

mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und mit Petroläther versetzt. Dabei schieden sich farblose Krystalle vom Schmp. 78° ab. D. Bodroux und R. Thomassin<sup>5)</sup> geben für diese Säure den Schmp. 78.5° an.

#### VII. Hydrierung von *O*-Acetyl-mandelsäureestern bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Eine Lösung von  $\frac{1}{20}$  Mol Ester in 80 ccm Eisessig wurde mit 5 g konz. Schwefelsäure (verdünnt mit 10 ccm Eisessig) versetzt und nach Zugabe von 1 g Palladium-Mohr bei Zimmertemperatur und 2.5 atü hydriert. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei den Versuchen der III. Reihe. Die Hydrierung des *O*-Acetyl-mandelsäureesters ergab etwa 70% Phenylelessigsäure und die Hydrierung des 4-Äthyl-*O*-acetyl-mandelsäureesters etwa 50% 4-Äthyl-phenylelessigsäure.

#### 47. Karl Kindler und Tsauping Li: Über neue und über verbesserte Wege zum Aufbau von pharmakologisch wichtigen Carbonsäuren, IV. Mitteil.\*): Über den Aufbau von substituierten $\beta$ -Phenyl-propionsäuren aus Aryläthylketonen.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Hansische Universität.]

(Eingegangen am 27. Januar 1941.)

Die  $\beta$ -Phenyl-propionsäure zeichnet sich unter den aliphatisch-aromatischen Carbonsäuren durch eine geringe Giftigkeit für Warmblüter und eine relativ große Giftigkeit für Bakterien aus. Sie ist für manche Bakterien stärker giftig als Phenol<sup>1)</sup>. Und noch günstiger als die Phenylpropionsäure werden sicherlich viele ihrer Derivate wirken.

Andererseits kennt man bequeme und ergiebige Wege von  $\beta$ -Aryl-propionsäuren zu pharmakologisch wichtigen  $\beta$ -Aryl-äthylaminen<sup>2)</sup>.

Nun gelangt man zur  $\beta$ -Phenyl-propionsäure selbst ausgehend vom Benzylchlorid<sup>3)</sup>, Benzylacetat<sup>4)</sup>, Benzaldehyd und von den Halogeniden<sup>5)</sup> des Phenyl-äthylalkohols. Für die praktische Darstellung von substituierten  $\beta$ -Phenyl-propionsäuren kommen aber diese Wege meist nicht in Frage, weil die erforderlichen Ausgangsprodukte schwer zugänglich sind.

Aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen, nämlich aus substituierten Benzoesäureestern, kann man, nach einer früheren Mitteilung<sup>6)</sup>, manche substituierte  $\beta$ -Phenyl-propionsäureester auf dem schematisch angedeuteten Wege bereiten:

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] **6**, 1411 [1939] (C. **1940** I, 207).

<sup>\*)</sup> III. Mitteil. s. vorangehende Arbeit.

<sup>1)</sup> Laws u. Parey, Journ. Physiol. **17**, 360 [1891].

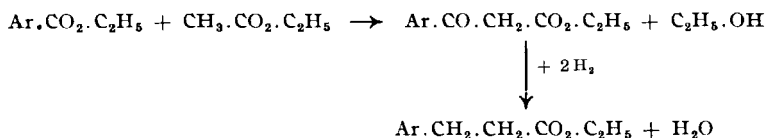
<sup>2)</sup> Kindler, Arch. Pharmaz. **269**, 70 [1931].

<sup>3)</sup> Mevs u. Weith, B. **10**, 758 [1877].

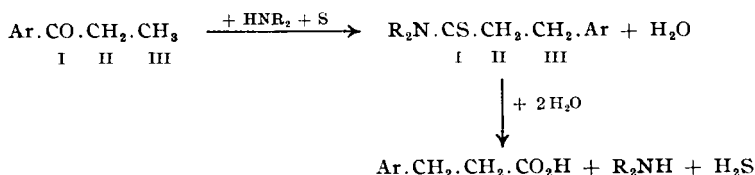
<sup>4)</sup> Bacon, Amer. chem. Journ. **33**, 93 [1905].

