

$\frac{1}{4}$ Stde. lang am Rückflußkühler gekocht. Darauf wurde in heißes Wasser gegeben und das abgeschiedene Acetat in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung von Essigsäure durch Waschen mit Sodalösung befreit und mit Pottasche getrocknet, hinterließ beim freiwilligen Verdunsten in einer Krystallisierschale den Acetylkörper in Form farbloser, derber Krystallnadeln. Das Triacetat schmilzt bei 154° .

0.3179 g Sbst.: 0.8739 g CO_2 , 0.1547 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Ber. C 74.97, H 5.03.

Gef. » 74.97, » 5.45.

264. Wilhelm Schneider und Fritz Kunau: Sulfo-essigsäure als Kondensationsmittel, III.: Aceto-naphthol-methyläther und 2-Methyl-3-aceto- $[\beta$ -naphthochromon- α]¹⁾.

[Mitteilung aus der I. Chem. Anstalt der Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. Juli 1921.)

Läßt man das Acetylierungsgemisch aus Essigsäure-anhydrid und »Sulfo-essigsäure«, wie es zur Gewinnung der Pyryliumverbindung aus Anisol bereitet wurde²⁾, auf die Methyläther von α - und β -Naphthol einwirken, so erfolgt in beiden Fällen ebenfalls eine Reaktion. Im ersteren Falle konnte bisher als einziges Produkt der 4-Aceto-1-naphthol-methyläther (I.) isoliert werden, der von Gattermann³⁾ mit Hilfe der Aluminiumchlorid-Synthese aus α -Naphthol-methyläther und Acetylchlorid dargestellt worden ist. Der β -Naphthol-methyläther liefert aber neben dem Acetoderivat noch ein weiteres Reaktionsprodukt, einen Naphthochromon - Abkömmling.

Während die Gattermannsche Synthese beim Nerolin zum 3-Aceto-2-naphthol-methyläther (II.)⁴⁾ führt, erhält man mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Sulfo-essigsäure bemerkenswerterweise ein isomeres Keton, den Methyläther des 1-Aceto-2-naphthols (III.), den in allerjüngster Zeit erst K. Fries⁵⁾ durch Methylierung dieses von ihm durch Aluminiumchlorid-Behandlung aus β -Naphthol-acetat dargestellten neuen Aceto-naphthols gewann.

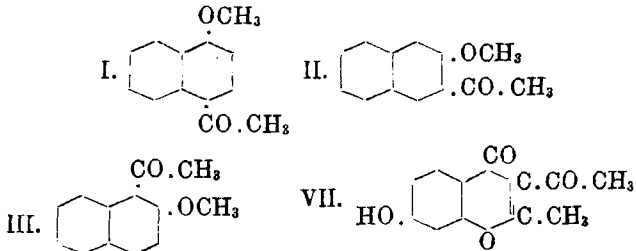
¹⁾ Über die Benennung dieser Verbindung siehe S. 2303, Fußnote 1.

²⁾ Vergl. die erste der beiden voranstehenden Abhandlungen, ferner W. Schneider und H. Meyer, B. 54, 1499 [1921].

³⁾ B. 23, 1208 [1890].

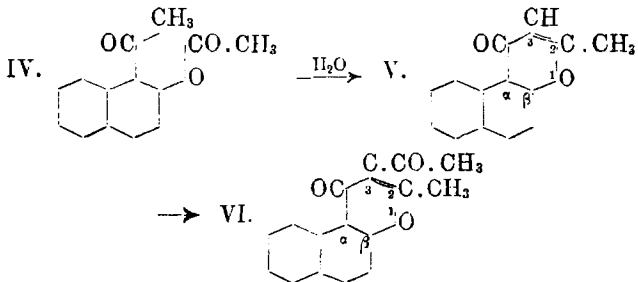
⁴⁾ O. N. Witt und Braun, B. 47, 3224 [1914]; K. Fries, B. 54, 709 [1921].

⁵⁾ a. a. O.

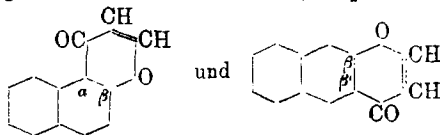


Man sieht an diesem Beispiel — über ein weiteres soll demnächst berichtet werden —, daß die Keton-Synthese aus Phenol-äthern unter Verwendung des Acetylierungsgemisches durchaus nicht immer die gleichen Produkte liefert wie die mittels Aluminiumchlorids und Acetylchlorids.

