, Alkohol und in Eisessig mäßig, in Benzin schwer.

0.1165 g Sbst.: 0.2389 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.0972 g Sbst.: 0.0427 g AgBr. — 0.0821 g Sbst.: 0.0415 g BaSO₄.

C₂₀H₁₇O₂N₂BrS. Ber. C 55.92, H 3.99, Br 18.62, S 7.47.

Gef. » 55.93, » 4.09, » 18.69, » 7.11.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot gefärbt. Alkalien lösen, namentlich bei Zusatz von etwas Alkohol, mit gelber Farbe.



1 g des vorher beschriebenen Mercaptans bringt man mit 20 Tln. Wasser, 5 Tln. Alkohol und 2 ccm 2-n. Kalilauge in Lösung. Unter Schütteln gibt man tropfenweise eine wäßrige Lösung von 0.8 g Ferricyankalium zu. Das Oxydationsprodukt scheidet sich in braunroten Flocken ab, die mit Alkohol ausgekocht und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Rote Nadeln, bei 260° unter Zersetzung schmelzend. In Alkohol, Benzol und in Eisessig sehr schwer löslich. Ausbeute 0.8 g.

0.0732 g Sbst.: 0.0323 g AgBr.

C₂₀H₁₅O₂N₂BrS. Ber. Br 18.72. Gef. Br 18.78.

In konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

¹⁾ Vergl. B. 47, 1640 [1914].