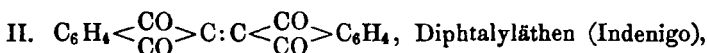
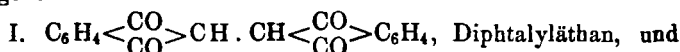


198. S. Gabriel und Ernst Leupold: Umwandlungen des Aethindiphtalids. I.

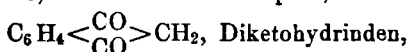
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. April von Hrn. S. Gabriel.)

Vor etwa Jahresfrist hat Victor Kaufmann<sup>1)</sup> zwei Verbindungen:

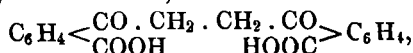


beschrieben, die er, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von

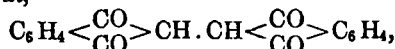


beobachtet hat.

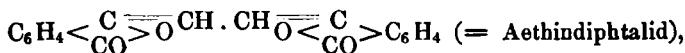
Die Constitutionsformel I war nun von S. Gabriel und A. Michael<sup>2)</sup> ursprünglich dem aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure erhaltlichen gelben Condensationsproduct, Aethindiphtalyl, zugeschrieben worden, bis S. Gabriel's<sup>3)</sup> Beobachtungen an Phtalyl-essigsäure und Benzalphtalid, sowie die von W. Roser<sup>4)</sup> aufgefundenene Rückbildung des Aethindiphtalyls durch Wasserentziehung aus Aethylendibenzoyldicarbonensäure,



erkennen liessen, dass im Aethindiphtalyl nicht ein Keton-(Diketohydrinden-)Derivat,



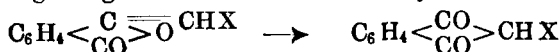
sondern ein ungesättigtes Lacton:



vorliege.

Nachdem mehrere Jahre später S. Gabriel und A. Neumann<sup>5)</sup> im Natriummethylat ein Mittel aufgefunden hatten,

ungesättigte Lactone in Diketohydrindenderivate



umzulagern, liess F. Nathanson<sup>6)</sup> dasselbe Agens auf Aethindiphtalid

<sup>1)</sup> V. Kaufmann, diese Berichte 80, 382.

<sup>2)</sup> S. Gabriel und A. Michael, diese Berichte 10, 1559, 2207; 11, 1682.

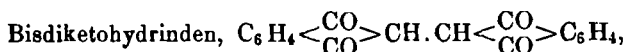
<sup>3)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 17, 2521 (s. a. 19, 837 Note).

<sup>4)</sup> W. Roser, diese Berichte 17, 2619.

<sup>5)</sup> S. Gabriel und A. Neumann, diese Berichte 26, 951.

<sup>6)</sup> F. Nathanson, diese Berichte 26, 2582.

wirken und erhielt dabei thatsächlich eine mit dem Ausgangsmaterial isomere, aber von ihm durchaus verschiedene Substanz, die er im Hinblick auf ihre Bildungsweise als



auffasste.

Somit wird letzterem dieselbe Constitution zugeschrieben, die V. Kaufmann seinem Diphtalyläthan ertheilt; beide Körper sind aber durchaus von einander verschieden: Diphtalyläthan wird als gelbes amorphes Pulver beschrieben, das aus seiner Lösung in Eisessig in mikroskopischen Nadelchen ausfällt; Bisdiketohydrinden stellt dagegen violetschwarze, lange Nadeln dar; folglich kann nur einem von beiden Körpern die in Rede stehende Constitutionsformel I zukommen.

Wir haben deshalb die Untersuchung des Nathanson'schen Bisdiketohydrindens wieder aufgenommen, um zu prüfen, ob die ihm bislang lediglich auf Grund seiner Entstehungsweise zugeschriebene Constitutionsformel auch durch seine Umsetzungen gestützt wird.

Im Hinblick auf die im Nachstehenden beschriebenen Versuche glauben wir die Formel I für das Bisdiketohydrinden beibehalten zu sollen und möchten es vorläufig Hrn. V. Kaufmann überlassen, das Diphtalyläthan aufzuklären<sup>1)</sup>.

Bei der Wiederdarstellung des Bisdiketohydrindens, die weiter unten genauer beschrieben wird, haben wir das bereits von Nathanson erwähnte ziegelrothe Nebenproduct in grösseren Mengen gewonnen: dasselbe hat sich identisch mit dem von W. Roser<sup>2)</sup> entdeckten Isoäthindiphtalid,  $C_{18}H_{10}O_4$ , erwiesen und bildet den Gegenstand einer späteren Abhandlung.

#### Darstellung des Aethindiphtalids.

Zur Gewinnung dieses Ausgangsmaterials haben wir, nach mannigfaltigen Abänderungen der früheren Vorschriften<sup>3)</sup>, schliesslich folgende Verhältnisse bewährt gefunden.

<sup>1)</sup> Die Vermuthung C. Liebermann's (diese Berichte 30, 3142), Kaufmann's Diphtalyläthan sei mit Aethindiphtalid identisch, scheint uns nicht zutreffend; ersteres fällt nämlich bei seiner Darstellung aus einer heissen alkalischen Flüssigkeit als schwerlösliches grünes Kaliumsalz,  $C_{18}H_9KO_4$ , aus, während Aethindiphtalid durch heisses Alkali unter Aufnahme von 2 KOH als farbloses Salz der Aethylendibenzoyldicarbonsäure,  $(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$ , sich lösen würde.

<sup>2)</sup> W. Roser, diese Berichte 17, 2774.

<sup>3)</sup> S. Gabriel und A. Michael, diese Berichte 10, 1559; S. Gabriel, diese Berichte 19, 837, Note.

