

es ganz begreiflich, daß in diesem Methan-Kohlenstoff Zustände entstehen, die denjenigen des Triphenyl-methyls ähnlich sind und chromophore Wirkung ausüben.

Da diese Vorstellungen sich ohne Zwang auf die N-Atome der Azine, Oxazine, Thiazine übertragen lassen — der »Azonium«-Komplex verdankt seine Farbe ähnlichen Ursachen wie Diarylstickstoff —, so wird mit denselben die notwendige einheitliche Auffassung großer Farbsalz-Klassen erreicht.

### 34. S. Ruhemann und S. I. Levy: Über das [4'-Methoxy-1'-naphthyl]-2-chromon.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 12. Januar 1920.)

Die in dieser und der folgenden Arbeit niedergelegten Untersuchungen sind im Anschluß an Studien über die Säuren der Äthylen- und Acetylen-Reihen unternommen, die der Eine von uns (S. R.) teilweise in Gemeinschaft mit Schülern in dem englischen Journal veröffentlicht hat. Es war besonders die Überführung dieser Säuren in Chromone und Flavone, andererseits die Gewinnung der aus den aromatischen Säuren der Äthylen-Reihe durch Reduktion und darauf folgende Kondensation entstehenden Hydrindone in die Analogen des Triketo-hydrinden-Hydrats, die unsere Aufmerksamkeit in der letzten Zeit in Anspruch nahmen.

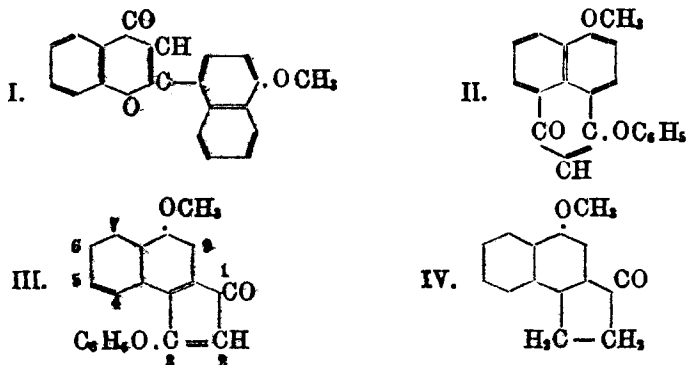
In der vorliegenden Mitteilung sind die in dieser Richtung ausgehend von der  $\beta$ -(4-Methoxy-1-naphthyl)-acrylsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot (1)\text{C}_{10}\text{H}_7(4) \cdot \text{OCH}_3$ , gewonnenen Resultate beschrieben. Versuche, die aus dieser Säure durch Reduktion leicht erhältliche  $\beta$ -(4-Methoxy-1-naphthyl)-propionsäure in das entsprechende Hydrindon umzuwandeln, waren erfolglos, und daher ließ sich auch das korrespondierende Triketo-hydrinden nicht gewinnen. Die aus der [Methoxy-naphthyl]-acrylsäure durch Brom-Addition und darauf folgende Behandlung des Dibromids mit alkoholischem Kali entstehende [4-Methoxy-1-naphthyl]-propionsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}:\text{C} \cdot (1)\text{C}_{10}\text{H}_7(4) \cdot \text{OCH}_3$ , wird durch Einwirkung von Salzsäure auf ihre alkoholische Lösung nicht nur esterifiziert, sondern es erfolgt zugleich Anlagerung von Chlorwasserstoff unter Bildung von  $\beta$ -[4-Methoxy-1-naph-

<sup>1)</sup> Die in dieser und den folgenden Mitteilungen niedergelegten experimentellen Arbeiten waren bereits beim Beginn des Jahres 1915 beendigt, leider konnte jedoch ihre Veröffentlichung erst jetzt erfolgen. S. R.

