

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}O_7$.

Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 56.86, » 4.90.

Schmelzpunkt 83° , leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid nicht.

Triacetyl-gallacetophenonbromid.

Die Bromirung der Acetylverbindung verläuft auf Zusatz der berechneten Menge Brom schnell und liefert ein einheitliches Product in guter Ausbeute.

Der zunächst ölige Verdampfungsrückstand wird beim Verreiben mit etwas Alkohol fest und lässt sich aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}O_7Br$.

Procente: Br 21.39.

Gef. » » 21.22.

Schmelzpunkt 103° .

Die Substanz giebt bei der Condensation mit aromatischen Aldehyden und Alkalien dieselben Verbindungen, wie Gallacetophenonchlorid und enthält daher das Brom in der Seitenkette.

Wien, Technolog. Gewerbe-Museum.

258. G. Ullmann: Ueber Naphtoketocumaran und seine Condensationsproducte.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

In einer vor Kurzem veröffentlichten Mittheilung wies P. Friedlaender darauf hin, dass das bei Einwirkung von Eisessig und Chlorzink auf α -Naphtol entstehende Acetonaphtol $C_{10}H_6$ $\left\langle \begin{array}{l} OH \\ COCH_3 \end{array} \right\rangle$,

nicht wie bisher angenommen als Para- sondern wahrscheinlich als Ortho-Derivat des α -Naphtols aufzufassen sei. Bei einer solchen Stellung durfte man erwarten, dass ein in der Seitenkette bromirtes Bromacetonaphtol $C_{10}H_6$ $\left\langle \begin{array}{l} OH \\ COCH_2Br \end{array} \right\rangle$ beim Behandeln mit schwachen Alkalien unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Ketocumaran der Naphtalinreihe, $C_{10}H_6$ $\left\langle \begin{array}{l} O \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$, übergehen würde, aus dem sich dann durch Vereinigung mit Aldehyden Naphto-Flavonderivate darstellen liessen. Die hier mitgetheilte Untersuchung, die ich auf Veranlassung von Prof. Friedlaender unternahm, bringt die Bestätigung dieser Annahme und damit einen positiven Beweis für die Constitution des Acetonaphtols.

2. Acetoacetyl-1-naphtol, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{O.COCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{matrix}$.

Durch den Eintritt der Acetogruppe in die Orthostellung zum Hydroxyl wird letzteres geschützt; wie schon früher bemerkt, kann dasselbe nur schwer vollständig alkylirt werden und dasselbe gilt von der Acetylirung. Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid sind beim Kochen ohne Einwirkung, bei energischerem Acetyliren treten dagegen leicht weitergehende Condensationen auf unter Bildung cumarinartiger nicht näher untersuchter Producte. Ein brauchbares Resultat erhielt ich nach folgender Vorschrift.

1 Th. Acetonaphtol wird mit $3 - 3\frac{1}{2}$ Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 Th. wasserfreiem Natriumacetat unter Rückfluss so lange gekocht, bis eine Probe in Alkohol mit Eisenchlorid versetzt nicht mehr die grüne Färbung des Ausgangsproducts zeigt, was nach ca. 2 Stunden der Fall ist. (Bei längerem Kochen entstehen mindestens zwei Verbindungen von höherem Schmelzpunkt.) Die Acetylverbindung wird dann in üblicher Weise isolirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie bildet lange, schwach bräunliche Nadeln vom Schmp. 103.5° , löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, färbt sich nicht mit Eisenchlorid und wird von Alkalien leicht verseift.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{O.COCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{matrix}$.

Procente: C 73.68, H 5.26.

Gef. » » 73.15, » 5.23.

Dasselbe Product erhält man in wesentlich schlechterer Ausbeute auch beim Erhitzen von Acetonaphtol mit Essigsäureanhydrid auf 160° .

Benzoylacetonaftol erhielt ich durch Kochen von Acetonaphtol mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung, Zersetzen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin. Lange bräunliche Nadeln vom Schmp. 96.5° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{O.COC}_6\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \end{matrix}$.

Procente: C 78.62, H 4.82.

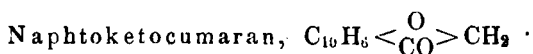
Gef. » » 78.68, » 4.42.

Bromirung des Acetoacetylnaphtols.