Man schmilzt in einem 3 L fassenden Rundkolben 250 g Phtalsäureanhydrid und 250 g Bernsteinsäure im Oelbade bei 210° zusammen und schüttet in die klare Schmelze ca. 63 g trocknes gepulvertes Kaliumacetat unter Umschwenken ein; die Masse wird jetzt 2 Stunden lang auf 210–220° erhalten, wobei das Salz sich zunächst löst, dann färbt sie sich gelb und verwandelt sich im Verlauf der genannten Zeit unter Aufschäumen und Aufblähen in ein röthlich-gelbes, krystallinisches Product. Man übergießt es, nachdem es sich auf 100° abgekühlt hat, mit heissem Wasser und leitet Wasserdampf ein, bis es in eine bröckliche Masse zerfallen ist, die man abfiltrirt, mit kochendem Wasser auswäscht, absaugt, mit einem Liter Alkohol zur Entfernung harziger Beimengungen auskocht, abfiltrirt und mit Alkohol auswäscht, bis dieser nahezu ungefärbt abläuft. Das Product stellt nach dem Trocknen ein röthlich-gelbes, krystallinisches Pulver dar; sein Gewicht beträgt 160 g, die Ausbeute aus Aethindiphtalid erreicht also etwa 65 pCt. der Theorie. Reines Aethindiphtalid ist schwefelgelb; das vorliegende Product enthält, wie die Farbe verräth und aus Roser's Untersuchungen hervorgeht, kleine Mengen Isoäthindiphtalid beigemischt, ist aber für die nachstehend geschilderte Umsetzung schon durchaus geeignet.

#### Umlagerung des Aethindiphtalids.

Die Umsetzung des Aethindiphtalids mittels Natriummethylats ist zwar bereits von Nathanson, aber nur sehr kurz geschildert worden; wir wollen daher genauere Angaben machen.

75 g rohes Aethindiphtalid werden in einem 3 L-Kolben, welcher in einem etwa 60° warmen Wasserbade steht, mit 250 ccm warmem Holzgeist aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 17 g Natrium in 300 ccm Holzgeist schnell vermischt: das Gemisch wird beim Durchschütteln unter sofortiger Dunkelfärbung meist auf sehr kurze Zeit völlig klar, wobei eine tiefrothbraune Lösung entsteht; allein diese trübt sich sehr bald, indem sich an den Gefässwandungen eine braunschwarze, bröckliche Masse absetzt, deren Menge im Verlauf des weiteren Erhitzens beträchtlich zunimmt. Nachdem das Gemisch am Rückflusskühler 20–30 Minuten lang gekocht hat, filtrirt man den schwarzen Bodensatz ab, wäscht ihn mit absolutem Alkohol aus, bis dieser nahezu farblos abläuft, kocht nun das in ca. 1 L Wasser aufgeschlämmte, schwarze Product auf und filtrirt; in das Filtrat (A) geht mit kastanienbrauner Farbe (nicht violetter Farbe, wie Nathanson angiebt) das Natriumsalz des Bisdiketohydrindens.

Auf dem Filter verbleibt eine schwarze, schlammige Masse, welche aus einer lockeren Natriumverbindung des Isoäthindiphtalids und freiem Isoäthindiphtalid besteht: beim weiteren Auswaschen mit heissem Wasser giebt sie nämlich eine Zeit lang eine tiefmagenta-

farbene Lösung des Alkalisalzes genannter Isoverbindung, während der Rückstand auf dem Filter immer mehr zinnoberrothe Färbung annimmt; zur völligen Entfernung des Alkalis wird letzter mit verdünnter Salzsäure aufgeköcht, wobei er in eine feurigrothe, feinnadlige Krystallmasse übergeht. Die Ausbeute an Isoäthindiphtalid belief sich auf 16.5 g; sein Schmelzpunkt liegt bei 346—347° (uncorr.).

Aus der heissen alkalischen Lösung (A) schlägt man mit Salzsäure als violetten Brei das Bisdiketohydrinden nieder, das nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol lange, flache, violetschwarze Nadeln darstellt, im durchfallenden Licht violettbraun erscheint und bei 297° uncorr. schmilzt. Ausbeute: 32.5 g.

Somit sind vom rohen Aethindiphtalid ca. 22 pCt. in Isoäthindiphtalid und ca. 43 pCt. in Bisdiketohydrinden übergegangen. Da nun im rohen Aethindiphtalid kleine Mengen — nach Roser etwa 1 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydrids — an Isoäthindiphtalid enthalten sind, so wurde ein Parallelversuch mit 5 g reinem, aus Aethylendibenzoyldicarbonsäure mittels Schwefelsäure regenerirtem Aethindiphtalid<sup>1)</sup> angestellt: dabei erhielten wir etwa 18 pCt. Isoäthindiphtalid neben 52 pCt. Bisdiketohydrinden.

#### 1. Methylierung des Bisdiketohydrindens.

Das Bisdiketohydrinden löst sich sowohl in Alkali wie in Ammoniak mit kastanienbrauner Farbe. Um festzustellen, wieviel Wasserstoffatome bei dieser Salzbildung durch Metall ersetzt werden, wurde das Kaliumsalz wie folgt dargestellt. Man kochte 1.5 g der Verbindung mit 20 ccm absolutem Alkohol und 4 ccm 2.5-fach normalem, alkoholischem Kali, wobei sie sich in einen dunklen Bodensatz des Kaliumsalzes verwandelte, das nicht lediglich beim Kochen, sondern erst durch Zutropfen von Wasser (ca. 3.5 ccm) zur siedenden Flüssigkeit in Lösung ging. Die braunrothe, ev. schnell filtrirte Lösung ward nun mit 150 ccm absolutem Alkohol vermischt und im verschlossenen Kolben mehrere Stunden stehen gelassen, wobei sich glänzende, braunrothe, quadratische Blättchen abschieden. Das Salz ist hygroskopisch. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0.5408 g Sbst.: 0.208 g KCl,

II. 0.2877 g Sbst.: 0.1112 g KCl,

lassen jedenfalls ersehen, dass sie zwei Atome Kalium enthält:

$C_{18}H_8K_2O_4$ . Ber. K 21.31.

$C_{18}H_8K_2O_4 + 1H_2O$ . » » 20.31.

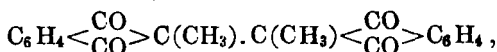
Gef. K I. 20.13, II. 20.23.