thyl- $\beta$ -chlor-acrylsäure-ester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CCl}\cdot(1)\text{C}_{10}\text{H}_7(4)\cdot\text{OCH}_3$ . In dieser Hinsicht entspricht das Verhalten der [Methoxy-naphthyl]-propionsäure demjenigen der in der folgenden Abhandlung beschriebenen [2,3-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure, die unter denselben Bedingungen in den 2,3-Dimethoxy- $\beta$ -chlor-zimtsäureester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CCl}\cdot(1)\text{C}_6\text{H}_3(2,3)\cdot(\text{OCH}_3)_2$ , übergeführt wird. Dieselbe Erfahrung hat seitdem auch Pfeiffer<sup>1)</sup> bei der *o*-Nitrophenyl-propionsäure gemacht; er erhielt unter denselben Bedingungen chlorhaltige Produkte, vermochte jedoch die Säure durch Einwirkung 3-proz. alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu esterifizieren,

Der Methylester der [Methoxy-naphthyl]-propionsäure läßt sich zwar mit Hilfe von Methylsulfat darstellen, jedoch kann statt dessen der erwähnte gechlorte Ester zum Aufbau des [4'-Methoxy-1'-naphthyl]-2-chromons (I) verwendet werden.

Durch Natriumphenolat wird der gechlorte Ester in den  $\beta$ -[4-Methoxy-1-naphthyl]  $\beta$ -phenoxy-acrylsäureester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)\cdot(1)\text{C}_{10}\text{H}_7(4)\cdot\text{OCH}_3$ , umgewandelt. Aus ihm entsteht unter dem Einfluß alkoholischen Kalis neben der entsprechenden Säure eine Verbindung, die aus ihr unter gleichzeitigem Verlust eines Moleküls Wasser hervorgeht. Was die Konstitution dieses Kondensationsprodukts anbetrifft, so wird man ihm von den beiden möglichen Formel II und III die Formel III zusprechen müssen, denn eine analoge Umwandlung erleidet — allerdings weniger leicht — die



2,3-Dimethoxy- $\beta$ -phenoxy-zimtsäure,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ).

Demzufolge ist die obige Verbindung (III) als Phenyläther des 3-Oxy-8-methoxy-[ $\alpha,\beta$ -naphtho-indons-1] zu betrachten.

<sup>1)</sup> A. 411, 100 [1916].

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

Ein Ringschluß zu Indandion-Verbindungen wurde bei der Verseifung der verschiedenen Aryläther der  $\beta$ -Oxy-zimtsäureester, die zur Synthese von Flavonen dienten, bislang nicht beobachtet. Es ist sehr wahrscheinlich, daß man ihm häufiger begegnen wird, zumal bei der Hydrolyse der Aryläther der Oxy-zimtsäureester, in denen durch die Anwesenheit gewisser Radikale der der Oxyarylgruppe benachbarte Benzol-Wasserstoff gelockert ist.

### Versuche.

$\beta$ -(4-Methoxy-1-naphthyl)-acrylsäureester,  
 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot(1)\text{C}_{10}\text{H}_7(4)\cdot\text{OCH}_3$ .

Der behufs Darstellung des Esters erforderliche 4-Oxy-naphthyl-1-aldehyd wird leicht nach Gattermanns Methode<sup>1)</sup> gewonnen: Durch Behandlung von  $\alpha$ -Naphthol mit wasserfreier Blausäure und trockenem Chlorwasserstoff in Gegenwart von Zinkchlorid entsteht das Hydrochlorid des entsprechenden Aldimids, das durch kochendes Wasser in den 4-Oxy-naphth-1-aldehyd übergeführt wird.

Sein Methyläther wurde mit Hilfe von Methyljodid und alkoholischem Kali dargestellt; wir fanden jedoch, daß er sich leichter und in einer Ausbeute von ca. 80% der berechneten durch Anwendung von Methylsulfat gewinnen läßt. Zu diesem Zwecke wird der Naphtholaldehyd in Methylalkohol gelöst und die Lösung mit methylalkoholischem Kali (1 Mol.), alsdann langsam mit Methylsulfat versetzt; man fügt darauf eine weitere Menge ( $\frac{1}{2}$  Mol.) des Alkalis, gelöst in Methylalkohol, hinzu und darauf die entsprechende Quantität Methylsulfat. Der so erhaltene 4-Methoxy-naphth-1-aldehyd,  $\text{CHO}\cdot(1)\text{C}_{10}\text{H}_7(4)\cdot\text{OCH}_3$ , ist ein gelbliches, unter 10 mm Druck bei 200–202° siedendes, stark lichtbrechendes Öl; Gattermann<sup>2)</sup> gibt den Kochpunkt unter 40 mm Druck bei 212°.

