

eine 50 cm hohe Widmer-Kolonne destilliert langsam ein Gemisch von Aceton und Benzol, das ab und zu erneuert wird, ab. Die Reaktion wird abgebrochen, nachdem die Dampftemperatur den Siedepunkt des Benzols erreicht hat. Dies ist nach ungefähr 4 Stdn. der Fall. Man schüttelt mit 15-proz. Schwefelsäure, dann mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Der Alkohol geht als wasserklare, dicke Flüssigkeit bei 82°/12 mm über. Ausb. 16 g (73% d. Th.). Die Ausbeute kann durch Verwendung von Aluminium-isopropylat-Lösung in Isopropylalkohol auf etwa 80% erhöht werden.

p-Nitro-benzoësäureester: Darstellung wie bei 4-Methoxy-tetrahydrobenzylalkohol. Aus 2.3 g Alkohol (0.02 Mol) und 3.7 g *p*-Nitrobenzoylchlorid (0.02 Mol) in Pyridin erhält man beim Eingießen in Eiswasser zunächst ein gelbes, öliges Produkt, das aber bald erstarrt. Ausb. 3.2 g (62% d. Th.). Auch durch Ausäthern des Produktes, Waschen mit verd. Salzsäure und Wasser, Trocknen und Verdampfen des Äthers erhält man dieselbe Ausbeute. Aus Ligroin blaßgelbe, derbe sandige Krystalle. Schmp. 62°.

5.545 mg Sbst.: 13.120 mg CO₂, 2.88 mg H₂O. --- 3.318 mg Sbst.: 0.154 ccm N₂ (26.5°, 749 mm).

C₁₄H₁₅O₄N. Ber. C 64.35, H 5.79, N 5.36. Gef. C 64.53, H 5.81, N 5.21.

Enolacetat des Δ³-Tetrahydrobenzaldehyds.

22 g Δ³-Tetrahydrobenzaldehyd (0.2 Mol) werden mit 16.5 g Natriumacetat und 80 ccm Essigsäureanhydrid 8 Stdn. im Ölbad auf 180° erhitzt. Der Kolbeninhalt wird durch Eingießen in warmes Wasser zersetzt. Man nimmt das ausgefallene gelbe Öl in Äther auf, schüttelt mit verd. Sodalösung und Wasser durch und trocknet mit Natriumsulfat. Beim Destillieren geht das Enolacetat als farblose, süßlich riechende Flüssigkeit bei 91—92°/12 mm über. Ausb. 19 g (63% d. Th.).

4.692 mg Sbst.: 12.185 mg CO₂, 3.320 mg H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.00, H 7.95. Gef. C 70.82, H 7.92.

Für die Durchführung der Versuche mit Crotonaldehyd danke ich Fr. Diplom-Chem. K. Glawe.

126. Alexander Müller und Maria Hartai: Die Konstitution des Bis-[isoeugenolmethyläthers] (Harzphenole II*).

Aus d. Organ.- u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Budapest.)
(Eingegangen am 8. Juni 1942.)

Die Propenyl-brenzcatechinäther werden bekanntlich von Mineralsäuren dimerisiert. Die Konstitution dieser Dimeren ist nicht mit Sicherheit bekannt, doch werden sie im allgemeinen, dem ursprünglichen Vorschlag von F. Tie-mann¹⁾ folgend, für Cyclobutan-Derivate (z. B. I) gehalten²⁾. J. Haraszti und T. Széki³⁾ kondensierten Isoeugenolmethyläther-dibromid mit Hilfe von Kupferbronze und erhielten dabei ein Bis-[isoeugenolmethyläther]-

