stand in Äther, schüttelt mit Sodalösung, verdampft abermals zur Trockne und krystallisiert das hinterbleibende Fulgid aus Eisessig. Hellorange Nadeln. Schmelzp. 201—202°.

I. 0,1500 g lieferten 0,3925 CO₂ und 0,0565 H₂O.

II. 0,1700 g „ 0,4440 CO₂.

	Ber. für	Gef.	
	C ₂₀ H ₁₄ O ₅	I	II
C	71,85	71,36	71,33
H	4,20	4,18	—

Das Fulgid ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol.

XII. α -Piperonyl- δ -naphthyl- δ -methylfulgid;

von Hans Stobbe und Alfred Lenzner.

Um den Einfluß zu studieren, den die Naphthylgruppe auf die Farbe der Fulgide ausüben würde, haben wir versucht, entsprechend substituierte Verbindungen dieser Reihe darzustellen. Es handelt sich also darum, zunächst Fulgensäuren zu bereiten durch Kondensation von Aldehyden oder Ketonen der Naphthalinreihe mit den Estern der Bernsteinsäure oder der Itaconsäuren. Da diese Reaktionen nun aber nur mit Natriumäthylat ausgeführt werden können, mußte man von vornherein auf die Verwendung der Naphthaldehyde wegen ihrer allzugroßen Unbeständigkeit gegen alkalische Mittel verzichten. Wir waren also auf die Ketone angewiesen und wählten unter diesen die beiden Naphthylmethylketone (α - und β -Keton) aus. Man konnte nun entweder aus den Ketonen und Bernsteinsäureester zunächst eine γ -Naphthyl- γ -methylitaconsäure

herstellen und diese dann in Form ihres Esters mit irgend einem aromatischen Aldehyde kondensieren; oder man konnte umgekehrt irgend einen der bekannten

Itaconsäureester mit den Naphthylmethylketonen vereinigen. Wir schlugen den ersten Weg ein und haben den zuerst synthetisch dargestellten Naphthylmethylitaconsäureester mit Piperonal kondensiert. Die hierbei entstehende Fulgensäure wurde anhydriert und lieferte dabei das α -Piperonyl- δ -naphthyl- δ -methylfulgid.

Dieses ist das vollkommene Analogon der beiden in voriger Abhandlung beschriebenen α -Piperonyl- δ -phenyl- δ -methylfulgide. Während aber die stereoisomeren Phenylverbindungen grünlichgelbe bzw. hellorange Kristalle bilden, ist die feste Naphthylverbindung dunkelorange von der Nuance des Phenanthrenchinons. Auch in ihren Lösungen äußert sich die Farbdifferenz; das Absorptionsband der Chloroformlösung des Naphthylfulgides reicht viel weiter in den Bereich des sichtbaren Spektrums hinein, als die der gleich konzentrierten Lösungen der beiden anderen helleren Fulgide.

Hierdurch ist nachgewiesen, daß ebenso wie in anderen Farbstoffreihen, auch bei den Fulgiden der Ersatz eines Phenyls durch ein Naphthyl starke Farbvertiefung hervorruft. Wir haben uns vorläufig begnügt, diese Gesetzmäßigkeit für diesen einzigen Fall experimentell zu erweisen, da die Bereitung der naphthylsubstituierten Fulgide doch immerhin mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Experimentelles.

Darstellung der beiden Naphthylmethylketone.

Pampel und Schmidt¹⁾, Roux²⁾, Claus und Feist³⁾, Müller und v. Pechmann⁴⁾, Claus und Ter-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2898 (1886).

²⁾ Ann. de Chim. et Phys [6], **12**, 334 (1887).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 3180 (1886).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2561 (1889).

steegen¹⁾, Perier²⁾, Rousset³⁾ haben Verfahren mitgeteilt, nach denen man die Naphthylmethylketone aus Naphthalin, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid gewinnen kann. Heinrich Raeder⁴⁾ konnte die bei diesen Verfahren erzielten Ausbeuten wesentlich erhöhen, indem er die von Boeseken⁵⁾ ganz allgemein für die Darstellung fettaromatischer Ketone gegebene Vorschrift auf die Bereitung der Naphthylmethylketone übertrug. Wir befolgten daher im wesentlichen die Raederschen Angaben und verfahren folgendermaßen:

38 g Acetylchlorid (1 Mol.), in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden unter Kühlung auf 67 g Aluminiumchlorid (2 Mol.) gegossen und dann, nach erfolgter Bildung des Additionsproduktes 64 g Naphthalin (2 Mol.) bei einer Temperatur von höchstens 15° hinzugefügt. Nach beendigter Reaktion werden die Ketone durch Wasser abgeschieden, getrocknet und destilliert. Bei 218° gehen große Mengen unveränderten Naphthalins über, von 280° bis 310° zur Hauptsache die Ketone. Sie werden nochmals unter vermindertem Druck von 72 mm destilliert und sieden dann bei 208—212°. Zur Trennung der beiden Isomeren bewährte sich das Roussetsche Verfahren. Man versetzt die alkoholische Lösung des öligen Ketongemisches mit der berechneten Menge Pikrinsäure, filtriert das sich abscheidende Pikrat des α -Ketons ab und trennt die im Filtrate gemengten Pikrate durch fraktionierte Krystallisation. Das schwerer lösliche α -Pikrat schmilzt bei 116°, daß β -Pikrat bei 85°. Durch Zersetzung der Pikrate mit Sodalösung erhält man die Naphthylmethylketone, die zur letzten Reinigung nochmals im Vakuum destilliert werden. Das α -Naphthylmethylketon siedet bei 296—298°, das β -Naphthylmethylketon schmilzt bei 51,5° (aus Ligroin). Die Gesamt-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. **42**, 517 (1890).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 815 (1900).

³⁾ Bull. de la Soc. chim. [3], **15**, 59 (1896).

⁴⁾ Diss. Leipzig **1902**, S. 15.

⁵⁾ Rec. trav. chim. **20**, 102 (1901).

ausbeute an beiden Ketonen beträgt etwa 30 Proz., berechnet auf Acetylchlorid.

Kondensation des α -Naphthylmethylketons mit Bernsteinsäureester. — Gewinnung der γ -(α -Naphthyl)- γ -methylitaconestersäure,

Eine Lösung von 10 g α -Naphthylmethylketon in 10,2 g Bernsteinsäureester wird auf 7,15 g, in Äther suspendiertes und im Eis-Kochsalzgemisch gekühltes Natriumäthylat gegeben. Nach Verlauf von 3 Tagen setzt man zur Reaktionsmasse, in der sich ein braunes Salz gebildet hat, Wasser hinzu und trennt die hierdurch entstehenden Flüssigkeitsschichten. Die obere ätherische Lösung enthält unverändertes Keton. Die untere, wiederholt mit Äther extrahierte, wäßrigalkalische Flüssigkeit läßt beim Ansäuern ein anfangs öliges, später erstarrendes Produkt niederfallen, das durch Umkrystallisieren aus Benzol in zwei Anteile zerlegt wird. Der schwerer lösliche, geringere Anteil besteht aus gelblichen Schuppen, Schmelzp. 159° (aus Chloroform). Der leichter lösliche Anteil, das Hauptprodukt der Reaktion, ist die Estersäure, die aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert wird. Farblose Schüppchen. Schmelzp. 132°.

I. 0,1539 g gaben 0,4065 CO₂ und 0,0858 H₂O.

II. 0,1548 g „ 0,4112 CO₂ „ 0,0853 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₈ H ₁₈ O ₄	I	II
C	72,48	72,06	72,44
H	6,04	6,17	6,14

γ -(α -Naphthyl)- γ -methylitaconsäure.

Die durch Verseifung der Estersäure erhaltene Dicarbonsäure krystallisiert aus Wasser in weißen Schuppen, die bei 168° unter Zersetzung schmelzen.

0,1125 g gaben 0,2954 CO₂ und 0,0583 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₄ O ₄	Gef.
C	71,11	71,61
H	5,19	5,78

Kondensation des β -Naphthylmethylketons mit Bernsteinsäureester. — Gewinnung der γ -(β -Naphthyl)- γ -methylitaconestersäure,

Das Darstellungsverfahren ist genau das gleiche wie für die eben beschriebene α -Naphthylverbindung. Die aus den Natriumsalzen abgeschiedene Estersäure wird aus ihrer Benzollösung durch Petroläther gefällt. Weiße Krystalle, Schmelzp. 103—104° (aus hochsiedendem Petroläther unter Zusatz von Tierkohle).

I. 0,1541 g gaben 0,4078 CO₂ und 0,0860 H₂O.

II. 0,1521 g „ 0,4030 CO₂ „ 0,0855 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₈ O ₄	Gef.	
		I	II
C	72,48	72,16	72,26
H	6,04	6,16	6,24

Silbersalz der Estersäure. Weißer flockiger Niederschlag, in Wasser wenig löslich; färbt sich am Lichte rotbraun.