Durch allmählichen Zusatz des Aldehyds (1 Mol.) zu granuliertem Natrium (1 Atom) und einem Überschuß von Essigester nimmt das Gemisch eine dunkle Farbe an und erwärmt sich beträchtlich. Nach mehrstündigem Aufbewahren wird es auf Eis gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Das nach dem Abdampfen des Äthers und Essigesters verbleibende braune, dickflüssige Öl wird durch Vakuum-Destillation gereinigt. Es destilliert unter 10 mm Druck bei 230–240° in der Form eines gelben, langsam erstarrenden Öles. Der Ester wird leicht von Schwefelkohlenstoff und kochendem Alkohol aufgenommen und kry-

<sup>1)</sup> A, 357, 865 [1907].

<sup>2)</sup> l. c.

stallisiert aus der konzentrierten weingeistigen Lösung in gelblichen, bei 59° schmelzenden Prismen.

0.2020 g Sbst.: 0.5540 g  $\text{CO}_2$ , 0.1180 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 75.00, H 6.25.

Gef. » 74.80, » 6.21.

Durch alkoholisches Kali wird der Ester leicht verseift und liefert die

$\beta$ -(4-Methoxy-1-naphthyl)-acrylsäure,  
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (1)\text{C}_{10}\text{H}_7(4) \cdot \text{OCH}_3$ .

Sie wurde bereits von Roussel<sup>1)</sup> nach der Perkin'schen Methode erhalten, aber nicht näher untersucht; ihren Schmelzpunkt fand er bei 214°, während unser Präparat bei 215° schmolz. Die Säure ist nahezu unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroläther, sehr wenig löslich in Äther, reichlicher in Eisessig und siedendem Alkohol<sup>2)</sup>.

$\beta$ -(4-Methoxy-naphthyl)-propionsäure,  
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (1)\text{C}_{10}\text{H}_7(4) \cdot \text{OCH}_3$ .

Sie entsteht durch Reduktion der ungesättigten Säure mittels Natriumamalgams. Dieses wird im Überschuß unter Turbinieren der Lösung der Säure in Natriumcarbonat eingetragen; nach mehrstündiger Dauer der Operation ist die Reduktion beendigt. Die aus der alkalischen Flüssigkeit durch Zusatz von verdünnter Salzsäure gefällte Methoxy-naphthyl-propionsäure löst sich äußerst wenig in siedendem Wasser, wird jedoch leicht von Alkohol aufgenommen und krystallisiert aus verdünntem Weingeist in farblosen, bei 163–164° schmelzenden Nadeln<sup>3)</sup>.

0.2020 g Sbst.: 0.5405 g  $\text{CO}_2$ , 0.1095 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 73.04, H 6.08.

Gef. » 72.95, » 6.02.

Das Silber Salz der Säure wird auf Zusatz von Silbernitrat zu der ammoniakalischen Lösung der Säure als weißer Niederschlag gefällt, der sich bei Wasserbadtemperatur sowohl wie im Lichte bräunt.

0.2225 g Sbst.: 0.0735 g Ag.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Ag}$ . Ber. Ag 32.04. Gef. Ag 32.03.

<sup>1)</sup> Bl. [3] 17, 814 [1897].

<sup>2)</sup> Seitdem wurde die Säure von Windaus und Bernthsen-Buchner (B. 50, 1120 [1917]) in einer Ausbeute von 20% durch 48-stündiges Kochen des Aldehyds mit essigsaurem Natrium und Essigsäure-anhydrid dargestellt.

<sup>3)</sup> Sie wurde seitdem von Windaus und Bernthsen-Buchner (l. c.) durch Reduktion der [Methoxy-naphthyl]-acrylsäure nach der Paal'schen Methode gewonnen und ihr Schmp. bei 165–166° gefunden.