Will man das Kaliumsalz in die Methylverbindung überführen, so braucht es nicht, wie beschrieben, aus seiner Lösung mit Alkohol

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt des reinen, aus Nitrobenzol umkrystallisirten Aethindiphtalids liegt bei ca. 328° (uncorr.).

niedergeschlagen zu werden, sondern lässt sich bequemer durch Eindampfen einer Lösung des Bisdiketohydrindens (1 Molekül) in der berechneten Menge Kalilauge (2 Molekülen) gewinnen. Das pulverisirte Salz wird alsdann mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im Rohr 3—4 Stunden lang auf 100° erhitzt; den Rohrinhalt wäscht man mit Wasser aus und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um, aus dem farblose, rhombische Tafeln resp. schief abgeschnittene, flache Nadeln vom Schmp. 203—205° anschiessen, deren Analyse (I) auf das erwartete

Dimethylbisdiketohydrinden,



stimmt:

I. 0.2051 g Sbst.: 0.5645 g CO<sub>2</sub>, 0.0819 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1784 g Sbst.: 0.4902 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O.

III. 0.1970 g Sbst.: 0.5423 g CO<sub>2</sub>, 0.0787 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.47,

H 4.40.

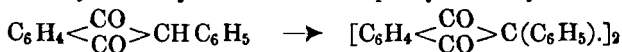
Gef. » 75.06, 74.94, 75.08, » 4.44, 4.47, 4.43.

Dass in der vorliegenden Methylverbindung die Methylgruppen nicht an Sauerstoff gebunden, d. h. nicht als Methoxyle vorhanden sind, zeigte das Verhalten gegen Jodwasserstoff; die Substanz blieb nach einstündigem Kochen mit dieser Säure (Sdp. 127°) völlig unverändert, wie sich aus dem Schmelzpunkt und aus der Analyse (II) ersehen liess.

Auf einem zweiten, synthetischen Wege vermochten wir ausserdem den Beweis zu liefern, dass die Methyle nicht bloss an Kohlenstoff haften, sondern im Sinne obiger Formel auf verschiedene Kohlenstoffatome vertheilt sind.

Nathanson hat gezeigt, dass durch Oxydation

β-Phenyldiketohydrinden in Bisphenyldiketohydrinden



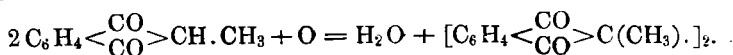
übergeht. Die analoge Reaction ist von E. Braun<sup>1)</sup> beim β-*m*-Tolyldiketohydrinden durchgeführt worden. Liess sie sich nun auf das β-Methyldiketohydrinden übertragen, so war als Product die oben beschriebene Dimethylverbindung vom Schmp. 203—205° zu erwarten.

β-Methyldiketohydrinden, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>CH·CH<sub>3</sub><sup>2)</sup>, wurde deshalb in alkalischer Lösung mit 2.5-procentigem Wasserstoffsperoxyd so lange allmählich versetzt, bis die rothe Farbe völlig verschwunden war; dabei schieden sich nur Spuren von blättrigen Krystallen ab, und aus der angesäuerten Flüssigkeit liess sich mit Aether lediglich Phtalsäure

<sup>1)</sup> Eduard Braun, diese Berichte 28, 1391.

<sup>2)</sup> F. Nathanson, diese Berichte 26, 2581.

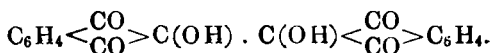
ausziehen; die Oxydation war also offenbar zu weit gegangen. Der Versuch ward daher mit einem anderen Oxydationsmittel und zwar wie folgt wiederholt: Man versetzte eine heisse wässrige Lösung von 1.2 g  $\beta$ -Methyldiketohydrinden auf dem Wasserbade allmählich mit 1.5 g 80-procentigem Kaliumpersulfat; die Flüssigkeit entfärbte sich bald, ward trübe und schied farblose blättrige Krystalle ab. Diese wurden nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen der Lösung heiss abfiltrirt und erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch Aussehen (Schmp. 203–205°) und Analyse (s. oben No. III) identisch mit dem oben beschriebenen Dimethylbisdiketohydrinden, welches also im vorliegenden Falle wie folgt entstanden ist:



## 2. Oxydation des Bisdiketohydrindens.

10 g Bisdiketohydrinden werden in 300 ccm  $2\frac{1}{2}$ -procentiger Kalilauge heiss gelöst und auf dem Wasserbade allmählich mit 150 ccm 2.4-procentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt. Die braune Flüssigkeit verblasst dabei nach und nach und ist schliesslich nur noch gelb gefärbt (L). Nachdem sie auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt ist, übersättigt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein gelbes Gerinnsel sich abscheidet, welches sehr bald pulvrig krystallinische Structur annimmt und nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen auf Thon eine gelbe, kreibige Masse (7 g) darstellt. Sie löst sich anscheinend gar nicht in siedendem Alkohol, schwer in siedendem Amylalkohol, leichter in kochendem Eisessig und sehr leicht in kochendem Nitrobenzol und Aethylbenzoat, zersetzt sich aber unter Einfluss der Hitze, sobald man grössere Mengen aus jenen Mitteln umkrystallisiren will. Die Reinigung wird daher zweckmässig so vorgenommen, dass man 4 g Substanz mit 16 ccm Nitrobenzol bei nur 120° unter tüchtigem Rühren in Lösung bringt, die alsdann beim Erkalten schöne, citronengelbe, beiderseitig zugespitzte Nadeln resp. schiff förmige Kryställchen anschliessen lässt. Die neue Verbindung schmilzt bei etwa 168–170° zu einer rothen Flüssigkeit, löst sich in Alkalien sowie in Ammoniak mit gelber Farbe und ist, wie die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz zeigen,

### Dioxybisdiketohydrinden,



I. 0.1283 g Sbst.: 0.3144 g CO<sub>2</sub>, 0.0411 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1953 g Sbst.: 0.4789 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub> H<sub>10</sub> O<sub>6</sub>. Ber. C 67.08, H 3.11.

Gef. » 66.83, 66.88, » 3.56, 3.20.

Einen Beweis dafür, dass die Hydroxyle nicht an den Benzolringen, sondern im Sinne der gegebenen Formel an den mittleren Kohlenstoffatomen haften, liefert das Verhalten der Substanz gegen siedendes Wasser.