<sup>5)</sup> Grignard, Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1049 [1904]; E. Fischer u. Schmitz, B. **39**, 2209 [1906].

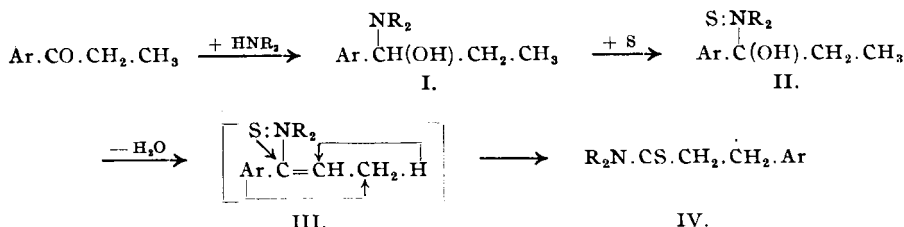
<sup>6)</sup> Kindler u. Peschke, Arch. Pharmaz. **271**, 431 [1933].



Ein neuer Weg geht von leicht zugänglichen Aryläthylketonen aus. Sie setzen sich mit sekundären Aminen — meist benutzten wir Dimethylamin — und Schwefel zu *N*-Dialkyl-arylthiopropionamiden um, deren Hydrolyse die zugehörigen  $\beta$ -Aryl-propionsäuren liefert:



Bei der Bildung des Thioamids wandert der aromatische Rest Ar von C<sup>I</sup> nach C<sup>III</sup>, eine Wanderung, die wir durch folgende Annahme deuten: zuerst entsteht aus dem primär gebildeten Hydramin (I) durch Anlagerung von Schwefel ein Aminsulfid (II); dann wird Wasser abgespalten unter Bildung eines Propylen-Derivats (III); schließlich bildet sich aus ihm durch Wanderung des Schwefels vom Stickstoff zum benachbarten Kohlenstoff und durch nachfolgende Wanderung eines Methylwasserstoffs sowie des aromatischen Restes ein *N*-Dialkyl-thiopropionamid (IV):



Wir haben bisher folgende 11 substituierte  $\beta$ -Phenyl-propionsäuren aufgebaut. Von ihnen sind die bisher unbekannten durch + gekennzeichnet:

- 1) 4-Methyl- $\beta$ -phenyl-propionsäure
- 2) 4-Äthyl- $\beta$ -phenyl-propionsäure
- + 3) 4-Fluor- $\beta$ -phenyl-propionsäure
- 4) 4-Chlor- $\beta$ -phenyl-propionsäure
- 5) 4-Brom- $\beta$ -phenyl-propionsäure
- 6) 4-Jod- $\beta$ -phenyl-propionsäure
- 7) 4-Methoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure
- 8) 3,4-Dimethoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure
- + 9) 3-Methyl-4-methoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure
- + 10) 4-Methylmercapto- $\beta$ -phenyl-propionsäure
- + 11)  $\beta$ -[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure.

Auf dem neuen Wege wird man noch viele andere Vertreter dieser Verbindungsklasse gewinnen. Das gilt besonders für Säuren, die im aromatischen Rest als Substituenten Kohlenwasserstoff-Reste, Halogene, Alkoxy-Gruppen, oder Alkylmercapto-Gruppen tragen. Wichtig ist, daß die benötigten Aryl-äthylketone sich aus sehr leicht zugänglichen aromatischen Verbindungen wie aus Alkyl- und Halogenbenzolen sowie aus Phenol- und Thiophenoläthern mit gutem Ergebnis bereiten lassen. Der Weg ist auch in solchen Fällen gangbar, wo die katalytische Hydrierung von substituierten Phenylacrylsäuren deswegen nicht zum Ziel führt, weil der Substituent entweder vom katalytisch angeregten Wasserstoff angegriffen wird, wie z. B. manche Halogene, oder den Katalysator vergiftet, wie z. B. der Thioäther-Rest.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Allgemeines, betreffend die Darstellung der Aryläthylketone, $\text{Ar} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Der zu acylierende Stoff und das Propionylchlorid wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst. In die kräftig gerührte und gegen Feuchtigkeit geschützte Lösung wurde allmählich das fein gepulverte Aluminiumchlorid eingetragen. Darauf wurde solange bei Zimmertemperatur weiter gerührt, bis die Reaktion beendet war.