Der Äthylester,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot(1)\text{C}_{10}\text{H}_8(4)\cdot\text{OCH}_3$ , entsteht durch Sättigen der Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff in der Form eines farblosen Öls, das unter 10 mm Druck bei 206—207° siedet.

0.2345 g Sbst.: 0.6398 g  $\text{CO}_2$ , 0.1470 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 74.42, H 6.98.

Gef. » 74.44, » 6.96.

Versuche, die  $\beta$ -(4-Methoxy-naphthyl)-propionsäure in das Hydrindon (IV) überzuführen, waren erfolglos. Versetzt man die Suspension der Säure in Benzol oder Petroläther mit Phosphorpentachlorid, so erhält man eine dunkle Lösung, die bei der Einwirkung von Chloraluminium Salzsäuregas entwickelt. Beim Aufarbeiten der Reaktionsflüssigkeit in üblicher Weise entsteht ein öliges Produkt, das selbst bei längerem Verweilen im Exsiccator keine Krystalle absetzt und sich bei der Vakuum-Destillation zersetzt.

$\beta$ -(4-Methoxy-1-naphthyl)- $\alpha,\beta$ -dibrom-propionsäureester,  
 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot(1)\text{C}_{10}\text{H}_8(4)\cdot\text{OCH}_3$ .

Er bildet sich in quantitativer Ausbeute durch Behandlung der mit Eis gekühlten Lösung des ungesättigten Esters in Schwefelkohlenstoff mit der berechneten Menge Brom. In Gegenwart direkten Sonnenlichts wird das Halogen rasch absorbiert und bei Anwendung einer mäßigen Quantität des Lösungsmittels scheidet sich der größte Teil des Dibromids krystallinisch ab; aus dem Filtrat gewinnt man durch Abrauchen des Schwefelkohlenstoffs bei niedriger Temperatur und schließlich im luftverdünnten Raum eine weitere Menge des Körpers. Aus Petroläther (Sdp. 50—60°) krystallisiert er in farblosen Nadeln, die bei 108—109° unter Zersetzung schmelzen.

0.2120 g Sbst.: 0.3580 g  $\text{CO}_2$ , 0.0720 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}_2$ . Ber. C 46.18, H 3.85.

Gef. » 46.05, » 3.78.

Der Ester ist wenig beständig; er löst sich leicht in heißem Alkohol, dabei tritt jedoch Zersetzung ein unter Abscheidung eines dunklen, schleimigen Produkts. Ähnlich verhält sich seine Solution in siedendem Schwefelkohlenstoff, löst man ihn aber darin bei einer Temperatur von 30—35° und kühlt die Lösung auf —10° ab, so scheidet er sich fast vollständig in farblosen Krystallen ab. Am besten eignet sich zur Reinigung siedender Petroläther.

[4-Methoxy-1-naphthyl]-propionsäure,  
 $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot(1)\text{C}_{10}\text{H}_8(4)\cdot\text{OCH}_3$ .

Beim allmählichen Eintragen des Dibromesters in die alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd (3 Mol.) tritt unter Wärmeentwicklung

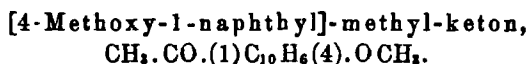
Reaktion ein, die nach 2-stündiger Digestion der Mischung auf dem Wasserbade beendet ist. Der nach dem Abdampfen des Alkohols verbleibende Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung, nach Entfernen der geringen öligen Abscheidung durch Ausziehen mit Äther, mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die [Methoxy-naphthyl]-propionsäure, die als gelber Niederschlag ausfällt, wird in kochendem Benzol gelöst und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in gelben, bei 159° unter Gasentwicklung schmelzenden Nadeln ab.

0.1970 g Sbst.: 0.5365 g CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.33, H 4.43.

