

als eine in beiden Fällen gleich (bei 144–145° unter 13 mm) siedende und gleich (bei 16–18°) erstarrende Flüssigkeit<sup>10)</sup>.

0.0239 g Sbst.: 0.0618 g CO<sub>2</sub>, 0.0226 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.52, H 10.66. Gef. C 70.60, H 10.57.

Auch die Dichten (0.9762 bzw. 0.9749) und Drehungen (–1.79° bzw. –1.76°,  $[\alpha]_D^{20} = -3.66^\circ$  bzw.  $-3.61^\circ$ ) sind untereinander fast identisch und entsprechen den Werten der Rechts-säure.

Das mit Thionylchlorid dargestellte Säure-chlorid besaß den Sdp.<sub>34</sub> 118–119°, die Dichte 1.0050 und die spez. Drehung +4.04° (der Wert für das mit PCl<sub>5</sub> dargestellte Chlorid der Rechts-säure wurde früher zu –2.43° ermittelt), der aus dem Chlorid mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> gewonnene Äthylester sott unter 25 mm bei 115–117°, zeigte  $d = 0.9115$  und  $[\alpha]_{20}^D = -3.753^\circ$ , während der letztere Wert für die Rechts-fencholsäure früher zu +3.50° ermittelt worden war. Der Links-fenchylisocycansäure-ester bildet sich völlig analog der Rechts-Verbindung. Sdp.<sub>13</sub> 82–83°.

0.0329 g Sbst.: 2.45 ccm N.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. N 8.38. Gef. N 8.50.

$[\alpha]_D^{18.5} = (-1.378^\circ) : (0.5 \times 0.9304) = -2.96^\circ$  (unverdünnt).

Die Umsetzung mit (HO)·[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erfolgt in gleicher Weise und führt zu dem gleich siedenden und auch durch etwas Harnstoff verunreinigten basischen Carbaminsäure-ester. Seine Vereinigung mit Jodmethyl endlich ergibt das linksdrehende Cholin-Derivat vom fast gleichen Schmp. 75° und gleichen Löslichkeits-Eigenschaften, wie das Rechts-Präparat.

0.0255 g Sbst.: 0.0425 g CO<sub>2</sub>, 0.0176 g H<sub>2</sub>O. — 0.0965 g Sbst.: 0.0564 g AgJ.

C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. C 45.20, H 7.84, J 31.88. Gef. C 45.45, H 7.72, J 32.22.

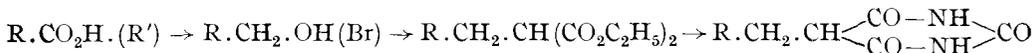
$[2]_D^{21} = (-0.169^\circ \times 100) : (1 \times 0.7493 \times 7.05) = -6.39^\circ$  (in Holzgeist).

### 305. Julius v. Braun und Johannes Nelles: Synthese von Zimtsäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. August 1933.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind eng mit Untersuchungen verknüpft, die auf zwei heterogenen Gebieten, dem der Naphthensäuren und dem des Chrysens, liegen. Ein Gemisch isomerer Naphthensäuren läßt sich im Sinne der Formeln:



in ein Gemisch isomerer Barbitursäuren verwandeln, aus dem sich in manchen Fällen Einzel-individuen herauspräparieren lassen<sup>1)</sup>, während eine Trennung des ursprünglichen Säure-Gemisches in Einzelbestandteile nicht zu bewältigende Schwierigkeiten bietet. Eine solche Barbitursäure gibt bei der alkalischen Verseifung eine Dicarbonsäure R·CH<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> und, um daraus zu einer einheitlichen Säure R·CO<sub>2</sub>H zurück-

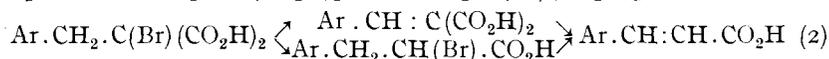
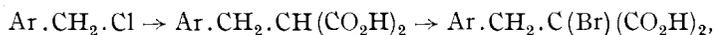
<sup>10)</sup> Erstarr.-Pkt. der Rechts-fencholsäure 18°.