Von dieser Arbeitsweise wurde bei der Bereitung des 4-Methoxy- und des 3,4-Dimethoxy-propiofenons insofern abgewichen, als das Anisol bzw. das Veratrol, gelöst in Schwefelkohlenstoff, zugetropft wurde zu dem Gemisch von Aluminiumchlorid, Propionylchlorid und Schwefelkohlenstoff.

Bei der Aufarbeitung wusch man die Benzol-Lösung des Reaktionsgemisches nacheinander mit verd. Salzsäure, verd. Natronlauge und Wasser und trocknete sie über Pottasche. Das nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene rohe Aryläthylketon wurde durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck oder durch Umkrystallisieren gereinigt.

#### II. Allgemeines, betreffend die Darstellung der *N*-Dimethyl-arylthiopropionamide, $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

$\frac{1}{10}$  Mol Aryläthylketon wurde unter guter Kühlung mit etwas mehr als  $\frac{1}{10}$  Mol Dimethylamin (etwa 10% Überschuß) versetzt und das Gemisch nach Zugabe der atomaren Menge Schwefel 4 Stdn. im Ölbad auf 140–150° erhitzt. Die Umsetzung erfolgte in der früher<sup>7)</sup> beschriebenen und skizzierten Apparatur.

Bei der Umsetzung kleiner Mengen kann man, wie wir fanden, diese Apparatur entbehren, wenn man dem Reaktionsgemisch pro  $\frac{1}{20}$  Mol Keton etwa 3 ccm Benzol zusetzt. In diesem Falle kann die Reaktion in einem starkwandigen Einschnmelzrohr durchgeführt werden. Die Aufarbeitung erfolgte entsprechend der früher<sup>7)</sup> gegebenen Vorschrift. Zur Reinigung wurden die Thioamide nach der Destillation unter vermindertem Druck in Äther oder Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Bei mehreren Thioamiden wurde von einer Reinigung bis zur Schmelzpunktskonstanz Abstand genommen, weil das Ziel der Arbeit die Bereitung von  $\beta$ -Aryl-propionsäuren aus Aryläthylketonen ist, wobei die Thioamide Zwischenprodukte sind.

<sup>7)</sup> Kindler, Arch. Pharmaz. **265**, 406 [1927].

### III. Allgemeines, betreffend die Verseifung der *N*-Dialkyl-arylthiopropionamide zu $\beta$ -Aryl-propionsäuren, $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Die Thioamide wurden mit der etwa 9-fachen Menge 10-proz. Kalilauge versetzt und das Gemisch so lange am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis völlige Verseifung eingetreten war. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit so viel Salzsäure versetzt, bis sie nur noch schwach alkalisch war, mit Tierkohle geschüttelt und das Filtrat mit Salzsäure kongosauer gemacht. Die abgeschiedene  $\beta$ -Aryl-propionsäure wurde beim Ansaugen mit Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat ließen sich durch Ausäthern noch kleine Mengen der gewünschten Säure erhalten. In den meisten Fällen war die ausgefällte Säure sofort rein. Wo das nicht der Fall war, wurde sie durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt.

#### 1) 4-Methyl-phenylpropionsäure aus Toluol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Toluol wurde nach den Angaben von E. Fanto und H. Pierstorff<sup>8)</sup> in 4-Methyl-propiophenon umgewandelt. Bei der Umsetzung dieses Ketons gemäß der voranstehenden allgemeinen Vorschrift wurde *N*-Dimethyl-[4-methyl-phenyl]-thiopropionamid in einer Ausbeute von 58% d. Th. erhalten. Das Thioamid siedete bei 225° (18 mm) und schmolz bei 48–49°.

