269. W. Roser: Synthese von Indonaphtenderivaten.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. April.)

Durch Einwirkung Wasser entziehender Mittel erwartete ich aus Dibromzimmtsäure im Sinne folgender Gleichung:

ein Keton entstehen zu sehen, welches dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen, von Zincke und Frölich aus dem Dichlor- β -Naphtochinon erhaltenen Phenylendichloracetylenketon oder Dichlorketoindonaphten:

vollkommen entsprechen musste.

Die interessante Mittheilung Gräbe's ²⁾, betreffend die Bildung des Diphenylenketon aus Diphenylcarbonsäure

liess über die Möglichkeit jener Synthese und über die zu wählende Art ihrer Ausführung keinen Zweifel, da die in den beiden Gleichungen ausgedrückten Reactionen offenbar ganz gleichartig sind.

Durch Erwärmen der bisher noch nicht beschriebenen Dibromzimmtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBrCBrCOOH}$ (Schmp. 100°) mit concentrirter Schwefelsäure, Fällen der entstehenden braunen Lösung mit Wasser und Krystallisation des Reactionsprodukts aus Alkohol erhält man in der That das Phenylendibromacetylenketon oder Dibromketoindonaphten $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CBr}=\text{CBr}-\text{CO}-)$, in orangegelben Nadeln vom Schmelzpunkt 123° .

Dies Keton gleicht in allen seinen Eigenschaften dem von Zincke und Frölich beschriebenen Phenylendichloracetylenketon. Mit Hydroxylamin liefert es ein Oxim, $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CBr}=\text{CBr}-\text{CNOH}-)$, in gelben, bei 195° schmelzenden Nadeln, und mit Anilin ein Anilid, $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CBr}=\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)-\text{CO}-)$ (?), in hellrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 170° ; dieses ist in Alkali löslich und wird durch

¹⁾ Diese Berichte XVII, 122.

²⁾ Diese Berichte XX, 845.

Säuren unverändert gefällt, durch Säuren wird es beim Kochen zerlegt unter Abspaltung von Anilin und geht in einen weissen Körper über.

Auch die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung zeigt das Dibromketoindonaphten, wie es seine Constitution verlangt; es vereinigt sich mit Brom zu einer in schönen Prismen krystallisirenden, bei 124° schmelzenden Verbindung, welche als Phenylendibromacetylenketondibromid oder Tetrabromketohydrindonaphten zu bezeichnen ist.

Mit Hydroxylamin setzt sich das Tetrabromketohydrindonaphten um unter Bildung eines gelben, bei 210° schmelzenden bromhaltigen Oxims, es entsteht neben demselben eine weisse Verbindung, in welcher wahrscheinlich das Triisonitrosohydrindonaphten vorliegt.

Kocht man das Tetrabromketohydrindonaphten mit Alkohol, so giebt es Brom ab und es wird Dibromketoindonaphten zurückgebildet.

Ausführliche Angaben über die erwähnten Verbindungen und ihre weitere Untersuchung, sowie über analoge synthetische Versuche, deren Gelingen ich ausser bei vielen Derivaten der Zimmtsäure²⁾ und Hydrozimmtsäure, — auch bei den von der letzteren sich ableitenden Ketonsäuren oder Derivaten derselben — ebenso bei der α -Naphtoylameisensäure und α -Naphtylacrylsäure vermuthete, behalte ich einer späteren Abhandlung vor.

270. R. Nietzki und A. L. Guiterman: Zur Kenntniss der Naphtolcarbonsäuren.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 17 Jahren haben fast gleichzeitig Eller³⁾ und Schäffer⁴⁾ die beiden isomeren Naphtole die nach dem Kolbe'schen Salicylsäureverfahren in die entsprechenden Carbonsäuren (Oxynaphtoësäuren) umgewandelt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 122.

²⁾ Aus der β -Bromzimmtsäure konnte schon ein ketonartiger Körper erhalten werden, neben einem zweiten Product, welches auch untersucht werden soll (vergl. Leuckart, diese Berichte XV, 16).

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 277.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 291.