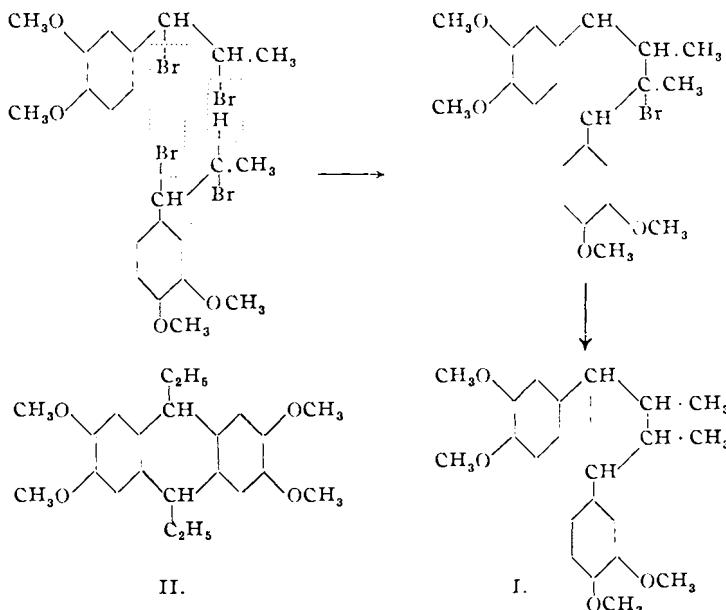
*) I. Mitteil.: B. 75, 692 [1942].

¹⁾ B. 24, 2870 [1891].

²⁾ Z. B.: T. Széki, B. 39, 2422 [1906]; E. Marica u. E. Puxeddu, Gazz. chim. Ital. 46, 177 [1916]; vergl. E. Puxeddu, Gazz. chim. Ital. 66, 710 [1936].

³⁾ A. 503, 294 [1933]; 507, 197 [1933].

bromid mit aliphatisch gebundenem Brom. Das Produkt konnte sehr leicht zu Bis-[isoeugenolmethyläther] reduziert werden. Die Synthese, die auch bei Isoeugenol und Asaron ähnlich verläuft, wird als Bestätigung der Tieemannschen Formel angesehen und folgendermaßen formuliert:



R. D. Haworth und C. R. Mavin⁴⁾ halten den Bis-[isoeugenolmethyläther] für 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-diäthyl-meso-dihydroanthracen (II), da sie bei der Oxydation mit Chromsäure in dem Reaktionsgemisch 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrachinon und eine weitere Verbindung, „möglicherweise 2.3.6.7-Tetramethoxy-9-äthyl-anthon“, gefunden haben. Diese Ansicht ist mit der erwähnten Synthese nicht verträglich⁵⁾ und konnte kürzlich endgültig widerlegt werden*).

Da weder die Cyclobutan- noch die Anthracenformel allen Versuchsergebnissen gerecht wird, haben wir uns vorgenommen, die Konstitution des Bis-[isoeugenolmethyläthers] aufzuklären.

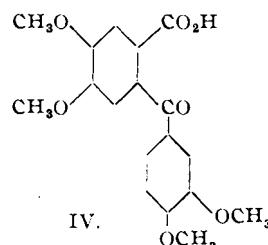
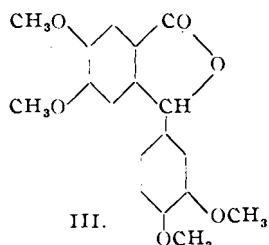
Zu diesem Zweck wurde Bis-[isoeugenolmethyläther] zunächst mit alkalischer Permanganat-Lösung oxydiert. Aus dem Reaktionsgemisch konnten jedoch nur geringe Mengen eines krystallinen Stoffs herausgearbeitet werden. Diese Verbindung erwies sich identisch mit dem Lacton der 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzhydrol-carbonsäure-(6) (III), das als Abbauprodukt des Isoolivils bekannt ist⁶⁾.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 1363.

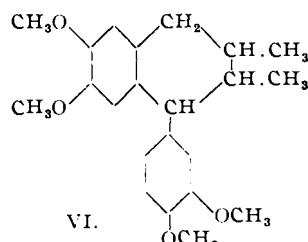
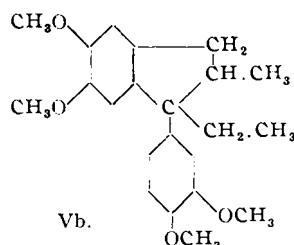
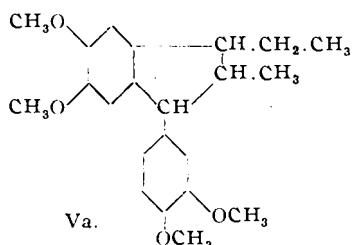
⁵⁾ Sie fand trotzdem Eingang in das Schrifttum, z. B.: W. Schlenk, Ausführl. Lehrbuch d. Organ. Chemie, Wien 1939, Bd. II, S. 565; H. Erdtman, Svensk Pappers-tidn. **1939**, Nr. 5.