<sup>1)</sup> vergl. A. 490, 100 [1931].

zukehren, mußte ein, natürlich mit möglichster Material-Ersparnis verlaufender Abbau ins Auge gefaßt werden. Ein solcher bot sich uns in den Reaktionen:



indem wir hofften, daß die bei höheren  $\alpha$ -gebromten Mono-carbonsäuren sehr unvollständig und mit noch nicht geklärten Nebenreaktionen verlaufende BrH-Abspaltung<sup>2)</sup> hier einen glatten Verlauf nehmen würde. Und ebenso war in der fett-aromatischen Reihe im Sinne der Formeln:



eine relativ leichte Bildung von Zimtsäuren zu erwarten, ohne einen oft nur schwer oder gar nicht zugänglichen aromatischen Aldehyd als Ausgangsmaterial heranzuziehen, wie dies bei den Synthesen nach Perkin und Knoevenagel der Fall ist. Die Zimtsäuren aber hatten für uns an Bedeutung gewonnen, seit wir an der gewöhnlichen Zimtsäure hatten zeigen können<sup>3)</sup>, daß sie sich in recht einfacher Weise über die  $\beta, \beta'$ -Diphenyl-adipinsäure in Chrysen verwandeln läßt<sup>4)</sup>.

Bezüglich der Umformungen (1) war bekannt, daß jede mono-alkylierte Malonsäure sich glatt in  $\alpha$ -Stellung mono-bromieren läßt, nicht untersucht war aber bis jetzt ihr Verhalten beim Versuch, BrH herauszuspalten. Wohl weiß man seit Conrad<sup>5)</sup>, daß  $\alpha$ -gechlornte Malonsäuren mit Alkali das Chlor gegen Hydroxyl austauschen, ob dies aber auch bei den gebromten Säuren der Fall sein würde, war zum mindesten zweifelhaft in Anbetracht der Tatsache, daß auch Benzyl-chlor-malonsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2H)_2$ , mit Alkali weitgehend in Benzyl-tartronsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ , übergeht, während die gebromte Säure vorwiegend BrH abgibt.

Die Versuche, die wir mit den Bromierungsprodukten der Isoamyl-malonsäure,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ , und der Hexahydrobenzyl-malonsäure,  $[CH_2]_5 > CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ , ausführten, zeigten uns, daß unsere Hoffnung auf Verwirklichung der Umsetzung (1) eine trügerische war; wir konnten in glatter Reaktion lediglich die substituierten Tartronsäuren isolieren, und nicht besser waren die Resultate, die wir in der Naphthensäure-Reihe erhielten, und auf die wir demnächst in anderem Zusammenhang zurückkommen werden. Um so glatter erwies sich die Gewinnung einer ganzen Reihe von substituierten Zimtsäuren: eine Verbindung  $Ar \cdot CH_2 \cdot C(Br)(CO_2H)_2$  verliert vielfach schon beim Erhitzen für sich BrH und  $CO_2$ ; man kann sie erst mit Alkali behandeln und dann decarboxylieren oder endlich — und das dürfte meist der praktischste Weg

<sup>2)</sup> vergl. A. **490**, 109 [1931].

<sup>3)</sup> B. **64**, 2461 [1931].

<sup>4)</sup> Nicht unterdrücken möchte ich an dieser Stelle den Ausdruck der Verwunderung darüber, daß die HHrn. Ramage und Robinson, Nature **131**, 205 [1933], Journ. chem. Soc. London **1933**, 607, es nicht unterlassen haben, in die von mir erschlossene synthetische Reaktion mit eigenen Versuchen einzugreifen, ohne sich zum mindesten mit mir vorher in Verbindung zu setzen. Wir werden uns durch diesen Eingriff selbstverständlich nicht abhalten lassen, weiter in das Gebiet der substituierten Verbindungen mit dem Chrysen-Skelett einzudringen.

v. Braun.

