

211. Merck, E. Bericht über das Jahr 1901. Darmstadt 1902.  
 1622. Ditte, Alfred. Introduction à l'étude des métaux. Paris 1902.  
 1623. Blaise, F. E. A travers la matière et l'énergie. Paris.  
 1624. Fischer, Ferdinand. Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde und die Kohlennoth. Braunschweig 1901.  
 1625. Lewkowitsch, J. Laboratoriumsbuch für die Fett- und Oel-Industrie. Braunschweig 1902.  
 1626. Arata, Pedro N. Apuntes de Quimica. 3 Bände. Buenos Aires 1901.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

W. Will.

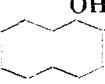
---

## Mittheilungen.

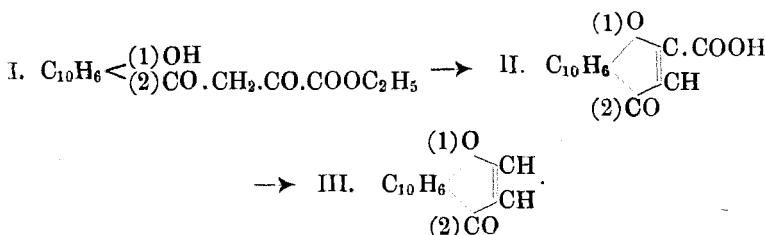
127. St. v. Kostanecki und G. Froemsdorff:  
 Ueber das  $\alpha$ -Naphtochromon.

(Eingegangen am 7. Februar 1902.)

Ebenso wie der Resacetophenonmonoäthyläther<sup>1)</sup> und der Phloracetophenondimethyläther<sup>2)</sup> lässt sich auch das 2-Aceto-1-naphtol,

 bei Gegenwart von metallischem Natrium mit

 Oxalsäureäthylester zu einem  $\beta$ -Diketon paaren. Der entstandene  $\alpha$ -Oxy-Naphtoylbrenztraubensäureäthylester (I) geht beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure in die  $\alpha$ -Naphtochromoncarbonsäure (II) über, welche bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung das  $\alpha$ -Naphtochromon (III) ergibt.



<sup>1)</sup> Kostanecki, Paul und Tambor, diese Berichte 34, 2475 [1901].

<sup>2)</sup> Siehe die folgende Mittheilung.

*o*-Oxy-Naphtoylbrenztraubensäureäthylester,  
 $\text{HO(1).C}_{10}\text{H}_6.(2)\text{CO.CH}_2.\text{CO.COOC}_2\text{H}_5.$

Zu einer lauwarmen Lösung von 3 g 2-Aceto-1-naphtol in 6 g Oxalsäureäthylester werden 0.8 g granuliertes Natrium hinzugesetzt. Es tritt sofort eine Reaction ein, und man erhält nach dem Erkalten eine röthlich gefärbte Masse, die in verdünnte Essigsäure eingetragen wird. Das rohe  $\beta$ -Diketon ist stets roth gefärbt, und es gelingt nicht, auch durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol, den hartnäckig anhaftenden rothen Farbstoff vollständig zu entfernen. Es erwies sich zweckmässig, das Reactionsproduct aus Essigester umzukristallisiren, welches Lösungsmittel den rothen Körper in Lösung behält. Man erhält so den *o*-Oxy-Naphtoylbrenztraubensäureäthylester in gelblichen Tafeln, die bei 114—115° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schmutzig roth gefärbt wird.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5.$  Ber. C 67.13, H 4.90.  
 Gef. » 66.77, 66.78, » 5.22, 4.76.

$\alpha$ -Naphtochromoncarbonsäure (Formel II).

Wird eine alkoholische Lösung des *o*-Oxy-Naphtoylbrenztraubensäureäthylesters mit Salzsäure (1.19 g) versetzt und am Rückflusskühler gekocht, so beginnt nach einiger Zeit ein voluminöser Niederschlag sich abzuscheiden, dessen Menge rasch zunimmt. Der abfiltrirte Körper wurde behufs Zersetzung des etwa neben der freien Säure entstandenen Aethylesters in warmer Sodalösung gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Die  $\alpha$ -Naphtochromoncarbonsäure ist selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich. Sie kristallisiert aus Eisessig in weissen Nadeln, die bei 277—278° unter Entwicklung von Kohlendioxyd schmelzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4.$  Ber. C 70.00, H 3.33.  
 Gef. » 69.70, » 3.38.

$\alpha$ -Naphtochromon (Formel III).

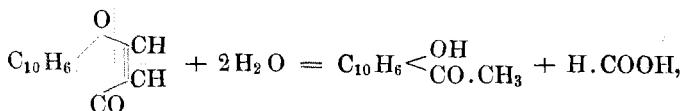
Erhitzt man die  $\alpha$ -Naphtochromoncarbonsäure in einer Retorte über ihren Schmelzpunkt, so findet stürmische Kohlensäureentwicklung statt, und es destillirt ein dickes Oel über, welches im Hals der Retorte kristallinisch erstarrt. Das erhaltene  $\alpha$ -Naphtochromon lässt sich aus verdünntem Alkohol umkristallisiren. Es bildet schöne, weisse, glänzende Nadeln, die aber schon beim Trocknen an der Luft matt werden und zu einem Pulver zerfallen. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystallchen gelb und liefern eine intensiv blaugrün fluorescirende Lösung.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2.$  Ber. C 79.52, H 4.08.  
 Gef. » 79.48, » 4.25.

Spaltung des  $\alpha$ -Naphtochromons durch Natriumalkoholat.

3 g des  $\alpha$ -Naphtochromons wurden mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von 6 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf verjagt und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisiert. Beim Einleiten von Kohlendioxyd schied sich ein Körper aus, der sich als 2-Aceto-1-naphthol erwies. Die vom 2-Aceto-1-Naphthol durch Ausäthern befreite Natriumbicarbonatlösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und in die klare Lösung Wasserdampf eingeleitet. Mit den Wasserdämpfen destillirte eine Fettsäure, welche die Reactionen der Ameisensäure gab und als Bleisalz isolirt wurde.

Das  $\alpha$ -Naphtochromon zerfiel beim Kochen mit Natriumalkoholat in 2-Aceto-1-naphthol und Ameisensäure nach folgender Gleichung:



lieferte also die analogen Spaltungsproducte wie alle von uns untersuchten Flavone unter denselben Bedingungen.

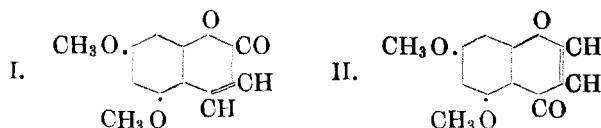
Bern, Universitätslaboratorium.

128. St. v. Kostanecki und J. C. de Ruijter de Wildt:  
Ueber das 1,3-Dioxychromon.

(Eingegangen am 7. Februar 1902.)

Im Jahre 1890 beschrieben Tilden und Beck<sup>1)</sup> unter dem Namen »Limettin« eine Substanz, welche sie beim Stehen des ätherischen Oeles vom Citrus limetta erhalten haben. Auf Grund weiterer Untersuchung ertheilte Tilden<sup>2)</sup> dem Limettin die Constitutionsformel  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{HO}_2)$ .

Da das Limettin beim Verschmelzen mit Kali in Phloroglucin und Essigsäure zerfällt, so konnte es entweder das 1,3-Dimethoxycumarin (I) oder das 1,3-Dimethoxychromon (II) sein.



<sup>1)</sup> Journal of Chem. Soc. 57, 323 (1890).

<sup>2)</sup> Journal of Chem. Soc. 61, 345.