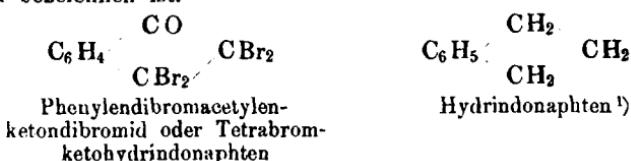


Säuren unverändert gefällt, durch Säuren wird es beim Kochen zerlegt unter Abspaltung von Anilin und geht in einen weissen Körper über.

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



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

Kocht man das Tetrabromketohydrindonaphthen mit Alkohol, so giebt es Brom ab und es wird Dibromketoindonaphthen 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 -Naphtoyleimesensäure und α -Naphtylacrylsäure vermuthe, 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.

Da wir durch die Güte des Hrn. Dr. K. Kolbe in Dresden in Besitz erheblicher Mengen der beiden isomeren Oxynaphthoësäuren gelangt waren, beschlossen wir diese noch wenig bekannten Körper etwas eingehender zu studiren, und haben namentlich versucht, die Stellung der eintretenden Carboxylgruppe zu bestimmen. Unsre Versuche wurden erheblich durch die grosse Zersetzungsfähigkeit der beiden Säuren erschwert, namentlich ist es die β -Säure, welche mit grosser Leichtigkeit die Carboxylgruppe in Form von Kohlensäure abspaltet, und dabei in β -Naphtol oder die entsprechenden Derivate desselben übergeht.

Löst man die Säuren in verdünnter Alkalilauge, fügt die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu, und säuert nach guter Kühlung ab, so fallen schöne krystallinische Nitrosoverbindungen aus. Eine nähere Untersuchung derselben hat jedoch ergeben, dass hier grade wie bei der Behandlung der Naphtole mit salpetriger Säure die betreffenden Nitrosonaphthole gebildet waren. die Carboxylgruppen dagegen vollständig abgespalten waren.

In ähnlicher Weise wirkte Salpetersäure, welche die α -Verbindung glatt in Binitronaphtol überführte.

Wir versuchten nun durch Einwirkung von Diazokörpern auf die Säuren Azofarbstoffe darzustellen und diese durch Reduction in Amido-derivate überzuführen.

Bei der α -Oxynaphthoësäure haben diese Versuche auch zum Ziele geführt. Die β -Oxynaphthoësäure spaltet dagegen bei der Condensation mit Diazobenzol die Carboxylgruppe völlig ab, und es entsteht leicht und glatt das auch aus Diazobenzol und β -Naphtol sich bildende β -Naphtolazobenzol. Die Identität beider Körper wurde durch Vergleichen der Eigenschaften und zum Ueberfluss noch durch die Analyse festgestellt. Beide Körper schmolzen bei 131°.

Ber. für C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O		Gefunden
C	77.42	77.48 pCt.
H	4.83	5.10 →
N	11.16	— →

Löst man die α -Oxynaphthoësäure in verdünntem Alkali und fügt die berechnete Menge Diazobenzolchlorid hinzu, so fällt ein brauner gallertartiger Niederschlag aus. Der Körper ist in kohlensauren Alkalien so gut wie unlöslich. Verdünnte Natronlauge löst ihn mit rother Farbe. Aus Eisessig krystallisiert er in hübschen grün-schillernden bei 192° schmelzenden Nadeln.

Die Analyse der Substanz ergab Zahlen, welche bei verschiedenen Darstellungen durchaus keine Uebereinstimmung zeigten. Der meist zu hohe Kohlenstoffgehalt liess auf eine theilweise Anhydridbildung

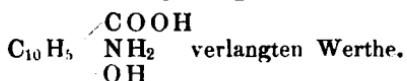
schliessen, dass aber die Carboxylgruppe hier nicht abgespalten wird, hat das Studium der Reductionsproducte zur Genüge gezeigt.

Erwämt man den Körper mit stark salzsäurehaltiger Zinnchlorür-lösung unter Zusatz von metallischem Zinn, so findet mit der Zeit vollständige Entfärbung statt, und aus der Flüssigkeit hat sich ein grauer krystallinischer Niederschlag abgeschieden.