<sup>5)</sup> A. **209**, 233 [1881].

sein — erst decarboxylieren und dann mit Alkali behandeln. Daß  $\alpha$ -Bromhydrozimtsäure sich „mit konz. Natronlauge erwärmt und sofort eine Krystallisation von zimtsaurem Natrium“ ergibt, hat vor bald 30 Jahren Emil Fischer rein qualitativ beobachtet<sup>6)</sup>; der Vorgang spielt sich in Wirklichkeit in allen Fällen fast quantitativ ab, ebenso wie die Bromierung und Decarboxylierung, wie im folgenden am Beispiel der *p*-Phenyl-, 3,5-Dimethyl-, *p*-Chlor-, *p*-Brom-zimtsäure und der  $\alpha$ -Naphthacrylsäure gezeigt wird. Die praktische Bedeutung dieser Synthese von Zimtsäuren und ihrer weiteren Umformungsprodukte (der Zimtaldehyde, Styrole usw.) besteht darin, daß die als Ausgangsmaterial dienenden Verbindungen  $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$  bzw.  $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$  vielfach besonders leicht zugänglich sind, sei es durch Halogenierung aromatisch gebundener Methylgruppen (z. B. Mesitylbromid,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$ ), sei es durch Einführung von  $-\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$  in aromatische Verbindungen (z. B. in Naphthalin) mit Hilfe von Formaldehyd und Salzsäure, einer Reaktion, wegen der auch auf die auf S. 1471 folgende Arbeit hingewiesen sei.

### Beschreibung der Versuche.

Isoamyl-tartronsäure,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

Die Bromierung der Isoamyl-malonsäure in Äther verläuft momentan und liefert die  $\alpha$ -gebromte Säure in nur schwach gelblicher Form. Aus Benzol-Petroläther erhält man sie farblos vom Zers.-Pkt.  $132^0$ .

0.1360 g Sbst.: 5.39 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. (Baubigny).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$ . Ber. Br 31.67. Gef. Br 31.59.

Bei mehrstündigem Erwärmen mit konz. KOH (10–12 Mol.), Ansäuern und Ausziehen mit Äther erhält man quantitativ die erst ölige, nach einigem Stehen restlos erstarrende Oxy-säure, die nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther bei  $134-136^0$  unt. Zers. schmilzt

0.1134 g Sbst.: 0.2078 g CO<sub>2</sub>, 0.0745 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Ber. C 50.50, H 7.42. Gef. C 49.98, H 7.35.

Beim Decarboxylieren im Vakuum und Überdestillieren (Sdp.<sub>16</sub>  $150^0$ ) geht sie in die  $\alpha$ -Oxy-isoönanthsäure (Schmp.  $60^0$ ) über.

Hexahydrobenzyl-tartronsäure,  $[\text{CH}_2]_5 > \text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

Die Hexahydrobenzyl-malonsäure wird in Äther auch momentan bromiert. Das feste Bromierungsprodukt schmilzt unt. Zers. bei  $146^0$ .

0.1367 g Sbst.: 4.95 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. (Baubigny).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$ . Ber. Br 28.64. Gef. Br 29.00,

und gibt mit konz. Alkali die gleich der Isoamylverbindung isolierbare Oxy-säure vom Zers.-Pkt.  $138-140^0$ .

0.1263 g Sbst.: 0.2553 g CO<sub>2</sub>, 0.0842 g H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Ber. C 55.53, H 7.45. Gef. C 55.13, H 7.46.