In einer Aufschlammung von 1.5 g Dioxykörper in 50 ccm Wasser leitet man Dampf ein, wobei nach wenigen Minuten Lösung eintritt. Man dampft sie, nachdem sie noch einige Zeit gekocht hat, nunmehr auf dem Wasserbade ein; es hinterbleibt ein von gelben Nadelchen durchsetzter bräunlicher Syrup zurück, dieser wird mit Wasser verührt und giebt dabei ein allmählich erstarrendes Harz (A), während die davon abfiltrirte Flüssigkeit sich zu einem stark sauren Syrup (B) eindampfen lässt.

(A) stellt nach dem Zerreiben ein gelbgrüliches Pulver dar, schießt aus Eisessig in citronengelben Nadeln und Prismen vom Schmp. 208° (Dunkelrothfärbung) an, löst sich in warmem, starkem Ammoniak mit dunkelvioletter Farbe, giebt beim Erhitzen mit Eisessig und Anilin eine tiefblaue Lösung<sup>1)</sup>, besteht also aus Anhydrosdiketohydrinden,  $C_{18}H_{10}O_3 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C=C \left\langle \begin{array}{c} C H_2 \\ C_6 H_4 \end{array} \right\rangle CO$ , welches nach W. Wislicenus und A. Kötze<sup>2)</sup> beim Kochen mit Wasser aus Diketohydrinden entsteht.

Der Syrup (B) wurde mit Ammoniak übersättigt, und die johannisbeerrothe Lösung mit etwa 10 Volumen absolutem Alkohol vermischt; beim Reiben schied sich ein aus kurzen Säulen oder Nadelbüscheln bestehendes, völlig farbloses Krystallpulver ab, welches das Ammoniumsalz einer Säure darstellte. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde es mit wenig Salzsäure gelöst, die Lösung völlig eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit salzsaurer Phenylhydrazinlösung auf dem Wasserbade erwärmt; hierbei schied sich bald in gelblich feinen Nadelchen ein Hydrazon aus, welches sich durch seinen Schmelzpunkt (214° unter Aufschäumen) und durch die Analysen:

0.1831 g Sbst.: 0.4570 g CO<sub>2</sub>, 0.0698 g H<sub>2</sub>O.

0.1564 g Sbst.: 14.6 ccm N, (19° 5, 763 mm).

$C_{15}H_{10}N_2O_3$ . Ber. C 67.67, H 3.76, N 10.53.

Gef. » 68.07, » 4.24, » 10.79.

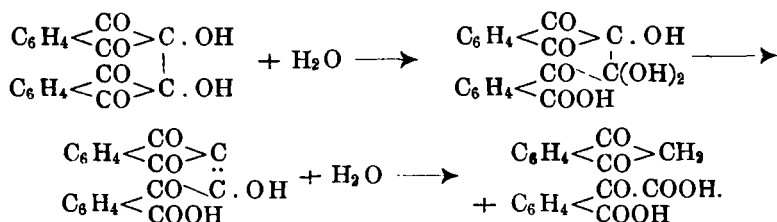
als das von R. Henriques<sup>3)</sup> beschriebene Hydrazon der Phtalonsäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(CO_2H) : N \\ CO \end{array} \right\rangle N \cdot C_6H_5$ , erwies.

<sup>1)</sup> C. Liebermann, diese Berichte 30, 3137.

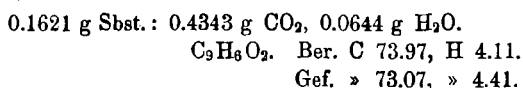
<sup>2)</sup> W. Wislicenus und A. Kötze, ebenda 22, Ref. 581.

<sup>3)</sup> R. Henriques, diese Berichte 21, 1610.

Demnach stellen Diketohydrinden (welches beim Kochen in Anhydrobisdiketohydrinden übergegangen ist) sowie Phtalonsäure die Producte des Zerfalls des Dioxybisdiketohydrindens dar, welcher sich wie folgt formuliren lässt:



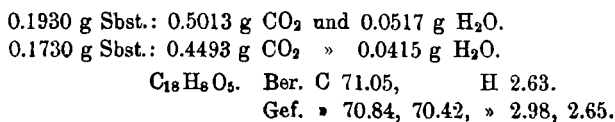
Sieht man von der Isolirung des Dioxykörpers ab, so kann man bei der Oxydation des Bisdiketohydrindens direct Diketohydrinden in Substanz gewinnen; wird nämlich die mit Wasserstoffsperoxyd oxydirte Lösung des Bisdiketohydrindens (L) (s. o.) nicht abgekühlt, sondern heiss mit Schwefelsäure übersättigt, so giebt sie keine Fällung, sondern trübt sich nur und scheidet beim Eindampfen auf  $\frac{2}{3}$  ihres Volumens ein schwarzes, zähes Harz aus. Die davon abgeessene Lösung liefert beim Stehenlassen über Nacht, neben schwarzen Harzkügelchen, Drusen von schwach orangefarbenen Nadeln, die bei  $126-128^\circ$  (statt  $129-131^\circ$ ) unter vorangehender Sinterung und Grünfärbung der Wandung des Schmelzröhrchens schmelzen und hiernach sowie durch die Analyse:



nicht ganz reines Diketohydrinden darstellen.

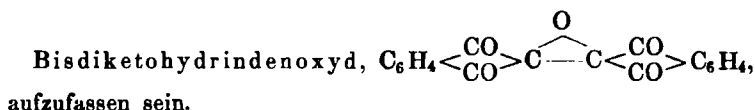
Dioxybisdiketohydrinden kann übrigens auch durch Oxydation mit Kaliumpersulfat aus einer alkalischen Lösung des Bisdiketohydrindens bereitet werden und bildet sich ferner, wenn man das weiter unten beschriebene Dichlorbisdiketohydrinden mit Alkali behandelt.