Das schon erwähnte zweite Reaktionsprodukt aus Nerolin entsteht auch durch Behandlung des isolierten 1-Aceto-2-naphtholäthers mit dem Acetylierungsgemisch und muß in seiner Konstitution von diesem abzuleiten sein. Nach Zusammensetzung, Eigenschaften und Abbaureaktionen ist die Verbindung als 2-Methyl-3-aceto- $[\beta$ -naphthochromon- α]¹⁾ (VI.) aufzufassen. Ihre Bildung aus dem Aceto-nerolin ist zwanglos so zu deuten, daß zunächst das Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Sulfo-essigsäure die Methoxylgruppe dieses Keton-äthers unter Acetolyse verseift. Das Acetat des 1-Aceto-2-naphthols (IV.) erleidet dann Kondensation unter Bildung eines Pyronringes, und in dem entstandenen 2-Methyl- $[\beta$ -naphthochromon- α] (V.) wird dann noch das Wasserstoffatom in Stellung 3 durch die Acetogruppe substituiert.



¹⁾ Ich schlage vor, die beiden isomeren β -Naphthochromone



durch die Benennungen $[\beta$ -Naphthochromon- α] und $[\beta$ -Naphthochromon- β'] von einander zu unterscheiden.

W. Schneider.

Die Bildung eines 3-Aceto-chromon-Derivates ist in der Literatur nicht ohne Analogie. So haben Kostanecki und Rozycki¹⁾ nachgewiesen, daß das Produkt, welches Nagai²⁾ und Tahara³⁾ bei der Behandlung von Resacetophenon mit Essigsäure-anhydrid erhielten, als das Acetat des 7-Oxy-2-methyl-3-aceto-chromons (VII.) zu betrachten ist.

Durch alkoholisches Ammoniak läßt sich die Acetogruppe aus dem Methyl-aceto-naphthochromon abspalten, und man erhält das 2-Methyl- $[\beta$ -naphthochromon- α] (V.). Als Nebenprodukt entsteht dabei ein stickstoff-haltiges Derivat desselben, das sowohl basischen als auch schwach sauren Charakter aufweist und seiner Zusammensetzung nach durch Aufnahme von 1 Mol. Ammoniak durch das Methyl-naphthochromon entstanden ist. Über seine Konstitution sollen noch Untersuchungen angestellt werden.

Alkalien, wie verd. wäßrige Natronlauge oder alkoholische Natriumäthylat-Lösung, spalten das Naphthochromon-Molekül auf, und als Spaltprodukt entsteht ein Aceto- β -naphthol, das mit dem 1-Aceto-2-naphthol von Fries (III.) identisch ist.

Es soll geprüft werden, wieweit das Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Sulfo-essigsäure sich allgemein zur Darstellung von Chromon-Derivaten verwenden läßt; insbesondere soll versucht werden, das zu dem aufgefundenen isomere 2-Methyl- $[\beta$ -naphthochromon- β'] zu synthetisieren.

Versuche.

1. Acetylierungsgemisch⁴⁾ und α -Naphthol-methyläther.

In 80 ccm des Acetylierungsgemisches (bereitet aus 70 ccm Essigsäure-anhydrid und 10 ccm konz. Schwefelsäure) wurden 10 g α -Naphthol-methyläther⁵⁾ bei Zimmertemperatur eingetragen. Nach 24 Stdn. wurde die dunkelbraune, dickflüssige Reaktionsmischung mit 300 ccm Eiswasser zersetzt. Dabei schied sich ein dunkles, meist alsbald krystallinisch erstarrendes Öl ab, während die wäßrige, essigsaure Flüssigkeit eine gelbrote Farbe annahm. Die Krystallmasse wurde direkt aus 60-proz. Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Falls das erwähnte Öl nicht freiwillig krystallisiert, ist es zunächst in Äther aufzunehmen, die ätherische Lösung mit Natriumcarbonat-Lösung von

¹⁾ B. 34, 102 [1901]. ²⁾ B. 25, 1284 [1892]. ³⁾ B. 25, 1292 [1892].

⁴⁾ Unter »Acetylierungsgemisch« sei das Reagens verstanden, das man erhält, wenn man Essigsäure-anhydrid mit konz. Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Barium-Reaktion auf 80° erwärmt.

