

trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wird dann eingedampft und das Reaktionsprodukt aus Essigester-Hexan umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Smp. 117—121°.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Lauge bildet sich die Oxydo-keto-dicarbonensäure wieder zurück.

| | |
|---|--|
| | 3,757 mg Subst. gaben 8,563 mg CO ₂ und 2,622 mg H ₂ O |
| | 9,218 mg Subst. gaben 3,315 mg AgCl |
| | 8,775 mg Subst. verbrauchten 2,300 cm ³ 0,01-n. NaOH |
| C ₂₀ H ₂₈ O ₅ Cl | Ber. C 62,41 H 7,59 Cl 9,21% Äqu.-Gew. 385 |
| | Gef. „ 62,20 „ 7,81 „ 8,89% „ 382 |

Die Mikroanalysen sind unter der Leitung von *H. Gupser* ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.

42. Zur Kenntnis der Diterpene.

(42. Mitteilung¹⁾).

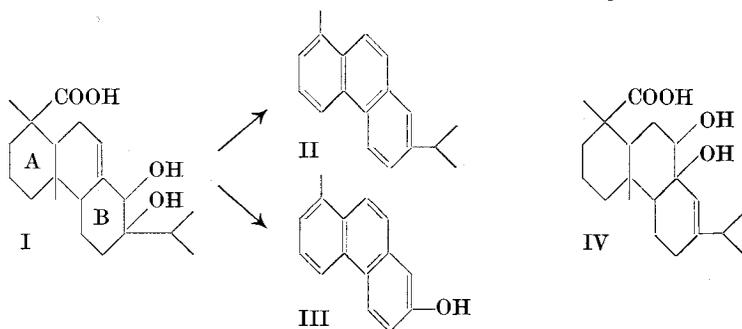
Dehydrierung von Oxydationsprodukten der Abietinsäure zu 1-Methyl-7-oxy-phenanthren und 1,5-Dimethyl-6-oxy-naphtalin. Synthese von 1,5-Dimethyl-7-oxy- und von 1,6-Dimethyl-7-oxy-naphtalin

von *L. Ruzicka* und *L. Sternbach*.

(14. II. 40.)

Im Zusammenhange mit dem in der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ beschriebenen systematischen Abbau der Dioxy-abietinsäure und dem in einer folgenden Abhandlung noch zu erörternden Abbau der Tetraoxy-abietinsäure wurde auch die Dehydrierung einiger dabei erhaltener Oxydationsprodukte untersucht, um so einen Aufschluss über gewisse Einzelheiten ihrer Konstitution zu erhalten.

Bei der Dehydrierung der Dioxy-abietinsäure mit Selen oder Palladiumkohle konnte eine phenolische Fraktion abgetrennt werden,



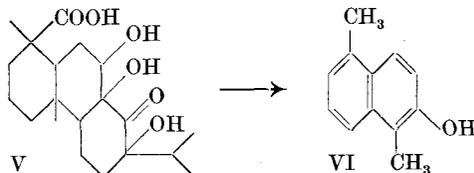
¹⁾ 41. Mitt. Helv. 23, 341 (1940).

aus der uns die Isolierung des 1-Methyl-7-oxy-phenanthrens gelang. Das Entstehen dieses Phenanthrols beweist die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 7 der Dioxy-abietinsäure. Die Dehydrierung der letzteren verläuft wahrscheinlich so, dass beide Hydroxylgruppen zum grössten Teil in der Form von Wasser abgespalten werden, da wir als Hauptprodukt Reten in guter Ausbeute isolierten. Als stark zurücktretende Nebenreaktion findet Abspaltung der Isopropylgruppe statt, wobei das am gleichen Kohlenstoffatom gebundene Hydroxyl bei einem kleinen Teil des Materials erhalten bleibt. Das entstandene Produkt wurde mit einem synthetischen Präparat verglichen¹⁾. Sowohl die Phenanthrole selbst, als auch ihre Acetate erwiesen sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch.

Die Entstehung dieses Produktes zeigt, dass die beiden Hydroxyle der Dioxy-abietinsäure im Ring B sitzen müssen, dass also die sonst noch in Frage kommende Formel IV ausgeschlossen ist. Nicht entschieden wird durch das hier beschriebene Dehydrierungsergebnis, ob die Doppelbindung im Ring B der Abietinsäure zwischen den Ringatomen 6—7 oder 7—8 liegt.

Das gleiche 1-Methyl-7-oxy-phenanthren konnte ferner bei der Dehydrierung zweier anderer Oxydationsprodukte der Abietinsäure erhalten werden; es sind dies die α -Tetraoxy-abietinsäure und die Oxydo-dioxy-abietinsäure. Schliesslich gab auch das Einwirkungsprodukt von Chlorwasserstoff auf die letztere Verbindung, die Chlortrioxy-abietinsäure, das 1-Methyl-7-oxy-phenanthren als Dehydrierungsprodukt.