Die Decarboxylierung liefert hier die Oxy-monocarbonsäure als ein nicht krystallisierendes Öl vom Sdp.<sub>0.8</sub>  $170^0$  ( $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 62.75, H 9.36. Gef. C 62.87, H 9.34); beim längeren Erhitzen von  $120^0$  bis allmählich  $170^0$  wird aus letzterer — allerdings in unbefriedigender Ausbeute — Cyclo-

<sup>6)</sup> B. 37, 3064 [1907].



schon unter BrH-Abgabe in die *p*-Brom-zimtsäure übergeht. Quantitativ und rein kann letztere aus dem Decarboxylierungsprodukt mit konz. NaOH erhalten werden, wobei sich sehr schnell ihr schwerlösliches Na-Salz abscheidet. Schmp. der Säure 250°. Nach der Methode von Sonn<sup>8)</sup> läßt sich aus der Säure sehr leicht der Aldehyd gewinnen. Das mit SOCl<sub>2</sub> erhaltene, unter 12 mm bei 175–180° siedende, in der Kälte erstarrende Chlorid der Säure wurde in das Anilid verwandelt (Schmp. 183°. Ber. N 4.64. Gef. N 4.4), dieses in Toluol suspendiert, mit PCl<sub>5</sub> (1 Mol.) umgesetzt, das POCl<sub>3</sub> und Toluol im Vakuum abgesaugt, der feste rötliche Rückstand (Imidchlorid) mit einer unter Zusatz von etwas Wasser<sup>9)</sup> hergestellten ätherischen Lösung von SnCl<sub>2</sub> und HCl übergossen und das sich in der Kälte alsbald als gelbbraune Krystallmasse abscheidende Sn-Doppelsalz nach Abgießen der ätherischen Schicht entweder mit Wasserdampf längere Zeit behandelt oder — besser — kurz mit methylalkohol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erwärmt und mit Wasser verdünnt. Der *p*-Brom-zimtaldehyd (60% Ausbeute) scheidet sich fest ab, krystallisiert aus Petroläther in langen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 81° und riecht zimtaldehyd-ähnlich, aber schwächer und angenehmer.

0.1152 g Sbst.: 0.2151 g CO<sub>2</sub>, 0.0371 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>OBr. Ber. C 51.18, H 3.34. Gef. C 50.92, H 3.59.

Das in Holzgeist schwer lösliche Semicarbazon schmilzt bei 240°, das gelbe Phenyl-hydrazon bei 145°.

Zur Darstellung des *p*-Brom-styrols wurde die Brom-zimtsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff nur sehr träge an die Doppelbindung addiert, mit BrH-Eisessig (10 Gew.-Tle.) 1 Tag in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Die beim Erkalten in fast quantitativer Ausbeute auskrystallisierte β,*p*-Dibrom-hydrozimtsäure läßt sich gut aus verd. Aceton umkrystallisieren. Schmp. 182°.

0.1281 g Sbst.: 0.1558 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 51.98. Gef. Br 51.75.

Bei kurzer Behandlung mit Soda-Lösung in der Wärme scheidet sie das *p*-Brom-styrol als farblose Flüssigkeit von charakteristischem, styrol-ähnlichem Geruch und dem Sdp.<sub>13</sub> 88° ab.

36.0 mg Sbst.: 70.1 mg CO<sub>2</sub>, 12.4 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1642 g Sbst.: 0.1673 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br. Ber. C 52.50, H 3.82, Br 43.7. Gef. C 53.01, H 3.85, Br 43.36<sup>10)</sup>.

$d_4^{20} = 1.400$ ,  $n_D^{20} = 1.5933$ . Mol.-Refrakt. ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br  $\frac{1}{4}$  43.1, gef. 44.3.

Das Styrol polymerisiert sich ziemlich schnell; schon nach 1 Tag löst es sich nicht mehr klar in Äther, nach 6 Tagen beträgt die Dichte 1.426. Mit Brom vereinigt es sich zum Dibromid, das nach der Krystallisation aus Methanol bei 64° schmilzt (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 70.1. Gef. Br 70.09).

*p*-Phenyl-zimtsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.CO<sub>2</sub>H.

*p*-Phenyl-benzylchlorid<sup>11)</sup> liefert mit Malonester (2 Mol.) neben einer kleinen Menge des von uns nicht näher untersuchten Di-phenyl-benzyl-malonesters, der bei der Destillation des Reaktionsproduktes als Rückstand bleibt, bei 200–230° unter 0.7 mm das monosubstituierte

<sup>8)</sup> B. 52, 1927 [1919].