Die Einführung eines Bromatoms in die Seitenkette, die bei der nicht acetylirten Verbindung gar nicht gelang, ist auch beim Acetyl-derivat mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da stets gleichzeitig Substitutionen im Naphtalinkern eintreten und das Endresultat überdies durch die Wahl des Lösungsmittels sehr stark beeinflusst wird. Führt man die rasch und glatt verlaufende Bromirung in Eisessig oder Benzol aus, so entsteht auffallender Weise auch bei Anwendung nur eines Moleküls Brom wesentlich ein Dibromderivat,

welches, wie aus den weiter unten beschriebenen Condensationen hervorgeht, ein Atom Brom in der Seitenkette, eines im Naphthalinkern enthält. Das Reactionsproduct ist aber in beiden Fällen nicht das gleiche. Aus Eisessig erhielt ich gelbliche Nadelchen, die in Benzol und Essigester ziemlich leicht, in Alkohol und Ligröin sehr schwer löslich sind und aus Benzol und Ligröin in gelben Nadeln vom Schmp. 136.5° krystallisiren. Beim Bromiren in trockenem Benzol bei ca. 50° resultirten dagegen farblose Nadeln vom Schmp. 124°, die sich in Alkohol etwas leichter lösen. Beide Verbindungen werden von Natronlauge unter Zersetzung mit rother Farbe gelöst und geben mit Aldehyden identische Condensationsproducte, die noch 1 Atom Brom enthalten. Aus der Brombestimmung scheint mir hervorzugehen, dass hier ein Dibromacetonaphtol und das entsprechende Dibromacetoacetylnaphtol vorliegt, dass also beim Bromiren in Eisessig die in demselben z. Th. gelöst bleibende Bromwasserstoffsäure verseifend auf die Acetylgruppe eingewirkt hat (gef. Br 46.15 resp. 41.27 ber. für $C_{10}H_5Br \begin{smallmatrix} OH \\ COCH_2Br \end{smallmatrix}$ 46.51, für $C_{10}H_5Br \begin{smallmatrix} O \cdot COCH_3 \\ COCH_2Br \end{smallmatrix}$ 41.45.) Ich erhielt beide Verbindungen auch bei Einwirkung von 1, 1½ und 2 Mol. Brom.

Vorzugsweise Monobromirung findet dagegen statt, wenn man 1 Mol. Brom auf Acetonaphtol in trockenem Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff einwirken lässt. Die Reaction verläuft jedoch hier wieder nicht einheitlich, und es ist sehr schwer, die entstehenden Bromproducte, die, wie es scheint, überdies sehr leicht verseift werden, durch Umkrystallisiren völlig rein zu erhalten. So erhielt ich aus Schwefelkohlenstoff nach sofortiger Entfernung des Bromwasserstoffs durch Kreide und Extrahiren der Verdampfungsrückstands mit Petroläther aus letzterem weisse Blättchen, die zwischen 77 und 87° schmolzen und nach Analyse und Reactionen im Wesentlichen aus Bromacetoacetylnaphtol bestehen, aber durch Umkrystallisiren nicht weiter zu reinigen waren. Beim Bromiren in Tetrachlorkohlenstoff schieden sich zunächst farblose Nadeln vom Schmp. 124.5° aus, deren Brombestimmung auf die Formel $C_{10}H_5 \begin{smallmatrix} OH \\ COCH_2Br \end{smallmatrix}$ schliessen lässt (ber. Br 30.18, gef. 30.10), während in der Mutterlauge andere Verbindungen zurückbleiben.



Die Darstellung dieser Verbindung stösst wegen ihrer Alkaliempfindlichkeit auf beträchtliche Schwierigkeiten. Nach verschiedenen Versuchen fand ich es am zweckmässigsten, das leicht lösliche Bromirungsproduct in Schwefelkohlenstofflösung, aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Wasser in feiner Vertheilung auszufällen,

mit einem Molekül Soda ganz kurz zu erwärmen und das auf Zusatz von Salzsäure ausfallende Cumarin mit Wasser bei Anwesenheit von Thierkohle wiederholt auszukochen. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet es sich in zarten krystallinischen Schuppen ab, welche sich leicht in Aether, schwerer in Alkohol lösen, und bei 91 bis 92° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8O_2$.

Procente: C 78.26, H 4.34.

Gef. » » 77.74, » 5.00.

Die Verbindung ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und ertheilt denselben einen charakteristischen, an Amidoacetophenon erinnernden Geruch. Mit Fehling'scher Lösung entsteht beim Erwärmen eine intensiv fuchsinrothe Flüssigkeit, aus welcher sich violettrothe Flocken abscheiden. Die gleiche Reaction zeigt die in Alkohol gelöste Substanz mit Natronlauge auf vorsichtigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd.