⁵⁾ Bereitet nach Gattermann, A. 244, 72.

Essigsäure zu befreien und der Abdampfrückstand durch Destillation zu reinigen. Das Destillat erstarrt alsbald und wird ebenfalls aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle bestehen aus schwach gelblichen, unregelmäßigen Blättern vom Schmp. 70—71°, sind danach identisch mit dem 4-Aceto-1-naphthol-methyläther (Schmp. 71—72°)¹⁾. Die Ausbeute betrug 50 % vom angewandten Naphthol-äther.

Zur Charakterisierung des 4-Aceto-1-naphthol-methyläthers wurde sein bisher noch nicht beschriebenes Oxim dargestellt. Die Oximierung geschah mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin-Hydrochlorid in Gegenwart von Bariumcarbonat durch 5-stündiges Erhitzen in Alkohol auf dem Wasserbade. Durch Wasser wird das Oxim aus der filtrierten Reaktionsflüssigkeit zunächst als Emulsion, die sich bald in derben Krystallen absetzt, ausgeschieden. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bildet die Verbindung farblose, unregelmäßige Blättchen, die nicht scharf zwischen 122° und 127° schmelzen.

0.2764 g Sbst.: 17 ccm N (27°, 751 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.51. Gef. N 6.66.

In der wäßrigen, essigsäuren, von unlöslichen Anteilen befreiten, gelbroten, nicht fluorescierenden Flüssigkeit wurde auf eine etwa als Nebenprodukt entstandene Pirylium-Verbindung gefahndet. Sie wurde in verschiedenen Proben mit Natronlauge, Natriumcarbonat und Natriumacetat versetzt, lieferte dabei jedoch eine kaum merkliche, in Äther nur schwach gelb lösliche Trübung, ohne daß der Äther die charakteristische Pyranhydron-Farbe annahm. Auch Überchlorsäure erzeugte in der essigsäuren Lösung keinen Niederschlag. Einen solchen lieferte in ganz geringen Mengen allein Pikrinsäure. Er bildete rote, feine Nadelchen, die bei 119—121° schmolzen und der Analyse nach aus einem Pikrat des 4-Aceto-1-naphthol-methyläthers bestanden.

0.1262 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{19}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 9.77. Gef. N 9.71.

2. Acetylierungsgemisch und β -Naphthol-methyläther.

Auch dieser Phenoläther reagiert zunächst unter Bildung eines Aceto-Derivates, ohne daß die Entstehung einer Pirylium-Verbindung beobachtet werden konnte. Jedoch erleidet das Keton, das sich als 1-Aceto-2-naphthol-methyläther identifizieren ließ, in anderer Weise eine weitere Kondensation. Als Hauptprodukt entsteht bei der Reaktion eine hochschmelzende, in Äther schwer lösliche Verbindung, das Derivat eines Naphthochromons.

10 g β -Naphthol-methyläther werden mit 80 ccm Acetylierungsgemisch bei Zimmertemperatur zusammengegeben. Nach 24 Stdn.

¹⁾ Gattermann, B. 23, 1208 [1890]; Witt und Braun, B. 47, 3227 [1914].

wird das dunkelbraune Gemisch mit 400 ccm Wasser von 0° zersetzt. Es scheidet sich ein auf der wäßrigen Flüssigkeit schwimmendes, mehr oder weniger von krystallinischen Massen durchsetztes Öl ab. Durch Behandeln mit Äther wird die Abscheidung in einen im Äther leicht löslichen und in einen vom Äther ungelösten, als körnige Krystallmasse zurückbleibenden Anteil getrennt. Dieser feste Rückstand wird auf dem Tonteller abgepreßt und aus viel 80-proz. Alkohol wiederholt umkrystallisiert, bis die dabei erhaltenen derben Krystallprismen konstant bei 157° schmelzen. Die Verbindung ist das weiter unten näher beschriebene Chromon-Derivat.

Die ätherische Lösung hinterläßt beim Eindunsten einen größtenteils beim Erkalten erstarrenden Rückstand. Er wird entweder auf dem Tonteller abgepreßt oder besser durch Destillation (Sdp. oberhalb 320°) gereinigt, darauf aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmp. 56—57°. Mit einer Probe von 3-Aceto-2-naphthol-methyläther, nach Gattermann bereitet, verrieben, liefern sie ein Gemisch, das um etwa 20° tiefer schmilzt. Es handelt sich danach offenbar um den vor einigen Monaten von Fries¹⁾ beschriebenen isomeren 1-Aceto-2-naphthol-methyläther.