⁶⁾ B. L. Vanzetti u. P. Dreyfuss, Gazz. chim. Ital. **64**, 381 [1934]; P. Dreyfuss, Gazz. chim. Ital. **66**, 96 [1936]; B. L. Vanzetti, Mem. Cl. Sci. fisich. mat. nat. R. Accad. Italia **8**, 411 [1937] (C. **1938** I, 618).

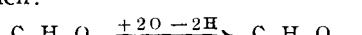
Mit Chromsäure-Oxydation haben wir günstigere Ergebnisse erzielen können. Bei der in dem Versuchsteil näher beschriebenen Arbeitsweise konnten wir aus der sauren Fraktion des Oxydationsgemisches Veratrumsäure und *o*-Veratroyl-veratrumssäure (IV) in allerdings noch immer winziger Ausbeute isolieren. Das Hauptprodukt des oxydativen Eingriffs war jedoch ein bis jetzt kaum bekanntes⁷⁾ Oxyketon, das aus der neutralen Fraktion in etwa 40-proz. Ausbeute erhalten wurde. Dieses Oxyketon ergab bei der Weiteroxydation mit verd. Salpetersäure ein Gemisch von Veratroyl-veratrumssäure und 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrachinon.



Für Bis-[isoeugenolmethyläther] fällt damit die Cyclobutanformel weg, denn die beiden aromatischen Reste sind nicht gleicherweise substituiert und werden anscheinend von nur einem Kohlenstoffatom zusammengehalten (ebenso wie in III oder IV). Es scheint eher eine Phenylhydrindan- (Va, Vb) oder Phenylnaphthalin- (VI) Struktur vorzuliegen:

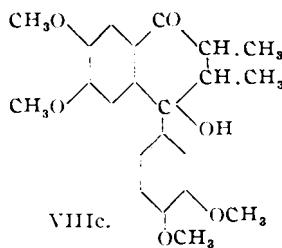
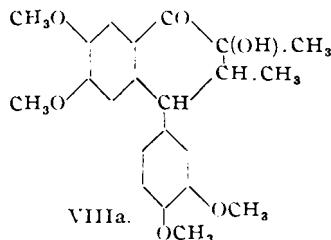
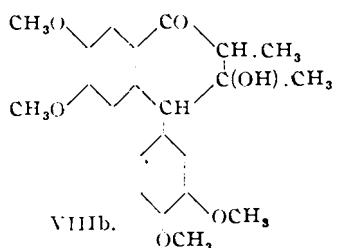
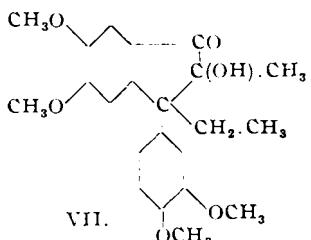


Wir hofften durch Ermittlung der Konstitution des im neutralen Anteil gefundenen Oxyketons zwischen diesen Strukturen entscheiden zu können. Das Oxyketon ist, wie es scheint, nach folgendem Schema aus Bis-[isoeugenolmethyläther] entstanden:



⁷⁾ E. Puxeddu u. A. Rattu, Gazz. chim. Ital. **66**, 700 [1936].

d. h. es sind unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff und Erhaltung des ursprünglichen Kohlenstoffgerüsts 2 Sauerstoffatome in das Molekül eingetreten. Der eine Sauerstoff befindet sich in einer Carbonylgruppe, denn die Verbindung gibt mit Semicarbazon ein Semicarbazid. Der andere scheint als tertiar gebundenes alkoholisches Hydroxyl vorzuliegen, denn er ließ sich nicht acylieren, konnte jedoch durch Behandlung mit Alkalien als Wasser abgespalten werden. Gegen näßige Weiteroxydation ist die Verbindung ziemlich beständig. Die Carbonylgruppe wird also nicht in einer Seitenkette stehen (als Aldehyd- oder Ketongruppe), denn eine solche Kette müßte zu Carboxyl oxydierbar sein. Säure wird jedoch nur dann erhalten, wenn der alicyclische Ring gesprengt wird, ein Zeichen, daß die Carbonylgruppe ringstündig ist. Das Oxyketon konnte somit nicht aus einer nach Formel V gebauten Verbindung entstehen. Von den verbliebenen Formeln Vb und VI lassen sich für das Oxydationsprodukt folgende Strukturmöglichkeiten ableiten:

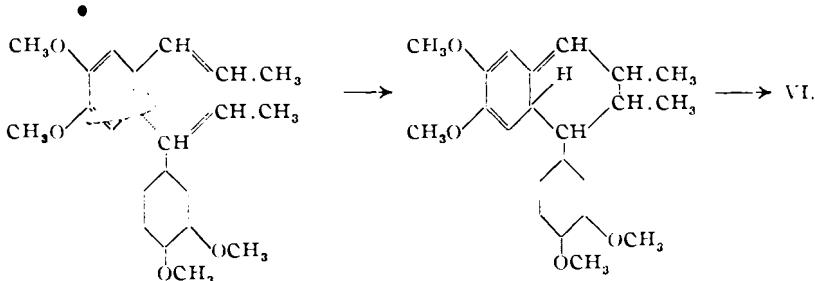


Das in wäßrigem Alkali an sich unlösliche Oxyketon wird von alkoholisch-wäßriger Natronlauge aufgelöst. Das Natriumsalz, das durch Eindampfen der Lösung und Umkristallisieren aus Alkohol isoliert werden kann, wird von Wasser hydrolytisch gespalten. Mineralsäuren scheiden ein Produkt ab, das ebenfalls nur in wäßrig-alkoholischem Alkali löslich ist. Dieses Produkt ist, wie die Analysen zeigen, unter Verlust von 1 Mol. Wasser aus dem Oxyketon entstanden. Es spricht auf Semicarbazid nicht mehr an, ist aber acylier- und alkylierbar geworden. Bei der Acylierung machte sich eine sterische Hinderung bemerkbar, indem die Benzoylierung und Toluolsulfonylierung nicht gelang, während die Acetylierung und Methansulfonylierung keine Schwierigkeiten bereitete⁸⁾. Die Reaktion mit Alkali besteht anscheinend in der Enolisierung der Ketongruppe und Abspaltung von Wasser, wodurch der alicyclische Ring aromatisiert wird.

⁸⁾ Vergl. A. Müller, M. Móricz u. G. Verner, B. 72, 745 [1939].

Da VII weder zu Enolisierung noch zu Wasserabspaltung fähig ist, fällt diese Formel weg (womit für Bis-[isoeugenolmethyläther] die Phenyl-naphthalinstruktur VI schon erwiesen ist). VIIIa kommt ebenfalls nicht in Frage, da es keine Enolform besitzt. Zwischen den verbleibenden Formeln VIIIb und VIIIc konnten wir vorläufig keine endgültige Entscheidung treffen: beide können durch Enolisierung und Wasserabspaltung in das rein-aromatische Phenylnaphthol-Derivat IX ungewandelt werden (= Oxy-dehydro-guajaretsäure-dimethyläther). Formel VIIIc ist allerdings wahrscheinlicher, denn das Oxyketon bildet mit Mineralsäuren beständige Carbeniumsalze, über welche demnächst berichtet wird.

Es ergibt sich aus obigen Versuchen, daß Bis-[isoeugenolmethyläther] 1-[3'.4'-Dimethoxy-phenyl]-2,3-dimethyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin (VI) ist und (wie wahrscheinlich auch andere ähnliche Dimere der Propenyl-brenzcatechinäther) derselben Verbindungsklasse angehört, wie die „cyclisierten“, d. h. phenyl-naphthalinartigen Harzphenole Conidendrin (Sulfitlaugenlacton, Tsugaresinol), Isoolivil und Isolariciresinol⁹⁾. Die Dimerisierung selbst scheint ein spezieller Fall der Dien-Synthesen zu sein, ermöglicht durch die Lockerung der Stelle 6 durch das *para*-ständige Methoxyl:



Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Bis-[isoeugenolmethyläthers] mit Kaliumpermanganat.