Letzterer wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Eisessig u. s. w. so gut wie unlöslich, löst sich jedoch mit grosser Leichtigkeit in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Die Lösung nimmt bei Gegenwart eines Alkali-überschusses an der Luft schnell eine braune Farbe an, letzteres ist daher möglichst zu vermeiden.

Zur Reinigung wurde der Körper wiederholt in einer zur Lösung grade hinreichenden Natriumcarbonatlösung gelöst und daraus durch Salzsäure gefällt. Man erhielt so ein fast farbloses krystallinisches Pulver, welches sich beim Trocknen an der Luft schwach grau färbte. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt oberhalb des Zersetzungspunktes und der Thermometergrenze.

Die Analyse ergab die für eine Amidoxy-naphthoësäure:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	65.02	65.29	65.50	— pCt.
H	4.43	5.08	4.83	— »
N	6.89	—	—	6.88 »

Die Amidoxy-naphthoësäure zersetzt sich oberhalb 200° unter Kohlensäureabspaltung. Es lässt sich diese Zersetzung ziemlich glatt bewerkstelligen, wenn man sie in einem Strom von Salzsäuregas vornimmt.

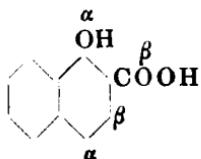
Bei etwa 230° beginnt die Kohlensäureentwicklung, nach mehrstündigem Erhitzen auf diese Temperatur ist die Zersetzung vollendet, und man erhält einen grauen Rückstand, welcher grösstentheils aus dem salzauren Salz eines Amidonaphtols besteht, während ein Theil dieses Salzes in farblosen Krystallen sublimirt. Zieht man den Rückstand mit wenig Wasser aus und versetzt die Flüssigkeit mit überschüssiger concentrirter Salzsäure so krystallisiert das salzaure Amido-naphtol in farblosen Nadeln aus.

Durch Eisenchlorid wird dasselbe leicht in α -Naptochinon übergeführt, und dadurch charakterisiert es sich als α -Amido- α -Naphtol. Es gestatten diese Thatsachen einige Schlüsse auf die Constitution der α -Oxynaphthoësäure.

Dass bei der Einwirkung der Kohlensäure auf α -Naphtol die Carboxylgruppe in den zweiten Benzolkern des Naphtalins geht, ist ziemlich unwahrscheinlich. Die Thatsache, dass eine Amidogruppe in die zweite Alfastelle desselben Kerns eingeführt werden kann, schliesst eine Besetzung dieser Stelle durch die Carboxylgruppe aus. Es bleiben hier im gleichen Kern somit nur die beiden Betastellen für letztere übrig.

Die Thatsache, dass beim Phenol die Carboxylgruppe in die Ortho- oder Para-, aber niemals in die Metastellung tritt, lässt auch hier vermuten, dass es die benachbarte Betastelle ist, welche besetzt wird.

Der α -Oxynaphtoësäure würde somit die Constitutionsformel



zukommen.

Basel, Universitätslaboratorium.

271. R. Nietzki und Th. Steinmann: Ueber das Purpurogallin.

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

Vor etwa 20 Jahren hat Aimé Girard¹⁾ die Beobachtung gemacht, dass das Pyrogallol bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in eine rothe Substanz übergeht, welche er mit dem Namen Purpurogallin belegte, und deren Zusammensetzung nach seinen Analysen der Formel $C_{20}H_{16}O_9$ entspricht.

Das Purpurogallin wurde später von Wichelhaus²⁾ näher untersucht. Dieser Chemiker hielt es für eine dem Chinchydrin ähnliche Verbindung von Pyrogallol mit einem aus Letzterem entstandenen Oxychinon. Es basirte diese Anschauung hauptsächlich auf der damals allgemeinen Auffassung des Pyrogallols als Oxyhydrochinon.

Wichelhaus stellte für den Körper die Formel $C_{18}H_{14}O_9$ auf.

¹⁾ Diese Berichte II, 562.

²⁾ Diese Berichte V, 848.