2-Methyl-3-aceto- $[\beta$ -naphthochromon- α] (VI).

Man erhält dieses Hauptprodukt der Reaktion bequemer und in besserer Ausbeute, wenn man das oben erwähnte Reaktionsgemisch nach 24 Stdn. nicht mit Wasser, sondern mit 100 ccm absol. Alkohol zersetzt und danach in Eiswasser abkühlt. Nach etwa 1—2 Stdn. werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Lange, derbe Nadeln von schwach gelber Farbe. Schmp. 157—158°. Ausbeute 60%. Die Verbindung siedet oberhalb 360° anfänglich ohne Zersetzung und destilliert als gelbes Öl über. Sie ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Petroläther und Ligroin, fast unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Wasser. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Die gleiche Verbindung entsteht in guter Ausbeute durch Behandlung des isolierten 1-Aceto-2-naphthol-methyläthers mit dem Acetylierungsgemisch.

0.2373 g Sbst.: 0.6622 g CO₂, 0.1009 g H₂O. — 0.2055 g Sbst.: 0.5732 g CO₂, 0.0872 g H₂O. — 0.2321 g Sbst.: 0.6500 g CO₂, 0.1052 g H₂O.

0.2433 g Sbst., in 15.182 g Benzol: $d = 0.819^{\circ}$.

¹⁾ Vergl. B. 54, 712 [1921].

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.18, H 4.76.
 Gef. • 76.10, 76.06, 76.32, » 4.76, 4.72, 5.04.
 Mol.-Gew. Ber. 252. Gef. 259.

Oximierung des 2-Methyl-3-aceto-[β -naphthochromons- α].

2.5 g Chromon wurden mit 50 ccm absol. Alkohol, 2 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 2.5 g Bariumcarbonat 7 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Sodan wurde heiß filtriert und mit kaltem absol. Alkohol nachgewaschen. Nach einigen Stunden schied sich aus dem Filtrat eine geringe Menge feiner, schwach bräunlich gefärbter Nadelchen aus. Sie schmolzen bei 250° unter Zersetzung und waren in allen üblichen Lösungsmitteln, auch in Alkalien und Säuren, unlöslich. Infolge ihrer sehr geringen Menge war es nicht möglich, die Zusammensetzung der Substanz zu ermitteln, es konnte nur festgestellt werden, daß sie stickstoff-haltig war. Vermutlich handelt es sich um ein ähnliches Kondensationsprodukt, wie es von Simonis¹⁾ bei der Oximierung des Benzochromons beobachtet worden ist. Zum Filtrat von diesem Körper wurde Wasser bis zur Trübung der alkoholischen Flüssigkeit gegeben. Nach einigen Stunden hatten sich schöne, farblose Nadelchen abgeschieden. Sie erwiesen sich durch ihr unscharfes Schmelzen zwischen 140 – 180° als aus einem Gemenge bestehend, das durch Behandeln mit Benzol in seine Bestandteile zerlegt werden konnte.

Dioxim, $C_{16}H_{12}O(:N.OH)_2$.

Nach längerem Kochen mit einer hinreichenden Menge Benzol ging das oben erwähnte Gemenge mit gelber Farbe in Lösung. Beim Erkalten schieden sich daraus weiße Nadelchen ab, während das Benzol noch gelb gefärbt blieb und anscheinend noch einen Körper gelöst enthielt. Die abgeschiedenen Krystalle schmolzen nach Reinigung durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 201° . Sie waren leicht löslich in verd. Alkalien, nur schwer löslich in starken Säuren.

0.1637 g Sbst.: 14.4 ccm N (19° , 756 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 9.93. Gef. N 10.12.

Monoxim, $C_{16}H_{12}O_2(:N.OH)$.

Die gelb gefärbte, vom Dioxim abfiltrierte Benzol-Lösung wurde mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt. Dabei hellte sich die Farbe des Benzols auf, wogegen die Lauge sich intensiv gelb färbte. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt Säure einen anfangs bräunlichen, ölig-harzigen, bald krystallinisch und gelblich-weiß werdenden Körper. Durch Umkrystallisieren aus 40-proz. Alkohol erhält man ihn in unregelmäßigen Blättchen vom Schmp. 153° . Das Monoxim löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe, in Säuren nur schwer.