Die Verseifung des Thioamids lieferte sofort reine 4-Methyl-phenylpropionsäure vom Schmp. 116°. Ebenso schmolz ein Gemisch dieser Säure mit einer durch katalytische Hydrierung von 4-Methyl-zimtsäure erhaltenen Säure.

#### 2) 4-Äthyl-phenylpropionsäure aus Äthylbenzol, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Bei der Umsetzung von 46.6 g Äthylbenzol mit 48.3 g Propionchlorid und 70 g Aluminiumchlorid unter Verwendung von 400 ccm Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel wurden 74% 4-Äthyl-propiophenon erhalten, wenn das Reaktionsgemisch 60 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt wurde. Das Keton siedete bei 138° (17 mm). Seine Umsetzung mit Dimethylanilin und Schwefel ergab *N*-Dimethyl-[4-äthyl-phenyl]-thiopropionamid, ein zähes Öl vom Sdp.<sub>13</sub> 295–310°. Da das Produkt nicht krystallisierte, wurde das Rohprodukt verseift. Die dabei erhaltene 4-Äthyl-phenylpropionsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 73°<sup>9)</sup>.

4.052 mg Subst.: 11.030 mg  $\text{CO}_2$ , 2.850 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (178.1). Ber. C 74.12, H 7.92. Gef. C 74.26, H 7.87.

#### 3) 4-Fluor-phenylpropionsäure aus Fluorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

48 g Fluorbenzol wurden unter Verwendung von 200 ccm Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel mit 60 g Propionylchlorid und 80 g Aluminiumchlorid umgesetzt. Dabei wurde zunächst 3 Stdn. bei 0° und dann 130 Stdn.

<sup>8)</sup> B. **35**, 2252 [1902].

<sup>9)</sup> G. Levy gibt als Schmelzpunkt dieser Säure 73.5° an: Ann. Chim. [11] **9**, 5 [1938] (C. 1938 I, 2351).

bei Zimmertemperatur gerührt. Das in einer Ausbeute von 78% d. Th. erhaltene 4-Fluor-propionphenon siedete bei 105—107° (22 mm).

3.960 mg Sbst.: 10.290 mg CO<sub>2</sub>, 2.175 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>OF (152.07). Ber. C 71.02, H 5.96. Gef. C 70.87, H 6.10.

Das bei der Umsetzung des 4-Fluor-propionphenons mit Dimethylamin und Schwefel erhaltene *N*-Dimethyl-[4-fluor-phenyl]-thiopropionamid siedete unter einem Druck von 26 mm bei 220° und schmolz bei 57—58°. Die Ausbeute betrug 40% d. Theorie. Die Verseifung des Thioamids ergab sofort reine 4-Fluor-phenylpropionsäure, die bei 91° schmolz.

4.485 mg Sbst.: 10.570 mg CO<sub>2</sub>, 2.28 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>F (168.07). Ber. C 64.26, H 5.39. Gef. C 64.27, H 5.64.

4) 4-Chlor-phenylpropionsäure aus Chlorbenzol,  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H.

4-Chlor-propionphenon wurde in analoger Weise dargestellt wie 4-Fluor-propionphenon. Das Keton siedete bei 125—126° (13 mm) und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 37—38°. Die Ausbeute betrug 79% d. Theorie. Das bei der üblichen Umsetzung mit Dimethylamin und Schwefel erhaltene *N*-Dimethyl-[4-chlor-phenyl]-thiopropionamid schmolz bei 64°.

Die Verseifung des Thioamids ergab 4-Chlor-phenylpropionsäure vom Schmp. 125°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Gemisch dieser Säure mit einer 4-Chlor-hydrozimtsäure, die durch auswählende Hydrierung von 4-Chlor-zimtsäure mittels Palladium-Mohrs in Tetralin<sup>10)</sup> erhalten worden war.

5) 4-Brom-phenylpropionsäure aus Brombenzol,  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H.