20 g Bis-[isoeugenolmethyläther] werden fein gepulvert, mit 120 ccm Wasser und 240 ccm 5-proz. Kalilauge angerührt und unter starkem Röhren auf dem siedenden Wasserbad im Laufe von 3—4 Stdn. 80 g Kaliumpermanganat in 3.2 l Wasser zugetropft. Nachdem die Lösung entfärbt ist, wird das Gemisch heiß filtriert und der Mangendioxyd-Schlamm mit heißem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird im Vak. auf etwa 200 ccm eingeengt, dann mit 5-proz. Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Beim Verdampfen der äther. Lösung bleibt ein braungelbes Öl zurück, das in heißem Alkohol-Essigester aufgenommen wird. Beim Stehenlassen krystallisiert.

⁹⁾ Zusammenfassende Darstellung über die Struktur der natürlichen Harzphenole: H. Erdtman, Svensk kem. Tidskr. **48**, 250 [1936].

siert eine farblose Verbindung, die, nach 4—5 Tagen abgesaugt und aus Alkohol-Essigester 2-mal umgelöst, in langen Nadeln erhalten wird. Ausb. 0.6 g. Schmp. 187°.

Die Verbindung ist in Wasser nicht, in Alkohol schwer, in Essigester mäßig, in Chloroform leicht löslich. Verd. Brom-Lösung wird nicht entfärbt (in Chloroform oder Eisessig). Keine Farbreaktion mit Ferrichlorid. unlöslich in kalten Alkalien.

5.002, 4.656 mg Sbst.: 12.060, 11.191 mg CO₂, 2.540, 2.483 mg H₂O.
C₁₈H₁₆O₆ (330.2). Ber. C 65.5, H 5.5. Gef. C 65.5, 65.5, H 5.6, 5.9.

Die Verbindung ist identisch mit dem Lacton der 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzhydrol-carbonsäure-(6) (III). Vanzetti erhielt dieses Lacton bei der Permanganatoxydation des Isoolivils⁶⁾ und stellte seine Konstitution auch durch Synthese sicher¹⁰⁾. Er gibt den Schmp. 189° an.

Oxydation des Bis-[isoeugenolmethyläthers] mit Chromsäure.

3 Atome Sauerstoff je Mol.: 66 g Bis-[isoeugenolmethyläther] werden in 600 ccm Eisessig aufgelöst und bei Eiswasser-Außenkühlung und Röhren eine Lösung von 40 g Chromtrioxyd in 40 ccm Wasser und 200 ccm Eisessig zugetropft. Das Gemisch wird 24 Stdn. bei 15—20° aufbewahrt, dann mit 2 l Wasser verdünnt und in mehreren Anteilen mit insgesamt 4 l Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten, rotgelben Benzollösungen werden mit 5-proz. alkal. Lösung wiederholt gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gefärbt wird, dann mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Es bleibt ein mit Krystallen durchsetztes braungelbes Öl zurück: Neutrale Fraktion. Die Soda-Lösungen werden ebenfalls vereinigt, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Benzol ausgezogen. Beim Verdampfen der Benzol-Auszüge bleiben nur 0.4 g eines blaßfarbenen Öls zurück: Saure Fraktion.

Die neutrale Fraktion wird in 200 ccm heißem Alkohol gelöst, und die ausgeschiedenen Krystalle werden nach 48 Stdn. abgesaugt. Durch Eindampfen der Mutterlauge auf etwa 50 ccm wird noch eine zweite Krystallisation erreicht. Es werden 26—32 g Oxy-oxo-bis-[isoeugenolmethyläther] vom Schmp. 148—152° erhalten. Das zurückgebliebene rotbraune Öl ist noch Gegenstand weiterer Untersuchung.

5 Atome Sauerstoff je Mol.: 40 g Bis-[isoeugenolmethyläther] wurden mit 40 g Chromtrioxyd wie oben oxydiert. Die neutrale Fraktion ergab 17 g Oxy-oxo-bis-[isoeugenolmethyläther]. Die saure Fraktion (0.8 g) wurde folgenderweise aufgearbeitet: Das blaßfarbene Öl wurde mehrmals mit heißem Wasser ausgekocht, und die wäßr. Auszüge wurden auf etwa 3 ccm eingeengt (Vak.). Beim Erkalten krystallisierten hellbraune Nadelchen, die, aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle 2-mal umgelöst, noch immer etwas gefärbt erhalten wurden: Veratrum säure. Ausb. 0.3 g. Schmp. 178°.