Der Versuch, die Dioxyverbindung in ein Diacetylderivat zu verwandeln, führte zu einem unerwarteten Resultat; der Körper löste sich in siedendem Essigsäureanhydrid zunächst schnell auf, bald aber gestand die Flüssigkeit schon während des Kochens zu einem Brei orangegelber Nadeln, welche sich nicht mehr in Ammoniak lösten und zwischen  $216-218^\circ$  unter Zersetzung zu einer dunklen Masse schmolzen. Den Analysen zufolge



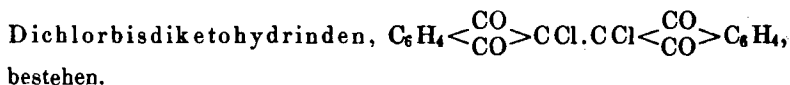


ist die Substanz durch Austritt eines Moleküls Wassers aus der Dioxyverbindung hervorgegangen und dürfte demnach als



### 3. Chlor und Bisdiketohydrinden.

Man schlämmt 10 g fein zerriebenes Bisdiketohydrinden in 100 ccm Eisessig auf und leitet Chlor unter Umschwenken ein; dabei verschwindet unter freiwilliger Erwärmung die braune Substanz und geht in ein fast farbloses Krystallpulver über. Es empfiehlt sich, grobe Glasperlen hinzuzufügen, damit die gröberen Partikeln des Ausgangsmaterials beim Durchschütteln schneller zertheilt und umgesetzt werden. Das Reactionsproduct wird abgesogen und ist nach dem Auswaschen mit Alkohol für die später beschriebenen Umsetzungen hinreichend rein. Der für die Analyse bestimmte Antheil wurde durch Umkrystallisiren aus der 80–100-fachen Menge siedenden Eisessigs in wasserklaren, spitzrhombischen, gezahnten Krystallen erhalten, die gegen 298° zu einer röthlichen Flüssigkeit schmelzen und aus



I. 0.2175 g Sbst.: 0.1715 g AgCl.

II. 0.1870 g Sbst.: 0.4145 g CO<sub>2</sub>, 0.0393 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.17, H 2.23, Cl 19.77.

Gef. » 60.46, » 2.34, » 19.51.

Die Stellung des Chlors ergibt sich aus folgender Beobachtung: Der Chlorkörper löst sich beim Erwärmen in Kalilauge auf, und die entstandene gelbe Lösung giebt beim Ansäuern eine gelbliche, bröckliche Masse, welche nach dem Abwaschen, Trocknen und Umkrystallisiren aus 120° warmem Nitrobenzol ein mit dem oben beschriebenen Dioxybisdiketohydrinden identisches Product liefert.

Durch 2-stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (10 ccm, Sdp. 127°) und rothem Phosphor (0.5 g) wird die Dichlorverbindung (1 g) wieder zu Bisdiketohydrinden reducirt.

Auch unter dem Einfluss des Natriummethylats werden die Chloratome leicht ausgetauscht. Schlämmt man 1.8 g Dichlorbisdiketohydrinden in 25 ccm Holzgeist auf und fügt dazu eine Lösung von 0.3 g Natrium in 10 ccm Holzgeist unter Umschwenken, so bildet sich zunächst eine klare, grüngelbe Lösung; man filtrirt sie sofort von Spuren ungelöster Substanz ab, worauf im Filtrat ein aus citronengelben Tafeln bestehendes Natriumsalz (A) anschießt. Dieses löst sich beim Verreiben mit wenig kaltem Wasser klar auf, doch geseht

die Lösung sehr schnell unter Abscheidung eines gelben, pulverigen, aus spitzen Rhomben bestehenden Natriumsalzes (B), welches sich von (A) voraussichtlich durch Krystallwassergehalt unterscheidet und von viel Wasser mit gelber Farbe aufgenommen wird. Weder (A) noch (B) konnten selbst durch wochenlanges Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure auf constantes Gewicht gebracht werden.

Das Salz (A) wurde, nachdem es bis zur Gewichtsconstanz auf 135° erhitzt worden war, mit folgendem Resultate analysirt:

I. 0.1962 g Sbst.: 0.4452 g CO<sub>2</sub>, 0.0783 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.5326 g Sbst.: 0.0789 g NaCl.

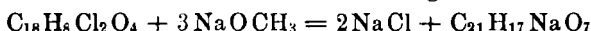
III. 0.4508 g Sbst.: 0.0647 g NaCl.

IV. 0.6705 g Sbst.: 0.0972 g NaCl.

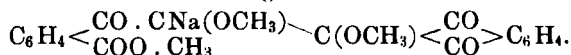
C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NaO<sub>7</sub>. Ber. C 62.38, H 4.21, Na 5.69.

Gef. » I. 61.89, » 4.43, » II. 5.64, III. 5.70, IV. 5.82.

Demnach ist das Salz nach der Gleichung



entstanden und vielleicht wie folgt zu formuliren:



Auf die Anwesenheit dreier Methoxyle lassen auch die folgenden Zeisel'schen Bestimmungen schliessen.

0.2065 resp. 0.1951 g Sbst. gaben 0.3275 resp. 0.3090 g AgJ.

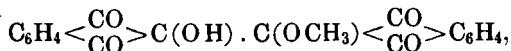
C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>NaO<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 3(OCH<sub>3</sub>). Ber. 23.02.

Gef. 20.92, 20.89.

Bei diesen letztgenannten Bestimmungen blieben nach Abtreibung des Jodmethyls im Kolben braune Harzmassen zurück, welche nach dem Auskochen mit Alkohol Isoäthindiphtalid in rothen Nadeln hinterliessen.

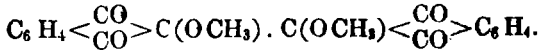
Um die den Salzen zu Grunde liegende saure Substanz zu gewinnen, wurden 0.8 g des Salzes (A) oder (B) in 150 ccm kaltem Wasser gelöst und die gelbe Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die weisse pulverige Fällung nahm meist schwache Rosafarbe an, wurde abgesogen, gewaschen und bei 100° getrocknet, dann in 15 ccm warmem Aceton gelöst und mit 15 ccm Ligroin versetzt; es schieden sich farblose oder schwach rosafarbige, rhombische Tafeln aus, die sich bei ca 150° gelb färbten, gegen 160° sinterten und zwischen 175—180° schmolzen. Sie lösen sich beim Erwärmen in Natriummethylatlösung mit gelber Farbe, und die entstandene Lösung scheidet citronengelbe Rhomben aus, welche nach Aussehen und Verhalten gegen Wasser mit dem Salz (A) identisch sind.