Gef. • 74.27, • 4.40.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigester; sie schmilzt unter heißem Wasser und zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von



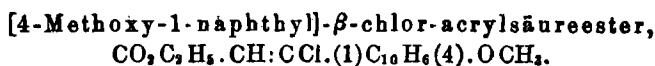
Nach 12-stündigem Kochen der Propionsäure mit Wasser extrahiert man mit Äther, behandelt die ätherische Lösung — behufs Entfernung der unangegriffenen Säure — mit Soda und verdampft alsdann den Äther. Das zurückbleibende Keton destilliert unter 15 mm Druck bei 224—225° als gelbes Öl, das im Laufe von 2—3 Tagen zu einer festen Masse erstarrt. Es wird leicht von Benzol und kochendem Petroläther aufgenommen und krystallisiert aus der letzteren Lösung in farblosen Prismen, die bei 72—73° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen.

0.1880 g Sbst.: 0.5380 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.00, H 6.00.

Gef. • 78.00, • 5.88.

Wie zu erwarten, ist das Keton unlöslich in Alkalien, seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.



Während die [Methoxy-naphthyl]-propionsäure erst nach längerem Kochen mit Wasser zersetzt und auch von Alkalien wenig angegriffen wird, ist sie selbst bei niedriger Temperatur sehr empfindlich gegen Mineralsäuren; in dieser Hinsicht unterscheidet sie sich wesentlich von der Phenyl-propionsäure, die durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ihre alkoholische Lösung ziemlich glatt in ihren Ester übergeführt wird. Leitet man das Gas in eine solche Lösung der [Meth-

oxy-naphthyl]-propionsäure, so tritt selbst bei 0° intensive Violett-färbung ein; aus der mit dem Gase gesättigten Lösung läßt sich nur eine geringe Menge eines chlorhaltigen Öls gewinnen. Ein solches wird jedoch in recht guter Ausbeute erhalten, wenn die [Methoxy-naphthyl]-propionsäure, gelöst in Alkohol, der 2–3% Chlorwasserstoff enthält, längere Zeit unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt wird. Nach 6-stündigem Kochen mischt man die erkaltete Lösung mit Wasser, extrahiert mit Äther, wäscht die ätherische Schicht mit Natriumcarbonat (der alkalische Auszug enthält etwas unangegriffene Säure) und verdampft den Äther. Der zurückbleibende, chlorhaltige Ester siedet unter 15 mm Druck bei 230–240° unter teilweiser Zersetzung. Das Destillat ist ein gelbes, dickflüssiges Öl, dessen Analyse trotz des recht unscharfen Kochpunktes Werte lieferte, die mit der Theorie gut übereinstimmen.

0.1835 g Sbst.: 0.4440 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 66.09, H 5.16.

Gef. » 66.00, » 5.18.

[4-Methoxy-1-naphthyl]-propionsäure-methylester,  
CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. C:C.(1)C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(4).OCH<sub>3</sub>.

Da sich der Ester nach der üblichen Methode nicht gewinnen läßt, wurde versucht, ihn durch Digestion des Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl darzustellen. Dieser Versuch scheiterte jedoch an dem Umstande, daß der gelbe, gelatinöse Niederschlag, der auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung der Säure in wenig Ammoniak entsteht, einen höheren Prozentsatz an Silber besitzt, als dem normalen Silbersalz entspricht. — Wie vor auszusehen war, kann der Ester auch nicht mit Hilfe des Säurechlorids erhalten werden. Phosphorpentachlorid wirkt zwar sehr leicht auf die in Benzol suspendierte Säure ein unter Bildung einer dunklen Lösung, allein das nach dem Abdampfen des Benzols verbleibende Öl zersetzt sich bei der Vakuum-Destillation.

Die Darstellung des Methylesters gelingt jedoch bei Anwendung von Methylsulfat. Zu diesem Zwecke behandelt man die methyl-alkoholische Lösung der Säure nacheinander mit einer äquimolekularen Menge von Kaliumhydroxyd, gelöst in Methylalkohol, und Methylsulfat; die Mischung erwärmt sich und geseht nach einiger Zeit zu einer halbfesten Masse. Sie wird mit Wasser und Äther geschüttelt, die ätherische Schicht alsdann mit Natriumcarbonat behandelt und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet; nach dem Abdampfen des Äthers verbleibt ein Öl, das nach kurzer Zeit fest wird. Der so erhaltene Methylester wird reichlich von kochendem Methylalkohol aufgenommen und krystallisiert aus dieser Lösung in farblosen, bei 97° schmelzenden Nadeln.