4.383 mg Sbst.: 9.770 mg CO₂, 2.147 mg H₂O.
C₉H₁₆O₄ (182.2). Ber. C 59.3, H 5.5. Gef. C 59.7, H 5.5.

¹⁰⁾ B. L. Vanzetti u. A. Oliverio, Gazz. chim. Ital. **60**, 620 [1930].

Der mit heißem Wasser ausgezogene ölige Rückstand krystallisierte aus 80-proz. Alkohol in Plättchen, die, aus Alkohol 2-mal umgelöst, als farblose Nadelchen vom Schmp. 220° erschienen: *o*-Veratroyl-veratrum-säure⁴⁾¹⁰⁾ (IV). Ausb. 0.1 g.

4.643 mg Sbst.: 10.718 mg CO₂, 2.501 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₇ (346.4). Ber. C 62.4, H 5.2. Gef. C 62.7, H 5.3.

8.5 Atome Sauerstoff je Mol.: Dieser Versuch wurde in Anlehnung an die Angaben von Haworth und Mavin⁴⁾ ausgeführt. Während die englischen Forscher nur die Isolierung des 2.3.6.7-Tetramethoxy-9-äthyl-anthrone (?) (rotbraune Nadeln, Schmp. 195°) beschreiben, erhielten Puxeddu und Rattu⁷⁾ bei einem gleichen Versuch noch eine zweite, bei 154° schmelzende, farblose Verbindung. Die Ausbeute war jedoch so gering, daß sie von ihrer weiteren Untersuchung Abstand nehmen mußten. Die mitgeteilten Analysenwerte sprechen eindeutig für das Vorliegen von Oxy-oxo-bis-[isoeugenolmethyläther].

5 g Bis-[isoeugenolmethyläther] werden in 75 ccm Eisessig unter Rückfluß gekocht und im Laufe von 2½ Stdn. 8.5 g Chromtrioxyd in 30 ccm Eisessig zugeropft. Nach Abkühlen wird die Mischung mit 1 l Wasser versetzt und der ausgeschiedene, rotbraune Niederschlag aus Alkohol krystallisiert. Es werden 0.9 g rotbraune Nadeln vom Schmp. 198° erhalten. Aus der alkohol. Mutterlauge krystallisierte beim Stehenlassen 1 g Oxy-oxo-bis-[isoeugenolmethyläther].

Wird die gleiche Oxydation unter Eisswasserkühlung ausgeführt, so entsteht beim Verdünnen mit Wasser kein Niederschlag. Durch Ausschütteln mit Benzol und übliches Aufarbeiten werden 2.1 g Oxy-oxo-bis-[isoeugenolmethyläther] erhalten.

Oxy-oxo-bis-[isoeugenolmethyläther] (VIIIb oder VIIIc).

Das bei der Chromsäure-Oxydation des Bis-[isoeugenolmethyläthers] aus der neutralen Fraktion gewonnene Rohprodukt wird aus Essigester 2-mal umgelöst. Farblose, sechseckige Täfelchen vom Schmp. 156°. Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, Alkohol, Aceton. Aus Toluol oder aus Eisessig kann umkrystallisiert werden. Dünne Brom-Lösung in Chloroform wird nicht entfärbt. Keine Farbreaktion mit Ferrichlorid-Lösung.

4.718, 4.996 mg Sbst.: 11.865, 12.293 mg CO₂, 2.640, 3.107 mg H₂O. — 0.0984 g Sbst.: 0.2323 g AgJ.

C₂₂H₂₆O₆ (386.2). Ber. C 68.4, H 6.8, OCH₃ 32.2. Gef. C 68.6, 68.5, H 6.8, 7.0, OCH₃ 31.2.

Die Verbindung ist in wäßr. Alkalien unlöslich. Die Lösung in Eisessig und noch mehr in konz. Ameisensäure ist gelb. Von Mineralsäuren wird das Oxyketon unter Bildung von gelben, beständigen, auf Zusatz von Wasser nicht zerfallenden Carbeniumsalzen gelöst. Mit wasserfreiem Natriumacetat in Essigsäureanhydrid oder auch mit Pyridin-Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt, wird es unverändert zurückgewonnen.