¹⁾ Ahrens' Vorträge 24, 442.

0.2008 g Sbst.: 9.6 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.24. Gef. N 5.29.

Dibrom-Additionsprodukt des
2-Methyl-3-aceto- $[\beta$ -naphthochromons- α].

Das Chromon-Derivat wurde in wenig Chloroform gelöst und in die Lösung Bromdampf eingeleitet. Beim Umschütteln erfolgt Aufhellung und Abscheidung von braunen, feinen Nadelchen, die sich in mehr Chloroform leicht auflösen. Von der Chloroform-Mutterlauge abgetrennt, spaltet das Produkt an der Luft Brom ab, wie am Geruch schon kenntlich wird. Beim Übergießen mit Alkohol entfärbt sich die Verbindung, verliert dabei ihr Brom vollends und liefert das ursprüngliche Naphthochromon-Derivat zurück. Das Gleiche ist auch zu beobachten beim Behandeln mit kaltem Wasser. In trockenem Zustande geht die Bromabspaltung nur langsam vor sich. Eine exakte Brombestimmung ließ sich infolge der Unbeständigkeit der Additionsverbindung nicht ausführen; es konnte aber festgestellt werden, daß bei ihrer Bildung etwa zwei Bromatome verbraucht werden. Der frisch bereitete Körper schmilzt unter Zersetzung bei 105—110°.

Auch mit Salzsäure-Gas vereinigt sich das Acetochromon in Chloroform gelöst zu gelblichen Nadelchen eines Additionsproduktes, das aber ebenfalls sehr leicht Chlorwasserstoff wieder abspaltet.

2-Methyl- $[\beta$ -naphthochromon- α] (V.).

2 g des fein zerriebenen Aceto-chromons wurden in 75 ccm absol. Alkohol suspendiert und in die Lösung Ammoniakgas bis zur Auflösung der Suspension, die nach etwa 2 Stdn. eintritt, geleitet. Dann blieb das Gefäß fest verkorkt 1—2 Tage stehen, nötigenfalls, wenn zuvor das Acetochromon noch nicht völlig gelöst war, unter wiederholtem Durchschütteln. Nun wurde das gelöste Ammoniak durch einen kräftigen Luftstrom aus der dunkelbraunen Flüssigkeit vertrieben und die sich dabei abscheidenden Krystalle des Methyl-naphthochromons gesammelt. Ein weiterer Teil dieser Verbindung wird, verunreinigt mit einem stickstoff-haltigen Reaktionsprodukt (s. u.), durch vorsichtigen Wasserzusatz zur alkoholischen Mutterlauge gewonnen. Aus diesem Rohprodukt wurde das Chromon gewonnen durch Behandlung mit verd., schwach angewärmter (30°) Natronlauge, in welcher sich die Verunreinigung mit gelber Farbe auflöst. Die vereinigte Ausbeute an Methyl-naphthochromon wurde schließlich aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Es bildet fächerartig angeordnete, unregelmäßige, schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 168°. Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol und Chloroform. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

Mit Brom in Chloroformlösung entsteht ein unbeständiges, bei 100° unter Zersetzung schmelzendes Additionsprodukt.

0.1477 g Sbst.: 0.1180 g CO₂, 0.0075 g H₂O.
 C₁₄H₁₀O₂. Ber. C 80.0, H 4.79.
 Gef. » 79.82, » 4.90.

Oxim des 2-Methyl- $[\beta$ -naphthochromons- α], C₁₄H₁₀O(:N.OH).

2 g der Substanz wurden in etwa 40–50 ccm absol. Alkohol aufgeschlämmt und mit 2 g Hydroxylamin-Hydrochlorid unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge sehr konzentrierter Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Hiernach wurde der Alkohol abgedampft, der Rückstand in 50 ccm Wasser aufgenommen und die alkalische Flüssigkeit mit verd. Essigsäure neutralisiert. Das Oxim krystallisierte dann in bräunlichen Blättchen aus. Es wurde aus verd. Alkohol gereinigt und bildete nun schwach grau gefärbte, ganz feine Nadeln vom Schmp. 182°.

0.1089 g Sbst.: 6.4 ccm N (24°, 746 mm).
 C₁₄H₁₁O₂N. Ber. N 6.22. Gef. N 6.43.