0.2162 g Sbst.: 0.5943 g CO<sub>2</sub>, 0.0963 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 74.97, » 4.98.

Unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichts nehmen die Krystalle eine gelbe Farbe an, allein die Umwandlung vollzieht sich recht langsam, denn nach 3-tägiger Belichtung trat eine nur geringe Depression des Schmelzpunktes ein, und durch Umlösen des gelben Produktes wurde der größte Teil des ursprünglichen farblosen Körpers zurückgewonnen.

#### Äthylester der [4-Methoxy-1-naphthyl]-propionsäure.

Auch dieser Ester konnte, wenngleich in nur recht geringer Menge, durch 5-stündiges Kochen der Säure mit einer Lösung von Natrium (1 Atom) in absolutem Alkohol und Jodäthyl erhalten werden. Behufs seiner Isolierung wird das unangegriffene Jodid durch Destillation entfernt, die verbleibende Flüssigkeit nach dem Mischen mit Wasser mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Soda behandelt. Nach dem Abdampfen des Äthers verbleibt ein Öl, das nach kurzer Zeit zu einer festen Masse erstarrt, die von Alkohol leicht aufgenommen wird und aus Petroläther. in dem sie weit weniger löslich ist, in gelblichen, bei 81—82° schmelzenden Prismen krystallisiert.

0.2075 g Sbst.: 0.5730 g CO<sub>2</sub>, 0.1035 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.59, H 5.51.

Gef. » 75.31, » 5.54.

#### β-[4-Methoxy-1-naphthyl]-β-phenoxy-acrylsäureester und seine Hydrolyse.

Behufs Gewinnung des Esters geht man zweckmäßig von dem verhältnismäßig leicht erhältlichen β-[4-Methoxy-1-naphthyl]-β-chlor-acrylsäureester aus, dessen Darstellung oben beschrieben wurde. Man fügt ihn zu der heißen Lösung der berechneten Menge Natrium (1 At.) in einem Überschuß von Phenol und kocht die Mischung 1 Stunde; nach dem Erkalten schüttelt man die Reaktionsmasse mit verdünnter Schwefelsäure und Äther, entfernt aus der ätherischen Schicht das überschüssige Phenol durch Kalilauge und verdampft den Äther. Der als rötliches, zähes Öl zurückbleibende Ester zeigt keine Neigung zur Krystallisation. Er wurde nicht weiter gereinigt, sondern alsbald durch 1-stündiges Kochen mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbade verseift. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Zusatz von Wasser zu dem Rückstand geht alles in Lösung bis auf eine geringe Menge eines Öls, das sich



durch Äther leicht entfernen läßt. Beim Ansäuern der alkalischen Schicht mit verdünnter Salzsäure wird eine halb feste Masse gefällt, die ein Gemenge zweier Körper ist. Der eine ist die  $\beta$ -[4-Methoxy-1-naphthyl]- $\beta$ -phenoxy-acrylsäure, während der andere sich von dieser Säure in der Zusammensetzung durch den Mindergehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet. Wie oben angedeutet, ist die letztere Verbindung

der Phenyläther des 3-Oxy-8-methoxy-  
[ $\alpha,\beta$ -naphthindons-1] (Formel III).

Seine Trennung von der gleichzeitig entstehenden [Methoxy-naphthyl]- $\beta$ -phenoxy-acrylsäure läßt sich leicht durch Behandlung der ätherischen Lösung des Produktes der Hydrolyse mit Natriumcarbonat bewerkstelligen. Aus der ätherischen Schicht scheidet sich im Verlauf mehrerer Stunden das Indon-Derivat ab, das aus Alkohol, in dem es selbst bei der Siedehitze schwer löslich ist, in farblosen, bei 186—187° schmelzenden Prismen krystallisiert.