Semicarbazone: 1 g Oxy-oxo-bis-[isoeugenolmethyläther] wird mit 10 ccm alkohol. Semicarbazid-Lösung (aus 1 g Semicarbazid-hydrochlorid) unter Rückfluß gekocht. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in kaum gefärbten Nadelchen aus und wird nach Zusatz von Wasser abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 0.8 g. Schmp. 198°.

4.859 mg Sbst.: 11.144 mg CO₂, 2.830 mg H₂O. — 3.552 mg Sbst.: 0.308 ccm N₂ (20.5°, 754 Torr). — 0.1042 g Sbst.: 0.2061 g AgJ.

C₂₃H₂₉O₆N₃ (443.3). Ber. C 62.3, H 6.5, N 9.5, OCH₃ 28.0.

Gef., 62.5, „, 6.5, „, 9.9, „, 26.1.

Oxydation mit Salpetersäure: 1 g Oxy-oxo-bis-[isoeugenolmethyläther] wird in 10 ccm 50-proz. Essigsäure auf dem Wasserbad aufgelöst und mit 1 ccm konz. Salpetersäure tropfenweise versetzt. Die Lösung wird 2 Stdn. bei 100° gehalten, dann 48 Stdn. bei 15—20° stehengelassen. Das ausgeschiedene hellgelbe Produkt wird nach Absaugen und gründlichem Auswaschen mit heißem Alkohol ausgezogen, wobei eine aus goldgelben Nadelchen bestehende Verbindung ungelöst zurückbleibt.

Diese ist stickstofffrei (mikro-Dumas) und schmilzt bei 336°: 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrachinon*). Ausb. 0.25 g.

4.930 mg Sbst.: 11.840 mg CO₂, 2.007 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₆ (328.1). Ber. C 65.8, H 4.9. Gef. C 65.6, H 4.7.

Aus den alkohol. Auszügen krystallisiert beim Einengen Veratroyl-veratrum säure vom Schmp. 221°. Ausb. 0.52 g.

4.486 mg Sbst.: 10.270 mg CO₂, 2.047 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₇ (346.4). Ber. C 62.4, H 5.2. Gef. C 62.4, H 5.2.

Von BleiIV-acetat wurde Oxy-oxo-bis-[isoeugenolmethyläther] in Benzollösung bei 80° nicht angegriffen. Auch von Chromsäure wird es bei 15—20° kaum verändert: Von 3 g Oxyketon wurden nach 48 Stdn. 2.2 g unverändertes Ausgangsmaterial und 0.1 g Veratrum säure erhalten.

1-[3'.4'-Dimethoxy-phenyl]-2.3-dimethyl-4-oxy-6.7-dimethoxy-naphthalin (IX).

5 g Oxy-oxo-bis-[isoeugenolmethyläther] werden in einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 50 ccm 10-proz. Natronlauge 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Die braune Lösung wird dann abgekühlt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Der blaßfarbene Niederschlag wird aus wenig Alkohol, dann noch einmal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert: etwas farbige, eckige Plättchen. Schmp. 175°. Ausb. 3.9 g.

Die Verbindung ist in wäsr. Alkalilauge nicht, in wäsr.-alkohol. Alkalilauge dagegen leicht löslich. Löslich in Chloroform, Aceton, ziemlich löslich in Alkohol. Dünne Brom-Lösung in Chloroform wird sofort entfärbt. Mit Ferrichlorid keine Farbreaktion.

4.604, 4.922 mg Sbst.: 12.096, 13.045 mg CO₂, 2.714, 2.754 mg H₂O. — 0.0593 g Sbst.: 0.1496 g AgJ.

C₂₂H₂₄O₅ (368.2). Ber. C 71.8, H 6.8, OCH₃ 33.8. Gef. C 71.4, 72.0, H 6.6, 6.5, OCH₃ 33.8

Die Verbindung wird von Eisessig oder konz. Ameisensäure farblos gelöst. Konz. Schwefelsäure oder Eisessig-Schwefelsäure löst sie mit braungelber Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet. Aus solchen Lösungen fällt die Verbindung unverändert wieder aus.

3 g der Verbindung wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 3 g Chromtrioxyd in 20 ccm Eisessig 3 Tage bei 15—20° stehengelassen. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde aus der neutralen Fraktion 1.8 g unverändertes Ausgangsmaterial, aus der sauren Fraktion 0.3 g Veratroyl-veratrum säure (IV) (Schmp. nach Umlösen aus Alkohol 220°) isoliert.

