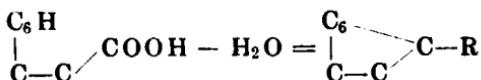


## 332. W. Roser: Synthese von Indonaphpterivaten. II.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

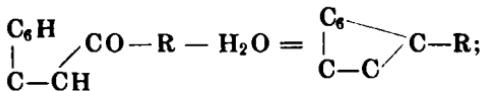
(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vor Kurzem von mir unter obiger Ueberschrift gemachte Mittheilung eröffnet die Aussicht auf eine Reihe von Synthesen, welche ihren Ausdruck in der allgemeinen Formel:



findet; als Beispiele von Säuren, welche einer solchen Umwandlung in Ketone unterliegen, konnte ich die Dibromzimtsäure vom Schmelzpunkt  $100^{\circ}$  und die Monobromzimtsäure vom Schmelzpunkt  $120^{\circ}$  anführen.

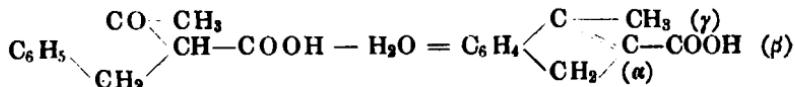
Die Mannigfaltigkeit der durch analoge Reactionen zu erhaltenden Indonaphpterivate wird eine noch grössere durch die Möglichkeit einer durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückten Reaction:



Versuche in der Richtung waren durch die vorerwähnten Beobachtungen nahe gelegt.

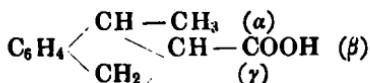
Mit dem leicht zugänglichen Benzylidenacetone wurde der Zweck nicht erreicht und wurde desshalb zunächst das gesättigte Benzylaceton oder vielmehr der zu dessen Darstellung nötige Benzylacetessigäther als Gegenstand der Versuche gewählt, mit diesem lässt sich jene Reaction leicht ausführen.

Erwärmst man den Benzylacetessigäther nur kurze Zeit geringe mit etwa sechsfacher Menge concentrirter Schwefelsäure und giesst sodann in Wasser, so scheidet sich die nach folgender Gleichung entstandene  $\alpha$ -Methylindonaphthen- $\beta$ -carbonsäure:

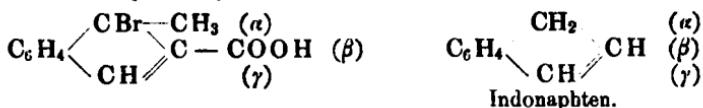


ab und wird durch Krystallisation aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $200^{\circ}$  erhalten.

Aus derselben entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam die bei  $76^{\circ}$  schmelzende  $\alpha$ -Methylhydrindonaphthen- $\beta$ -carbonsäure:

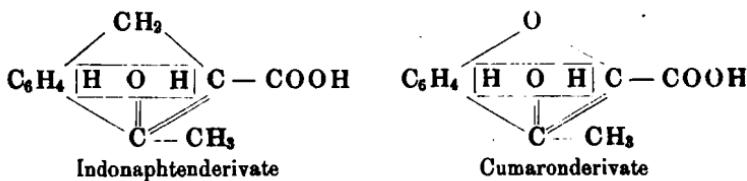


Suspendirt man die Methylindonaphtencarbonsäure in Chloroform und fügt ein Moleköl Brom hinzu, so wird dieses sofort absorbirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels spaltet sich Bromwasserstoff ab und der Rückstand ist theilweise schwer löslich in Alkohol. Das schwerlösliche Product besteht aus einer in Nadeln krystallisirenden Säure, welche bei  $245^{\circ}$  schmilzt und ohne Zweifel die  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -brom-indonaphten- $\beta$ -carbonsäure ist.