Die Kohlenstoffbestimmungen der farblosen, sowie der schwach röthlichen Präparate stimmten zwar gut auf Oxymethoxybisdiketohydrinden,



doch deuteten die Wasserstoffzahlen und vor allem die Methoxylbestimmungen mit grösserer Wahrscheinlichkeit auf

Dimethoxybisdiketohydrinden,



- I. 0.1886 g Sbst.: 0.4680 g CO<sub>2</sub>, 0.0684 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0.2191 g Sbst.: 0.5446 g CO<sub>2</sub>, 0.0797 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0.1760 g Sbst.: 0.4345 g CO<sub>2</sub>, 0.0655 g H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0.2238 g Sbst.: 0.5569 g CO<sub>2</sub>, 0.0817 g H<sub>2</sub>O.  
 V. 0.2152 g Sbst.: 0.2658 g AgJ.  
 VI. 0.2812 g Sbst.: 0.3462 g AgJ.  
 VII. 0.2132 g Sbst.: 0.2784 g AgJ.

	Berechnet für		Gefunden			
	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	I + V	II + VI	III + VII	IV
C	67.86	68.57	67.68	67.79	67.33	67.87.
H	3.57	4.00	4.03	4.04	4.13	4.06.
(OCH <sub>3</sub> )	9.23	17.71	16.24	16.29	17.22	—

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Aceton, welche Hr. W. Landsberger nach seiner Siedemethode<sup>1)</sup> ausführte, ergab:

333; Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>: 336; für C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>: 350.

0.2031 g Sbst.:  $l = 5.93$ ,  $d = 0.172$ .

Es sei schliesslich bemerkt, dass die vorliegende Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure neben Jodmethyl Isoäthindiphtalid ergeben hat, während, wie oben erwähnt, der Dichlorkörper, aus dem die Methylverbindung durch Natriummethylat entstanden ist, beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor das isomere Bisdiketohydrinden lieferte.

4. Bisdiketohydrinden und Brom

wirken, in Eisessig mit einander in Berührung gebracht, unter den nämlichen Erscheinungen auf einander ein, wie sie im vorangehenden Abschnitt über die Reaction des Chlors geschildert worden sind. Es entsteht ein weisses Pulver, welches sich sehr schwer in Alkohol und Eisessig, leichter in heissem Nitrobenzol löst und aus diesem beim Erkalten in farblosen, glasglänzenden, octaëderähnlichen Krystallen anschießt. In ein ca. 250° warmes Bad getaucht, färbt sich die Substanz bald gelblich bis bräunlich unter Sinterung und schmilzt, je nachdem man langsam oder schnell höher erhitzt, unterhalb oder oberhalb 280° unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit zusammen. Da die Krystalle beim Behandeln mit Kali einen Körper von den Eigenschaften des Dioxybisdiketohydrindens (neben Bisdiketohydrinden?) ergeben und durch Natriummethylat in gelbe, rhombische Tafeln vom Aussehen und Verhalten des oben erwähnten Natriumsalzes (A) ver-

<sup>1)</sup> W. Landsberger, diese Berichte 31, 458.

wandelt werden, liegt offenbar Dibrombisdiketohydrinden,  $C_6H_4(CO)_2CBr \cdot CBr(CO)_2C_6H_4$ , vor.

Auf diese Formel deuten denn auch die folgenden Brombestimmungen:

I. 0.1836 g Sbst.: 0.1505 g AgBr.

II. 0.2313 g Sbst.: 0.1896 g AgBr.

$C_{18}H_8Br_2O_4$  Ber. Br 35.71.

Gef. » 34.88, 34.88.

### 5. Bisdiketohydrinden und Phosphorpentachlorid.

Während durch die Wirkung des freien Chlors ein Dichlorproduct erhalten wird, führt die Behandlung des Bisdiketohydrindens mit Phosphorpentachlorid zu einem Monochlorkörper. Man verfährt wie folgt:

20 g Bisdiketohydrinden werden mit 100 ccm Phosphoroxychlorid im Kolben nahezu zum Sieden erhitzt, dann unter Umschwenken mit 20 g gepulvertem Phosphorpentachlorid schnell versetzt und über der freien Flamme erhitzt, wobei in kurzer Zeit eine klare, bernsteingelbe Lösung entsteht; sie erstarrt schon in der Wärme, schneller beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man absaugt und mit Alkohol auswäscht (Ausbeute 17—18 g). Der Körper schmilzt bei 242—244°, schießt aus siedendem Amylalkohol in gezahnten Nadeln an und besteht den Analysen zufolge aus

Chlorbisdiketohydrinden,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle CCl \cdot CH \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$ .

I. 0.1616 g Sbst.: 0.3920 g  $CO_2$ , 0.0431 g  $H_2O$ .

II. 0.1082 g Sbst.: 0.2637 g  $CO_2$ , 0.0308 g  $H_2O$ .

III. 0.2247 g Sbst.: 0.1042 g AgCl.

IV. 0.3147 g Sbst.: 0.1428 g AgCl.

$C_{18}H_8ClO_4$ . Ber. C 66.57, H 2.77, Cl 10.94.

Gef. » 66.16, 66.47, » 2.96, 3.16. » 11.47, 11.25.

Der Chlorkörper (0.5) wird durch einstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (5 ccm, Sdp. 127°) und rothem Phosphor (0.25 g) wieder zum Ausgangsmaterial, d. i. Bisdiketohydrinden, reducirt.

Auch unter dem Einflusse alkalischer Mittel verliert die Chlorverbindung leicht das Halogen, doch sind die Producte der Reaction je nach der Form, in der das Alkali zur Verwendung kommt, verschieden.

1) *Alkoholisches Kali* löst den Chlorkörper mit brauner Farbe beim Erwärmen auf; die Lösung giebt nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Salzsäure eine violettbraune Fällung, aus der sich nach dem Trocknen durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol Bisdiketohydrinden in samtschwarzen Nadeln gewinnen lässt.

