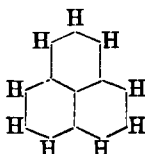


366. H. Pauly: Über *peri*-Naphthalid-essigsäure.

(Eingegangen am 25. Juli 1911.)

Die Mitteilung von F. Sachs und P. Brigl im letzten Hefte dieser Berichte (S. 2091) über Ringschlüsse in der *peri*-Stellung der Naphthalinreihe erinnert mich an Versuche, die ich vor etwa 10 Jahren gemeinsam mit Hrn. Dr. W. Walter angestellt habe, um ebenfalls den Kohlenwasserstoff

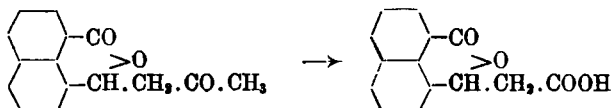


oder wenigstens Derivate desselben zu gewinnen. Offenbar ist die Kenntnis desselben wichtig für die Benzolfrage, weil nur die Armstrong-Baeyersche Zentralformel seine Existenz voraussehen läßt, nicht aber die Kekulé'sche Formel mit ihren doppelten und einfachen Bindungen.

Wir planten, die *peri*-Naphthalidessigsäure zur Naphthocarbopropionsäure zu reduzieren, um aus dieser ein sich von obigem Ringsystem ableitendes Ringketon zu gewinnen, ähnlich, wie man *o*-Carbohydrozimsäure in Hydrindon überführen kann.

Die Versuche sind leider infolge des Übertritts des Hrn. Dr. Walter in die Technik unvollendet geblieben und nur bis zur Darstellung der *peri*-Naphthalid-essigsäure gelangt. Doch wird ihre Beschreibung den auf diesem ziemlich schwierig zugänglichen Gebiete arbeitenden Kollegen vielleicht willkommen sein.

Wir erhielten sie durch Oxydation des von Zink¹⁾ dargestellten »Naphthalid-dimethylketons« mit Hypobromit:



Zu einer eiskalten Hypobromitlösung, bereitet aus 20 g Brom, 18 g KOH, 70 g Wasser und 70 g Eis wurde eine Lösung von 8 g Keton in 55 ccm 5-proz. Natronlauge langsam und tropfenweise hinzugegeben und dabei gut mit der Turbine durchgerührt. Nach beendeter Oxydation wurde das ausgeschiedene Bromoform entfernt, unverändertes Brom mit SO₂ vernichtet und mit Salzsäure angesäuert. Das ausfallende Rohprodukt ist in Sodalösung erst beim Erwärmen löslich. Die sodaalkalische Lösung wird zweimal ausgeäthert und dann mit Kohlensäure gesättigt, wodurch ein Teil ausfällt, der bei 157° schmilzt. Rein wurde die Säure erhalten durch Einlaufenlassen einer nicht zu konzentrierten alkoholischen Lösung in Wasser. Der Schmelzpunkt der Säure variiert stark mit dem Reinheitsgrade und der Art des Erhitzens.

¹⁾ Zink, M. 22, 815 [1901].

Die feine, blättrige, sternförmig gruppierte Nadeln bildende Säure schmilzt in ein auf 140° vorgewärmtes Bad gebracht bei 168.5°, ohne Vorwärmen bei 158°. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich löslich.

0.1550 g Sbst.: 0.3972 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.42, H 4.13.

Gef. » 69.10, » 4.20.

Das Silbersalz bildet mikroskopisch kleine, unlösliche Blättchen.

0.1511 g Sbst.: 0.0468 g Ag.

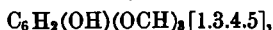
C₁₄H₉O₄Ag. Ber. Ag 30.94. Gef. Ag 30.96.

367. H. Thoms: Über die Konstitution des Antiarols.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

In Nr. 12 dieser Zeitschrift¹⁾ habe ich gemeinsam mit W. Siebeling gelegentlich einer Arbeit über die Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylgallussäure und deren Methylester auch über die Konstitution des Antiarols berichtet, welches wir als 1-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzol,



erkannten.

Hr. Prof. Kiliiani, welcher das Antiarol in dem Milchsaft von *Antiaris toxicaria* entdeckt hat, macht mich nun brieflich auf eine Arbeit von C. Graebe und M. Suter²⁾ über Derivate des Pyrogallol-trimethyläthers freundlichst aufmerksam. Genannte Autoren sind, wenn auch auf etwas anderem Wege als wir, nämlich vom Trimethylgallamid aus, zum Antiarol gelangt, was ich ergänzend zu unserer Publikation in Nr. 12 hiermit feststellen möchte.

¹⁾ B. 44, 2115 [1911]. ²⁾ A. 340, 222 [1905].