<sup>9)</sup> vergl. Dimroth u. Pfister, B. 43, 2759 [1910].

<sup>10)</sup> Infolge der Styrol-Exaltation. <sup>11)</sup> vergl. die auf S. 1471 folgende Abhandlung.

Derivat, das beim nochmaligem Fraktionieren um 215° (0.7 mm) als nicht krystallisierendes Öl übergeht. Ausbeute 65 %.

0.1691 g Sbst.: 0.4544 g CO<sub>2</sub>, 0.1000 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.58, H 6.80. Gef. C 73.29, H 6.62.

Die zugehörige Dicarbonsäure schmilzt nach dem Ausfällen mit Petroläther aus der ätherischen Lösung bei 185° (Ber. C 71.08, H 5.22. Gef. C 70.80, H 5.34), das quantitativ entstehende Monobromderivat bei 153–155°, und die sich durch Decarboxylierung bei 170° bildende gebromte, erst ölige, durch Verreiben mit Petroläther fest werdende Monocarbonsäure bei 140°.

0.1431 g Sbst.: 0.3113 g CO<sub>2</sub>, 0.0558 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 59.16, H 4.30. Gef. C 59.33, H 4.36.

Beim Verreiben mit konz. NaOH bildet sich sehr schnell das schwer lösliche Na-Salz der Zimtsäure; man erwärmt noch einige Zeit auf dem Wasserbade und erhält die ungesättigte Säure sofort rein. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 225°.

0.0956 g Sbst.: 0.2808 g CO<sub>2</sub>, 0.0451 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.11, H 5.28. Gef. C 80.32, H 5.40.

Der mit Alkohol (in dem die schwer lösliche Säure suspendiert wird) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beim Erwärmen sich bildende Äthylester ist fest, schmilzt bei 86° (Ber. C 80.91, H 6.39. Gef. C 80.76, H 6.51) und verschluckt in Äther genau 2 Atome Brom. Beim Abkühlen auf 0° und Reiben scheidet sich die Dibromverbindung in weißen Blättchen vom Schmp. 128° ab (Ber. Br 38.79. Gef. Br 38.82); bei mehrstündigem Erwärmen mit alkohol. Kali geht die Verbindung in die Biphenyl-propionsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C : C.CO<sub>2</sub>H, über, die nach dem Umlösen aus Toluol bei 168° schmilzt.

4.15 mg Sbst.: 12.35 mg CO<sub>2</sub>, 1.67 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.05, H 4.54. Gef. C 81.16, H 4.50.

Das *p*-phenylierte Phenyl-alanin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(NH<sub>2</sub>).CO<sub>2</sub>H, erhält man sehr leicht, wenn die oben erwähnte gebromte Biphenyl-propionsäure vom Schmp. 140° mit konz. Ammoniak mehrere Stunden auf 100° im Rohr erwärmt wird. Die in Äther, Alkohol, Benzol praktisch unlösliche Amino-säure ist dann fest abgeschieden und rein. Schmp. 250° (Ber. N 5.8. Gef. N 5.6).

### 3,5-Dimethyl-zimtsäure, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:CH.CO<sub>2</sub>H.

[3,5-Dimethyl-benzyl]-malonester läßt sich mit Hilfe von Mesityl-bromid und Malonester leicht gewinnen und siedet unter 14 mm zwischen 175° und 180°.

0.1384 g Sbst.: 0.3493 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.02, H 7.97. Gef. C 68.83, H 7.95.

Die zugehörige Säure wird durch Verreiben mit Petroläther leicht fest (Schmp. 145°) und wird zu einer öligen  $\alpha$ -Brom-säure bronuiert. Auch die durch Decarboxylieren (bei 170° im Vakuum) entstehende 3,5-Dimethyl- $\alpha$ -brom-hydrozimtsäure konnten wir nicht krystallisieren fassen, dagegen war das der Fall bei der durch Alkali-Einwirkung entstehenden Zimtsäure. Sie fällt etwas schmierig aus, wird in Äther aufgenommen und im Hochvakuum destilliert, wobei sie unter 0.6 mm bei 170–180° übergeht und sofort erstarrt. Im Rückstand bleibt eine kleine Menge einer durch

Kern-Bromierung entstandenen Begleitsubstanz. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol schmilzt die 3,5-Dimethyl-zimtsäure, die bisher aus dem schwer zugänglichen Mesitylenaldehyd nicht erhalten worden war, bei 125°.