2) *Wässriges Kali* nimmt den Chlorkörper gleichfalls mit dunkler Mahagonifarbe schon in der Kälte auf; als die Lösung mit Salzsäure

gefällt und die röthlich-violette Fällung, der sich allmählich farblose Krystalle beimischen, in siedendem Aethylbenzoat gelöst worden war, schied sich aus der Lösung sehr schnell Bisdiketohydrinden aus; die davon abfiltrirte Mutterlauge liess nach Zusatz von Alkohol ein Gemisch von Bisdiketohydrinden und farblosen wetzsteinähnlichen Krystallen ausfallen, von deren Untersuchung vorläufig Abstand genommen wurde. Jedenfalls ist Bisdiketohydrinden nicht das einzige Product, welches bei Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Kali auf das Chlorbisdiketohydrinden entsteht.

3) *Natriumäthylat*. Zu einer Aufschlammung von 3 g Chlorkörper in 40 ccm absolutem Alkohol giesst man eine Lösung von 0.7 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol. Es entsteht eine fast klare rothgelbe Lösung, die man nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen mit etwa  $\frac{1}{4}$  L kaltem Wasser verdünnt. Dann fügt man allmählich 30 ccm 5-procentige Salzsäure hinzu, wodurch eine gelbliche Emulsion entsteht, die sich beim Stehen zu einem weissen, schwach violett-stichigen Pulver (ca. 2 g) verdichtet. Nach dem Abwaschen und Trocknen auf Thon wird es mit 25 ccm Aceton gekocht, die Lösung von einer geringen Menge ungelöster violetter Substanz abfiltrirt und mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt, wonach sich allmählich ein farbloses Pulver abscheidet, das aus kleinen Körnern oder mikroskopischen Säulchen besteht. Die Substanz färbt sich von etwa  $160^{\circ}$  an dunkel und schmilzt bei etwa  $171^{\circ}$  unter Dunkelrothfärbung.

Die bei  $60-75^{\circ}$  getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0.1914 g Sbst.: 0.4961 g  $\text{CO}_2$ , 0.0601 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1778 g Sbst.: 0.4588 g  $\text{CO}_2$ , 0.0551 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Ber. C 70.59, H 3.27.

Gef. » 70.69, 70.38, » 3.49, 3.44.

Demnach ist der Körper:

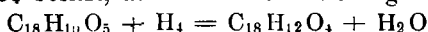
Oxybisdiketohydrinden,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C}_6\text{H}_4$ .

Da, wie oben erwähnt, die Dichlorverbindung sowie der Monochlorkörper zum Bisdiketohydrinden, die Dioxyverbindung dagegen zum Isoäthindiphtalid durch Jodwasserstoffsäure reducirt wird, so haben wir nunmehr auch den Monoxykörper diesem Agens unterworfen. Es ergab sich, dass letzterer ebenfalls Isoäthindiphtalid er giebt, und dass daneben noch eine zweite, wohl charakterisirte Verbindung auftritt.

Man kocht zu dem Ende ein Gemisch von 5 g Oxybisdiketohydrinden, 2.5 g rothem Phosphor und 50 ccm Jodwasserstoffsäure vom Siedep.  $127^{\circ}$  am Rückflusskühler, wobei zunächst dunkle Oeltröpfchen auf der Flüssigkeit schwimmen, die sehr bald zu braunrothen Nadeln erstarren. Nach einstündigem Kochen werden die dunklen harzigen Klümpchen (A) abfiltrirt. Das Filtrat giebt auf

Zusatz von Wasser eine harzige, sich zu Flocken zusammenballende Emulsion, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in farblosen, bei 150° schmelzenden Nadeln (0.7 g) erhalten kann.

Die Substanz wird beim Erwärmen von Alkalilauge mit röthlicher Farbe gelöst; die Analysen, nebst den von Hrn. W. Landsberger ausgeführten ebullioskopischen Bestimmungen in Aceton und Benzol, lassen erkennen, dass der bei 150° schmelzende Körper die Formel  $C_{18}H_{12}O_4$  besitzt, also nach der Gleichung:



entstanden ist:

I. 0.1830 g Sbst.: 0.4939 g  $CO_2$ , 0.0708 g  $H_2O$ .

II. 0.1891 g Sbst.: 0.5100 g  $CO_2$ , 0.0704 g  $H_2O$ .

III. 0.2454 g Sbst.: in 8.10 g Benzol,  $\Delta$  0.26°.

IV. 0.2016 g Sbst.: in 6.61 g Benzol,  $\Delta$  0.255°.

V. 0.3240 g Sbst.: in 6.73 g Aceton,  $\Delta$  0.278°.

$C_{18}H_{12}O_4$ . Ber. C 73.97, H 4.11.

Gef. » I. 73.61, II. 73.57, » I. 4.30, II. 4.13.

Molekulargewichtsbestimmung: Ber. 292. Gef. III. 311, IV. 319, V. 290.

Zur weiteren Untersuchung reichte die verfügbare Menge der Substanz nicht aus.

Als das Harz (A) mit Eisessig ausgekocht wurde, hinterblieb ein braunrother, krystallinischer Rückstand, der sich als ein Gemisch von Isoäthindiphtalid (mit siedendem Aethylbenzoat extrahirbar) und rothem Phosphor erwies.

4) *Natriummethylat*. Man schlämmt 7 g Chlorbisdiketohydriiden in 100 ccm Holzgeist auf, fügt dazu eine Auflösung von 1.5 g Natrium in 50 ccm Holzgeist und lässt die beim Umschwenken sofort entstandene orange-gelbe Lösung, nachdem man sie mit einem Glasstabe gerieben hat, mehrere Stunden stehen. Dabei scheidet sich ein citronengelbes, aus spitzen Rhomben bestehendes Natriumsalz als Pulver resp. in Krusten (ca. 3.3 g) ab, welches man mit Holzgeist auswäscht. Nach dem Trocknen bei 100° ergab es bei der Analyse:

I. 0.1802 g Sbst.: 0.4264 g  $CO_2$ , 0.0580 g  $H_2O$ .

II. 0.4785 g Sbst.: 0.0808 g NaCl.

III. 0.6329 g Sbst.: 0.0957 g NaCl.

$C_{18}H_8(OCH_3)NaO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 64.96, H 3.42, Na 6.55.

Gef. » 64.54, » 3.58, » 6.64, 5.95.