Ammoniak-Additionsprodukt des 2-Methyl-
 $[\beta$ -naphthochromons- α], C₁₄H₁₃O₂N.

Die vom Methyl-naphthochromon getrennte gelbe, alkalische Flüssigkeit enthält eine durch Neutralisation daraus fällbare, in überschüssiger Salzsäure sich farblos wieder auflösende Substanz. Die durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Emulsion setzt sich nach $\frac{1}{2}$ —1 Stde. in gelben Nadeln ab. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 137°. Die Ausbeute an ihr war so gering, daß von dem Versuche, ihre Konstitution zu ermitteln, zunächst abgesehen wurde.

0.1358 g Sbst.: 0.3668 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.0862 g Sbst.: 4.4 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₄H₁₃O₂N. Ber. C 73.68, H 6.14, N 6.14.
 Gef. » 73.63, » 6.18, » 5.9.

Spaltung des 2-Methyl-3-aceto- $[\beta$ -naphthochromons- α]
 durch Alkali.

6 g des Aceto-chromons wurden mit 300 ccm 4-proz. Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht¹⁾, dann die gelbe Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert. Es wurde eine ölige Substanz gefällt, die zunächst keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Sie wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und durch Abtreiben des Äthers isoliert. Da sie auch jetzt noch nicht erstarren wollte, wurde sie durch Destillation im Hochvakuum — sie siedete

¹⁾ In Anlehnung an Simonis und Lehmann, B. 47, 694 [1914].

zwischen 120° und 130°, wieder gelb gefärbt, über — gereinigt. Das Destillat bestand aus zwei Verbindungen, von denen die eine, in geringerer Menge vorhandene, in Nadeln aus der anderen, zunächst ölig verbleibenden, auskristallisierte. Beim Anreiben erstarrte dann auch das Öl vollständig.

Zur Trennung beider Substanzen wurde das erstarrte Gemisch in wenig warmem Ligroin (ca. 70°) gelöst und Petroläther (< 50°) bis zur beginnenden Trübung hinzugegeben. Diese setzte sich bald zu schwach rosa gefärbten kleinen Kryställchen zusammen. Sie schmolzen bei 121° und erwiesen sich als identisch mit β -Naphthol. Nach der Abtrennung des β -Naphthols rief weiterer Zusatz von Petroläther die Abscheidung von Krystallen einer zweiten Substanz hervor, die sich aus verd. Alkohol reinigen ließ und nun bei 64° schmolz. Die farblosen Nadeln erwiesen sich als identisch mit dem kürzlich erst von Fries¹⁾ dargestellten 1-Aceto-2-naphthol. Eine Probe von ihnen wurde mit einer solchen eines nach Fries durch Umlagerung von β -Naphthol-acetat mittels Aluminiumchlorids dargestellten Präparates vermischt. Die Mischung schmolz ebenfalls scharf bei 64°.

Auch durch Erhitzen des Aceto-naphthochromons mit einer alkoholischen Natriumäthylat-Lösung¹⁾ wurde das gleiche Aceto-naphthol als Spaltungsprodukt erhalten. Es wurde in diesem Falle durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt.

265. Kurt Heß und Franz Anselm: Über das Di-[N-methyl- α -pyrrolidyl]-methan. (IV. Mitteilung über die Alkaloide der Hygrin-Reihe.)

[Aus dem Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 12. August 1921.)

Wir haben unlängst²⁾ durch ein eingehendes Studium neuer Abbaureaktionen die Konstitution des Cusckhygrins (I.) aufklären können. Das Alkaloid ist ein Abkömmling des Di-[N-methyl- α -pyrrolidyl]-methans (II.), das selbst auch im Verlauf der Spaltungsreaktionen isoliert wurde.

Die Konstitution dieses Pyrrolidin-Derivats ergab sich aus verschiedenen Zusammenhängen, die wir in der Tabelle unserer letzten Mitteilung³⁾ zusammenstellten. Aus ihr geht auch die zwingende Beweisführung für die Vereinigung der beiden Pyrrolidinkerne in α -Stellung zum Stickstoff hervor.

¹⁾ Vergl. B. 35, 2889 [1902]; 46, 2017 [1913].

²⁾ B. 53, 781 [1920].

³⁾ Vergl. B. 53, 795 [1920].