4.01 mg Sbst.: 10.97 mg CO<sub>2</sub>, 2.51 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.61, H 7.00.

$\alpha$ -Naphthacrylsäure, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH:CH.CO<sub>2</sub>H.

$\alpha$ -Naphthomethylchlorid, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.Cl, erhielten wir mit 55% Ausbeute beim 10-stdg. Einleiten von HCl-Gas bei 60–70° in ein lebhaft turbiniertes Gemisch von 1 Tl. Naphthalin, 5 Tln. konz. Salzsäure und 0.8 Tln. Formalin. Beim Destillieren des gut gewaschenen, öligen Reaktionsproduktes sondert man den bis 152° (12 mm) übergehenden Teil ab, fängt die Fraktion 152–166° auf und destilliert noch einmal. Der Schmp. liegt dann bei 30° (statt 31°). Der  $\alpha$ -Naphthomethyl-malonester bildet sich bei Anwendung von 2 Mol. Malonester in alkohol. Lösung mit fast 80% Ausbeute<sup>12)</sup>. Die aus der bei 166° schmelzenden Malonsäure quantitativ entstehende  $\alpha$ -Brom-Verbindung ist ölig, erstarrt aber beim Zerreiben mit Petroläther (Schmp. 155°); decarboxyliert man sie, so erhält man ein nur schwierig krystallisierendes und unscharf (98–110°) schmelzendes Produkt, das bereits in erheblichem Maße BrH abgespalten hat. Durch Einwirkung von konz. Alkali wird die BrH-Abgabe vervollständigt, und man gelangt zur  $\alpha$ -Naphthacrylsäure, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein ist (Schmp. 206°).

Das noch nicht bekannte  $\alpha$ -Naphthacrolein, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH:CH.CHO, läßt sich leicht auch in größerer Menge gewinnen, wenn man das mit SOCl<sub>2</sub> entstehende, unter 0.4 mm um 180° siedende und beim Erkalten erstarrende Chlorid der Säure in das Anilid verwandelt (Schmp. 212° nach dem Umkrystallisieren aus Benzol), dieses mit PCl<sub>5</sub> in Toluol in das Imidchlorid verwandelt, POCl<sub>3</sub> und Toluol im Vakuum absaugt, die Imidchlorid-Masse in Äther löst, von kleinen Verunreinigungen filtriert und mit SnCl<sub>2</sub> + HCl in Äther versetzt. Das gebildete tiefrote Doppelsalz wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, in CH<sub>3</sub>.OH gelöst und auf Zusatz von 25-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 Min. gekocht. Man setzt viel Wasser zu, äthert aus, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und fraktioniert, wobei alles bei 160–170°/0.4 mm als gelbes, sofort erstarrendes Öl übergeht. Ausbeute 70%. Das  $\alpha$ -Naphthacrolein ist fast geruchlos und kommt aus Petroläther in langen, hellgelben Stäbchen vom Schmp. 48° heraus.

0.1305 g Sbst.: 0.6560 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 85.68, H 5.54. Gef. C 85.70, H 5.63.

Das Oxim schmilzt bei 152°, das hellgelbe Semicarbazon bei 228° (Ber. N 17.57. Gef. N 17.35), das tiefgelbe, mit Acetophenon in Alkohol unter Zusatz einer Spur Alkali entstehende Kondensationsprodukt C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH:CH.CH:CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bei 117°.

<sup>12)</sup> Mayer u. Sieglitz, B. 55, 1843 [1922], erhielten ihn mit Hilfe von Naphthomethylbromid mit nur 60% Ausbeute.