Es ist übrigens die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzylacetessigäther schon vor längerer Zeit von v. Pechmann<sup>1)</sup> versucht worden, derselbe hat die Methylindonaphtencarbonsäure höchst wahrscheinlich in Händen gehabt und sie als Dihydronaphtoësäure aufgefasst, indessen ausser der vorläufigen Mittheilung nichts über dieselbe veröffentlicht. Das von v. Pechmann aus der Dihydronaphtoësäure erhaltene Dihydronaphthalin muss natürlich als  $\alpha$ -( $\gamma$ )Methyl-indonaphthen aufgefasst werden<sup>2)</sup>.

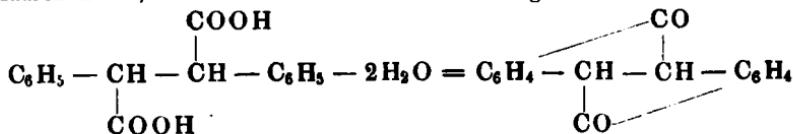
Direct vergleichbar mit der neuen Indonaphthensynthese ist die der Camaron- oder Furfuranderivate nach Hantzsch, während die analoge Synthese von Indol-<sup>3)</sup> und Thiophenderivaten noch zu verwirklichen bleibt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 516.

<sup>2)</sup> Es sind vermutlich noch weitere Indonaphpterivate in der Litteratur beschrieben; auch die Phtalylessigsäure liefert ein solches mit concentrirter Schwefelsäure, das von Gabriel (diese Berichte X, 1557) erhaltene Tribenzoylenbenzol ( $C_6H_4(CO_2C_6H_4CO_2)_3$ ) kann auch als Tri-Ketoindonaphthen bezeichnet werden.

In dem Dibenzylidicarbonid  $C_{16}H_{10}O_2$ , welches Reimer (vergl. diese Berichte XIV, 1802) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dibenzylcarbonsäuren erhielt, vermuthe ich ein nach der Gleichung:

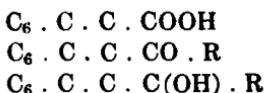


entstandenes Indonaphpterivat, dessen Untersuchung ich aufnehme.

<sup>3)</sup> Vergl. übrigens diese Berichte XVI, 926, 1041, 2261 und XVIII, 190.

Offenbar ist eine der Synthese der Methylindonaphthencarbonsäure analoge Reaction in sehr vielen Fällen möglich; die einfachsten Indonaphtederivate hoffe ich aus Zimmtaldehyd resp. Hydrozimmtaldehyd darstellen zu können; eine analoge Reactionsfähigkeit erwarte ich aber auch von Alkoholen.

Sowohl die in  $\beta$ -Stellung durch einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest (Pyridin-, Thiophen-, Furfurol-, Pyrrolrest?) substituirten Säuren als auch die Ketone oder Aldehyde und Alkohole:



werden zum Theil in Indonaphtederivate überführbar sein<sup>1)</sup>), vielleicht gelingt es uns die Constitutionsbedingungen ausfindig zu machen (vergl. die folgende Mittheilung).

Ich darf wohl an die Fachgenossen die Bitte richten, mir das Arbeitsgebiet für kurze Zeit zu überlassen, oder mich von Untersuchungen in demselben wissen zu lassen, um gleichzeitiges Arbeiten über denselben Gegenstand zu vermeiden.

### 333. W. Roser und E. Haseloff: Isomere Zimmtsäurederivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um uns ein ungestörtes Arbeiten zu sichern, berichte ich aus der Untersuchung über die Bibromzimmtsäure, welche ich mit Hrn. E. Haseloff weiterführe, dass bei der Einwirkung von Brom auf Phenylpropiolsäure neben der bei 100° schmelzenden Bibromzimmtsäure eine andere isomere Bibromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 139° entsteht und zwar scheint die zweite die in der Wärme beständigere zu sein.

Nur die erstere vom Schmelzpunkt 100° reagirt mit concentrirter Schwefelsäure und liefert, schon in der Kälte glatt, das Indonaphtederivat, ebenso wie auch von den Monobromzimmtsäuren nur die

<sup>1)</sup> Sind 4gliedrige und mehrgliedrige Ringe durch dieselbe Reaction herzustellen?