Brombenzol wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (s. S. 323) in 4-Brom-propionphenon umgewandelt. Das Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt: Schmp. 47—48°. Die Ausbeute betrug 74% d. Theorie. Bei der Umsetzung dieses Ketons mit Dimethylamin und Schwefel wurde *N*-Dimethyl-[4-brom-phenyl]-thiopropionamid vom Sdp.<sub>17</sub> 243° und vom Schmp. 71—72° erhalten. Seine Verseifung ergab die bereits von Gabriel und Zimmermann<sup>11)</sup> beschriebene 4-Brom-phenylpropionsäure. Sie schmolz, übereinstimmend mit den Angaben der Literatur<sup>11)</sup>, bei 136°.

6) 4-Jod-phenylpropionsäure aus Jodbenzol,  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>J·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H.

4-Jod-propionphenon, das aus Jodbenzol in der gleichen Weise gewonnen wurde wie 4-Fluor-propionphenon aus Fluorbenzol, ergab bei der Umsetzung mit Dimethylamin und Schwefel *N*-Dimethyl-[4-jod-phenyl]-thiopropionamid vom Schmp. 112—113°. Die bei der Verseifung dieses Thioamids erhaltene 4-Jod-phenylpropionsäure schmolz, übereinstimmend mit den Angaben von Gabriel und Herzberg<sup>11)</sup>, bei 140°.

<sup>10)</sup> Kindler u. Peschke, A. **497**, 196 [1932].

<sup>11)</sup> s. S. Gabriel u. M. Herzberg, B. **16**, 2040 [1883].

7) 4-Methoxy-phenylpropionsäure aus Anisol,  
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}.$

50.4 g Anisol ließ man langsam in ein Gemisch von 22.3 g Propionylchlorid, 123 g Aluminiumchlorid und 350 ccm Schwefelkohlenstoff eintröpfeln. Das Gemisch wurde zunächst 1 Stde. unter Kühlung mit Eis und dann 6 Stdn. bei Zimmertemperatur kräftig gerührt. Das in einer Ausbeute von 64% d. Th. (berechnet auf Propionylchlorid) erhaltene 4-Methoxy-propio-phenon siedete bei 148—149° (14 mm). Es erstarrte in der Vorlage zu farblosen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 30—31° schmolzen.

Bei der Umsetzung dieses Ketons mit Dimethylamin und Schwefel wurde *N*-Dimethyl-[4-methoxy-phenyl]-thiopropionamid vom Sdp.<sub>17</sub> 240—250° erhalten.

Das rohe Thioamid wurde aus Benzol umkrystallisiert. Danach schmolz es bei 70°. Seine Verseifung ergab sofort reine 4-Methoxy-phenylpropionsäure vom Schmp. 102°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte ein Gemisch dieser Säure mit einer 4-Methoxy-phenylpropionsäure, die durch katalytische Hydrierung von 4-Methoxy-zimtsäure bereitet worden war.

8) 3.4-Dimethoxy-phenylpropionsäure aus Veratrol,  
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}.$

3.4-Dimethoxy-propio-phenon wurde aus Veratrol in der gleichen Weise gewonnen wie 4-Methoxy-propio-phenon aus Anisol (siehe den voranstehenden Versuch). Bei der üblichen Umsetzung mit Dimethylamin und Schwefel wurden 42% *N*-Dimethyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-thiopropionamid erhalten. Da es bei der Destillation unscharf siedete (250—260°, 14 mm), wurde es zur Reinigung in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Danach schmolz es bei 94°. Seine Verseifung ergab 3.4-Dimethoxy-phenylpropionsäure vom Schmp. 98°. Ebenso schmolz ein Gemisch dieser Säure mit 3.4-Dimethoxy-hydrozimtsäure, die durch Hydrierung der zugehörigen Zimtsäure dargestellt worden war.

9) 3-Methyl-4-methoxy-phenylpropionsäure<sup>12)</sup> aus *o*-Kresol-methyläther,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}.$

Eine Lösung von 61 g *o*-Kresol-methyläther in 50 ccm trockenem Petroläther ließ man zu einem kräftig gerührten Gemisch von 51 g Propionylchlorid, 73 g Aluminiumchlorid und 50 ccm Petroläther zutropfen. Nach beendeter Umsetzung wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet, wobei in einer Ausbeute von 63% d. Th. 3-Methyl-4-methoxy-propio-phenon vom Sdp.<sub>18</sub> 166° erhalten wurde. Das Keton erstarrte in der Vorlage und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 50°.