0.2020 g Sbst.: 0.5885 g  $\text{CO}_2$ , 0.0880 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1812 g Sbst.: 0.5277 g  $\text{CO}_2$ , 0.0770 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 79.48, H 4.64.  
Gef. » 79.46, 79.43, » 4.84, 4.72.

Der Körper ist unlöslich sowohl in Alkalien wie in ihren Carbonaten; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief gelb gefärbt.

Die

$\beta$ -[4-Methoxy-1-naphthyl]- $\beta$ -phenoxy-acrylsäure,  
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot (1) \text{C}_{10}\text{H}_6 (4) \cdot \text{OCH}_3$ ,

wird aus dem oben erwähnten, mittels Soda erhaltenen Auszug auf Zusatz verdünnter Salzsäure gefällt. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol und scheidet sich aus der roten Lösung in bräunlichen Prismen ab, die bei 180—181° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1993 g Sbst.: 0.5475 g  $\text{CO}_2$ , 0.0915 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 75.00, H 5.00.  
Gef. » 74.92, » 5.10.

Das

[4'-Methoxy-1'-naphthyl]-2-chromon (Formel I)

ist isomer mit dem Phenyläther des 1-Oxy-5-methoxy-[ $\alpha,\beta$ -naphthindons-3], und seine Gewinnung erfolgt nach derselben Methode, welche von den  $\beta$ -Oxy-aryl-zimtsäuren zu den Flavonen führt. Man fügt zu der Suspension der Säure (2.3 g) in Benzol Phosphorpentachlorid (1.5 g) und erwärmt auf dem Wasserbade; die in kurzer Zeit

unter Salzsäure-Entwicklung erfolgte Lösung wird abgekühlt und allmählich mit Aluminiumchlorid (5—6 g) versetzt. Die Reaktion geht unter Wärmeentwicklung vor sich und ist nach ca. 20 Minuten beendet. Man gießt alsdann die dunkle Reaktionsflüssigkeit auf Eis, wäscht die sich ausscheidende, rötlich gefärbte Substanz zunächst mit Natriumcarbonat, darauf mit Wasser und löst sie in heißem Alkohol. Aus der roten, tief grün fluorescierenden Lösung scheidet sich das Chromon-Derivat in hellgelben Nadeln ab, die bei 177—178° schmelzen.

0.1455 g Sbst.: 0.4240 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 79.48, H 4.64.

Gef. • 79.47, • 4.74.

Der Körper ist wenig löslich in Äther; von Alkohol wird er bei gewöhnlicher Temperatur schwer aufgenommen, leicht jedoch in der Siedehitze. Charakteristisch für ihn ist die rote Farbe und die grüne Fluoreszenz seiner alkoholischen Lösung, sowie die gelbe Farbe seiner Solution in konz. Schwefelsäure; auch diese fluoresciert grün, allein weniger stark als die erstere.

Durch 1-stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) wird das [Methoxy-naphthyl]-chromon entmethyliert. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird durch Waschen mit schwelliger Säure hellbraun; es löst sich zum größten Teil in verdünnter Kalilauge und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Infolge von Materialmangel mußte die nähere Untersuchung des vorliegenden [Oxy-naphthyl]-chromons unterbleiben.

### 35. S. Ruhemann: Über die [2.3-Dimethoxy-phenyl]-propiolsäure und das 4.5-Dimethoxy-hydrindon.

(Eingegangen am 20. Januar 1920.)

Ausgangspunkt der in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche war das o-Vanillin (I.), das F. Nölting<sup>1)</sup> eingehend untersucht hat. Der durch Methylieren mittels Methylsulfats daraus entstehende 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd wird durch Einwirkung von Natrium und Äthylacetat in den 2.3-Dimethoxy-zimtsäureester übergeführt. Ausgehend von diesem Ester, gelangt man über sein Dibromid zu der [2.3-Dimethoxy-phenyl]-propiolsäure,



die durch Einwirkung von Salz-äuregas auf ihre alkoholische Lösung — analog der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen [4-

<sup>1)</sup> A. ch. [8] 19, 476 [1910].