Naphtoflavonderivate.

Wie zu erwarten, vereinigt sich sowohl das Naphtocumarin, wie das Monobromacetonaphton mit aromatischen Aldehyden zu Condensationsproducten, die vermuthlich als Naphtoflavonderivate aufzufassen sind. Von derartigen Verbindungen stellte ich folgende dar: 1. Condensation mit Protocatechualdehyd. Naphtoketocumarin wird mit dem halben Gewicht Protocatechualdehyd in alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit intensiv roth färbt, auf Wasserzusatz scheiden sich gelbe Flocken des Condensationsproductes aus, zu dessen Reinigung ich die Eigenschaften seines Natriumsalzes, aus wässrigen Lösungen durch concentrirte Natronlauge ausgefällt zu werden, benutzte. Aus dem mit Natronlauge gewaschenen Salz, das sich im Wasser mit violetter Farbe löst, scheiden Säuren das Flavonderivat als gelben krystallinischen Niederschlag aus, der durch Lösen in Aether und Fällen durch Ligroin umkrystallisirt werden kann.

Analyse: Ber. Procente: C 75.00, H 3.94.

Gef. » » 74.61, » 3.46.

Die Verbindung sintert bei 225–230° zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Kräftiger Beizenfarbstoff, der auf Thonerde orange, auf Eisen dunkelbraun, auf Chrom röthlich braun anfärbt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orange-gelb.

Der Methylenäther dieser Verbindung entsteht in analoger Weise bei Einwirkung von Piperonal auf Naphtoketocumarin, oder auf Bromacetonaphton bei Gegenwart von Soda. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas leichter in Eisessig und Amylalkohol, aus dem die Verbindung in gelben Nadeln erhalten wurde.

Analyse: Ber. Procente: C 75.95, H 3.79.
 Gef. „ „ 75.67, „ 4.05.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist kirschroth und wird beim Verdünnen gelb. Ein Monobromderivat dieser Verbindung erhielt ich aus dem oben beschriebenen Dibromacetonaphtol oder dessen Acetylverbindung in folgender Weise: Ein Theil des Bromproductes wird mit dem halben Gewichte Piperonal und etwas Alkohol verrieben und hierauf verdünnte Natronlauge zugesetzt, bis in der Kälte eine klare gelbe Lösung eintritt. Beim Erwärmen erstarrt dieselbe zu einem Krystallbrei des Condensationsproductes, das sich aus viel heissem Amylalkohol unkrystallisiren lässt. Gelbe Nadeln, sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe. (Ber. Br 20.27 pCt., Gef. 20.14 pCt.)

Chloracetylnaphtol, $C_{10}H_7 \cdot OCOCH_2Cl$.

Angesichts der Schwierigkeiten der Reindarstellung des in der Seitenkette bromirten Acetonaphtols, liegt es nahe zu versuchen, ob sich dieselbe Verbindung nicht auch durch Einwirkung von Chloressigsäure oder Bromessigsäure auf α -Naphtol bei Gegenwart von Chlorzink würde darstellen lassen. Zahlreiche Versuche in dieser Richtung ergaben indessen ein negatives Resultat, und auch die Anwendung von Phosphoroxchlorid, die von Nencki bei Chloressigsäure und Pyrogallol empfohlen wurde, führt hier nur zur Chloracetylverbindung. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in langen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 48° und wird durch Säuren und Alkalien leicht zu Naphtol verseift (Berechn. Cl 16.09 pCt., Gef. 15.82 pCt.). Versuche, sie durch Condensationsmittel in Naphtoketocumaran überzuführen, ergaben kein positives Resultat.

Wien, Technolisches Gewerbemuseum.

259. W. Dieckmann: Ueber das 1-2-Diketopentamethylen (Cyclopentandion 1-2).

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Vor etwa 3 Jahren¹⁾ habe ich kurz mitgetheilt, dass ich durch Condensation von Oxalester und Glutarsäureester zum 1-2-Diketopentamethylencarbonsäureester gelangt bin. Inzwischen war ich durch äussere Verhältnisse an der Weiterführung der damals begonnenen Arbeit verhindert, deren Wiederaufnahme ich durch eine kurze Mittheilung der bisher erhaltenen Resultate ankündigen möchte.

¹⁾ Diese Berichte 27, 955.