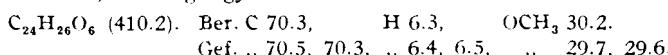
Natriumsalz: 5 g Oxyketon (VIIIb, VIIIc) wurden in der beschriebenen Weise mit wäsr.-alkohol. Natronlauge 1 Stde. erwärmt und die

Lösung im Vak. eingedampft. Der rötlichbraune, ölige Rückstand krystallisierte aus heißem Alkohol in langen Nadeln. Ausb. 4.2 g.

Die Verbindung wird von wenig Wasser klar aufgelöst. Die Lösung reagiert stark alkalisch (P_H etwa 9.5) und trübt sich auf Verdünnung mit Wasser infolge hydrolytischer Spaltung. Wird die klare wäßr. Lösung zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich ebenfalls, und es krystallisiert das Naphthol-Derivat IX aus. Das Salz ist auch gegen Kohlensäure empfindlich. In der Capillare erhitzt, färbt es sich gegen 175° braun unter Zersetzung.

Acetyl-Verbindung: 1 g des Naphthol-Derivats IX wurde in 4 ccm Pyridin mit 1 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. bei 15—20°, dann 30 Min. bei 100° gehalten. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein farbloses Öl aus, das aus Alkohol in farblosen, flachen Prismen krystallisiert. Ausb. 0.8 g. Schmp. 138°.

4.920, 5.032 mg Sbst.: 12.739, 12.974 mg CO₂, 2.271, 2.906 mg H₂O. — 0.0912, 0.0889 g Sbst.: 0.2048, 0.1993 g AgJ.



Methansulfonyl-Verbindung: 1 g des Naphthol-Derivats IX wurde in 4 ccm Pyridin mit 1 ccm Methansulfochlorid 6 Stdn. bei 15—20° stehengelassen, dann Wasser zugesetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Alkohol umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmp. 179.5°. Ausb. 0.85 g.

4.619 mg Sbst.: 10.439 mg CO₂, 2.394 mg H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 0.2098 g AgJ.
C₂₃H₂₆O₅S (446.3). Ber. C 61.8, H 5.8, OCH₃ 27.8. Gef. C 61.6, H 5.8, OCH₃ 26.6.

Sowohl die Acetyl-, als auch die Methansulfonyl-Verbindung entfärben eine Brom-Lösung in Chloroform nicht unmittelbar, sondern nur wenn die Lösungen für einige Sekunden auf 40—50° erwärmt werden.

Mit Toluolsulfochlorid oder Benzoylchlorid wurde aus dem Naphthol-Derivat kein krystallisiertes Produkt erhalten.

1-[3'.4'-Dimethoxy-phenyl]-2,3-dimethyl-4,6,7-trimethoxy-naphthalin: Einer Lösung von 1 g des Naphthol-Derivats IX in 5 ccm 10-proz. Natronlauge und 3 ccm Methylalkohol werden bei 60° im Laufe einer Viertelstunde 2 ccm Dimethylsulfat zugetropft. Die Mischung wird 15 Min. auf 80°, schließlich einige Minuten auf 100° erwärmt, dann mit etwas Ammoniak versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und sodann mit Chlorcalcium getrocknete Benzollösung wird im Vak. eingedampft und der ölige Rückstand aus Methylalkohol umgelöst. Farblose Nadeln vom Schmp. 128°. Ausb. 0.7 g.

4.773 mg Sbst.: 12.760 mg CO₂, 2.594 mg H₂O. — 0.0986 g Sbst.: 0.2994 g AgJ.
C₂₃H₂₆O₅ (382.2). Ber. C 72.2, H 6.8, OCH₃ 40.5. Gef. C 71.9, H 6.8, OCH₃ 40.1.

Wird einer Chloroformlösung Brom zugetropft, so verschwindet die gelbe Farbe des Broms augenblicklich unter Violettfärbung.

Bei der Ausführung der Versuche wurden wir von Fr. stud. chem. E. Patka, Fr. stud. chem. M. Horváth und Fr. stud. chem. A. Horváth bereitwilligst unterstützt. Wir sprechen hierfür unseren verbindlichsten Dank aus.