0,1960 g gaben 0,0519 Ag.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₇ O ₄ Ag	Gef.
Ag	26,87	26,48

γ -(β -Naphthyl)- γ -methylitaconsäure.

Darstellung durch Verseifung der Estersäure mit Barythydrat. Sie wird aus Wasser, dem man etwa 5 Proz. Alkohol zusetzt, umkrystallisiert. Weiß. Schmelzp. 165° unter Zersetzung.

0,1374 g gaben 0,3600 CO₂ und 0,0695 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₄ O ₄	Gef.
C	71,11	71,46
H	5,19	5,60

Diäthylester. Aus dem Silbersalz der Estersäure und Jodäthyl in ätherischer Lösung. Zähflüssiges Öl. Siedep. 280—282° bei 64 mm Druck.

0,1585 g gaben 0,4273 CO₂ und 0,0993 H₂O.

	Ber. für C ₂₀ H ₂₂ O ₄	Gef.
C	73,62	73,52
H	6,75	6,92

α-Piperonyl-δ-(β-Naphthyl)-δ-methylfulgid,

Darstellung. Eine Mischung von Piperonal (1 Mol.) und *γ*-(β-Naphthyl)-*γ*-methylitaconsäureester wird zu Natriumäthylat (2 Mol.), das in Äther suspendiert und durch Eis-Kochsalz gekühlt ist, gegeben. Nach zweitägiger Kühlung und mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur scheidet sich ein breiartiges Salz aus, das in Wasser gelöst wird und beim Ansäuern die rohe Fulgensäure liefert. Diese schwer lösliche Säure wird direkt, ohne vorherige Reinigung, durch Übergießen mit kaltem Acetylchlorid in das Fulgid verwandelt, welches beim Eindunsten der Lösung als zähe, braune Masse hinterbleibt und zuerst aus einem Petrolätherbenzolgemisch, dann aus Eisessig umkrystallisiert wird. Dunkelorange Körnchen. Schmelzp. 171°.

I. 0,1275 g gaben 0,3481 CO₂ und 0,0507 H₂O.

II. 0,1226 g „ 0,3355 CO₂ „ 0,0474 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₂₄ H ₁₆ O ₅	I	II
C	75,00	74,51	74,63
H	4,17	4,39	4,48

Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Eisessig und Essigester. Die ⁿ/₃₂-Chloroformlösung hat den Farbenton einer 0,35 prozentigen Chromsäurelösung; sie ist also von wesentlich

tieferer Farbe als die $\frac{1}{32}$ -Chloroformlösung des α -Piperonyl- δ -phenyl- δ -methylfulgides, die gleichfarbig ist mit einer $\frac{1}{256}$ prozentigen alkoholischen Pikrinsäurelösung.

XIII. Triarylfulgensäuren und ihre Fulgide. — Färbeversuche;

von Hans Stobbe.

Triarylfulgensäuren werden auf einfache Weise dargestellt durch Kondensation eines Aldehydes und des Diphenylitaconsäureesters unter Mitwirkung von Natriumäthylat.

Alle diese Synthesen, für die bisher der Benzaldehyd, p-Tolylaldehyd, Cuminol, p-Chlorbenzaldehyd, die drei Nitrobenzaldehyde, Salicylaldehydmethyläther, Anisaldehyd, Veratrylaldehyd und Piperonal¹⁾ verwandt wurden, verliefen einheitlich, d. h. unter Bildung von je einer einzigen Fulgensäure. Die Ausbeuten betrugen 80 Proz. und darüber.

Die Triarylfulgensäuren sind gelb bis orange, ihre Salze und Ester hellfarbig oder farblos. Sie zerfallen bei der Oxydation glatt in Oxalsäure, Benzophenon und den zu ihrer Synthese dienenden Aldehyd. Bei der Reduktion werden farblose Triarylbutandicarbonsäuren

gebildet. Durch Acetylchlorid werden die Triarylfulgensäuren glatt, ohne Bildung irgend welcher Nebenprodukte anhydriert. Die dabei entstehenden Fulgide sind durch-

¹⁾ Über die aus Furfurol und Diphenylitaconsäureester entstehende α -Furyl- δ , δ -diphenylfulgensäure vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 38, 4078 (1905).