Zur Darstellung des entsprechenden Silbersalzes,  $C_{18}H_8(OCH_3)AgO_4$ , löst man 1 g Natriumsalz in 150 ccm kaltem Wasser und fügt dann eine Lösung von 1 g Silbernitrat hinzu, worauf die Mischung beim Reiben orange-gelbe zugespitzte Nadeln resp. rhombische Tafeln ausfallen lässt; sie ergaben nach dem Trocknen bei 100°:

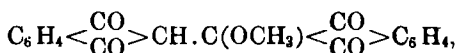
I. 0.388 g Sbst.: 0.097 g Ag.

II. 0.5562 g Sbst.: 0.1414 g Ag.

$C_{18}H_{11}O_5Ag$ . Ber. Ag 25.29. Gef. 25.00, 25.40.

Das diesen Salzen zu Grunde liegende

Methoxybisdiketohydrinden,



isolirt man wie folgt.

3 g Natriumsalz werden mit 200 ccm kaltem Wasser verrührt, die orange-gelbe Lösung event. von kleinen Mengen ungelöster Substanz filtrirt und mit verdünnter Salzsäure übersättigt; es entsteht eine gelbliche, flockig-krySTALLINISCHE Fällung, die beim Durchschütteln sehr bald fast völlig farblos wird und nach dem Abwaschen, Absaugen und Trocknen eine schwachgelbliche, kREIDIGE Masse (2 g) darstellt. Sie wird fein zerrieben und mit etwa 30 ccm kaltem Aceton tüchtig durchgeschüttelt, wobei sie sich fast völlig löst; die filtrirte Lösung wird mit etwa 80 ccm Ligroin versetzt, worauf sich die gewünschte Substanz in glasglänzenden, farblosen Rhomboëdern resp. flachen Säulen abscheidet. Versucht man den Körper dagegen aus höher siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol, umzukrystallisiren, so erhält man, besonders bei Anwendung grösserer Menge Substanz, durch die längere Einwirkung der Wärme ein Gemenge von farblosen und von braunschwarzen Krystallen.

Die Substanz löst sich in Ammoniak und Alkali mit gelber Farbe, beginnt bei ca. 140° sich zu bräunen, wird bei steigender Wärme immer dunkler braunroth, sintert immer mehr zusammen und ist schliesslich gegen 230° in eine tief dunkelrothe Flüssigkeit übergegangen.

I. 0.2040 g Stbst.: 0.5358 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1821 g Stbst.: 0.4746 g CO<sub>2</sub>, 0.0619 g H<sub>2</sub>O.

III. 0.1869 g Stbst.: 0.4854 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.25, H 3.75.

Gef. » 71.63, 71.08, 70.83, » 4.27, 3.78, 3.75.

Eine Methoxybestimmung und eine von Hrn. W. Landsberger ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung in Aceton ergaben:

I. 0.3012 g Stbst.: 0.224<sup>9</sup> Ag J.

II. 0.2342 g Stbst. in 6.11 Aceton:  $\delta$  0.216°.

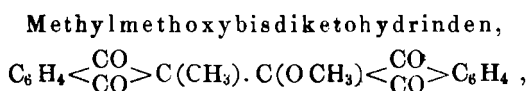
III. 0.4005 g Stbst. in 6.76 Aceton:  $\delta$  0.328°.

C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>). Ber. (OCH<sub>3</sub>) 9.69, M-G 320.

Gef. » 9.85, » 296, 302.

Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird das Methoxybisdiketohydrinden in Jodmethyl (siehe die obige Methoxybestimmung) und Bisdiketohydrinden zerlegt; letzteres wurde nach dem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol durch Analyse (C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.48, H 3.45. Gef. C 74.37, H 3.59; d. h. 0.1561 g Stbst.: 0.4175 CO<sub>2</sub> und 0.0496 H<sub>2</sub>O) identificirt.

Setzt man das oben erwähnte Silbersalz des Methoxyderivates mit Jodmethyl um, so entsteht ein Körper, aus welchem, wie zu erwarten, nur ein Methyl mit Jodwasserstoffsäure abspaltbar ist, und der als



aufzufassen ist. Zur Darstellung dieses Körpers erhitzen wir das Silbersalz mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr 8 Stunden auf 100°, und als dabei nur geringe Umsetzung eingetreten war, noch etwa 3 Stunden auf 130°. Das vom Jodsilber durchsetzte Reactionsproduct wurde mit viel Alkohol ausgekocht, aus dem sich dann beim Erkalten farblose, flache, rhombische Nadeln und Tafeln vom Schmp. 214—216° ausschieden.



Ber. C 71.85, H 4.19, (OCH<sub>3</sub>) 9.28.  
 Gef. » I. 71.46, II. 71.37, » I. 4.34, II. 4.25, » III. 9.28, IV. 9.04.

I. 0.1661 g Sbst.: 0.4352 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1848 g Sbst.: 0.4836 g CO<sub>2</sub>, 0.0706 g H<sub>2</sub>O.

III. 0.2492 g Sbst.: 0.1753 g AgJ.

IV. 0.2790 g Sbst.: 0.1928 g AgJ.

### 199. Oscar Markfeldt: Ueber Aethenyltriamidonaphtalin und seine Acetylverbindung.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In ihrer Abhandlung über Aethenyltriamidonaphtalin<sup>1)</sup> theilen Meldola und Streatfield mit, dass sie bei einem Versuch, zu einer Acetylverbindung genaueter Base zu gelangen, ein definirtes Product nicht erhielten, da wahrscheinlich Oxydation eintrete. Bei Gelegenheit der Darstellung einer Reihe von Farbstoffen mit salzsaurem Aethenyltriamidonaphtalin wurde der Versuch genannter Autoren wiederholt und zwar mit bestem Erfolge, denn es wurde ein schön krystallisirter Körper erhalten, der ohne Zweifel die gesuchte Acetylverbindung ist.

Da die Darstellung des Ausgangsmaterials, des salzsauren Aethenyltriamidonaphtalins, in einer von derjenigen genannter Forscher etwas abweichenden Weise erfolgte, soll diese zunächst besprochen werden.

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 1887, I, 691.