Seine Umsetzung mit Dimethylamin und Schwefel ergab *N*-Dimethyl-[3-methyl-4-methoxy-phenyl]-thiopropionamid<sup>12)</sup>. Es ließ sich durch Destillation (Sdp.<sub>31</sub> 251—260°) nur unvollkommen reinigen. Zur weiteren

<sup>12)</sup> Aus Analogiegründen nehmen wir an, daß bei der Einwirkung des Propionylchlorids auf den *o*-Kresol-methyläther der Propionyl-Rest in *p*-Stellung zur Methoxy-Gruppe eingetreten ist.

Reinigung wurde das Destillat in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt: Schmp. 83°. Bei der Verseifung des Thioamids wurde 3-Methyl-4-methoxy-phenyl-propionsäure<sup>12)</sup> erhalten. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 99—100°.

4.761 mg Sbst.: 11.890 mg CO<sub>2</sub>, 3.120 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (194.1). Ber. C 68.00, H 7.27. Gef. C 68.11, H 7.33.

10) 4-Methylmercapto-phenylpropionsäure aus Thiophenol-methyläther, CH<sub>3</sub>S.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

31 g Thiophenolmethyläther und 23 g Propionylchlorid wurden in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und die gerührte Lösung allmählich mit 37 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch ließ man unter weiterem Rühren 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur reagieren. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das rohe Keton dadurch gereinigt, daß man seine konz. äther. Lösung mit Petroläther versetzte. Das reine Keton schmolz bei 63—64°. Die Ausbeute betrug 73% d. Theorie.

Bei der Umsetzung dieses Ketons mit Dimethylamin und Schwefel wurde *N*-Dimethyl-[4-methylmercapto-phenyl]-thiopropionamid erhalten, das bei 67° schmolz. Seine Verseifung ergab 4-Methylmercapto-phenylpropionsäure vom Schmp. 101°.

4.852 mg Sbst.: 10.910 mg CO<sub>2</sub>, 2.730 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (196.2). Ber. C 61.16, H 6.17. Gef. C 61.35, H 6.30.

11) [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure aus [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-methyl-ke-ton, CH<sub>3</sub>O.C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H.

76 g α-Naphtholmethyläther, 48 g Propionylchlorid und 70 g Aluminiumchlorid wurden unter Verwendung von 250 ccm Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel umgesetzt. Das Aluminiumchlorid wurde in die auf 0° abgekühlte Schwefelkohlenstoff-Lösung eingetragen, worauf das Gemisch noch 10 Stdn. unter Rühren auf 50—60° erwärmt wurde. Das bei der üblichen Aufarbeitung erhaltene [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthyl-ke-ton siedete bei 205° (15 mm) und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 57°. Die Ausbeute betrug 73% d. Theorie.

4.130 mg Sbst.: 11.091 mg CO<sub>2</sub>, 2.465 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (214.11). Ber. C 78.47, H 6.59. Gef. C 78.65, H 6.61.

Das Keton wurde in der üblichen Weise mit Dimethylamin und Schwefel umgesetzt, wobei rohes *N*-Dimethyl-[4-methoxy-naphthol-(1)]-thiopropionamid vom Sdp.<sub>18</sub> 230—245° erhalten wurde. Das Rohprodukt ließ sich dadurch reinigen, daß man es aus Äther- oder Benzol-Lösung mit Petroläther fällte. Danach schmolz es bei 160—170°. Bei der Verseifung lieferte dieses Thioamid die gewünschte [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäure, die bei 170—171° schmolz.

4.997 mg Sbst.: 13.335 mg CO<sub>2</sub>, 2.740 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (230.11). Ber. C 73.00, H 6.13. Gef. C 72.81, H 6.14.