Bei der Dehydrierung der Keto-trioxy-abietinsäure (V) mit Selen war jedoch der Reaktionsverlauf ein anderer. Der gleichfalls in geringer Ausbeute isolierbare phenolische Anteil erwies sich als zum grossen Teil aus Naphtolen bestehend. Bei näherer Untersuchung dieses Gemisches liessen sich zwei verschiedene Körper von der Zusammensetzung eines Dimethyl-naphtols isolieren, von denen sich das eine mit dem von *L. Ruzicka* und *J. W. Smith*²⁾ synthetisch erhaltenen 1,5-Dimethyl-6-oxy-naphtalin (VI) identisch erwies, wie nach Schmelzpunkt und Mischprobe der Naphtole und deren Benzoate folgt.



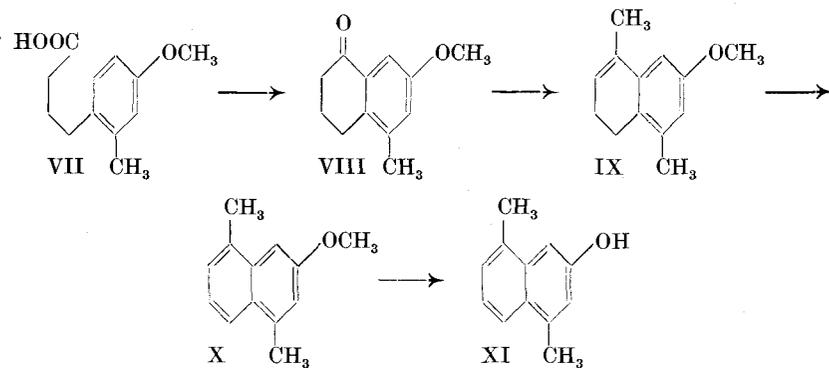
¹⁾ Diese verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. *Short*; vgl. *W. F. Short, H. Stromberg und A. E. Wiles, Soc. 1936, 319.*

²⁾ Vgl. eine spätere Mitteilung.

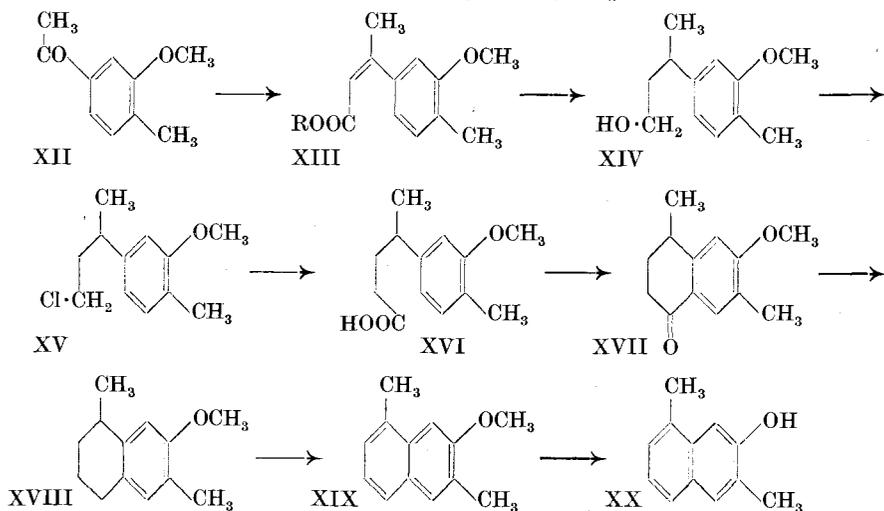
In diesem Falle erfolgte also die Dehydrierung unter Aufspaltung des Ringes B, wobei wieder zu einem geringen Prozentsatz ein Hydroxyl, und zwar jenes in der Stellung 14 des Abietinsäurerüstes gebundene erhalten blieb. Auch dieses Hydroxyl sass ursprünglich wie das 7-ständige Hydroxyl der Dioxy-abietinsäure an einem tertiären Kohlenstoffatom.

Zum Vergleich mit dem zweiten isolierten Dehydrierungsprodukt wurden das 1,5-Dimethyl-7-oxy-naphthalin (XI) und das 1,6-Dimethyl-7-oxy-naphthalin (XX) synthetisch hergestellt.

A. Synthese des 1,5-Dimethyl-7-oxy-naphthalins (XI).



B. Synthese des 1,6-Dimethyl-7-oxy-naphthalins (XX).



Die Formeln VII—XX geben die Stufen dieser im experimentellen Teil beschriebenen Synthesen wieder. Es erwies sich jedoch, dass die so dargestellten Naphthole vom Smp. 151,5—152,5° (XI) bzw. 94—95° (XX) von dem bei der Dehydrierung isolierten zweiten

Produkt (Smp. 99—100°) verschieden waren. Der Mischschmelzpunkt des in Blättchen vom Smp. 99—100° krystallisierenden Dehydrierungsproduktes mit dem in Form von Nadeln erhaltenen 1,6-Dimethyl-7-oxy-naphthalin vom Smp. 94—95° gab eine beträchtliche Erniedrigung.

Untenstehend folgt eine tabellarische Zusammenstellung der bisher beschriebenen 14 Dimethyl-naphthole (theoretisch möglich sind 42 Isomere), von denen nur zwei, das 4,6-Dimethyl-1-oxy-naphthalin und das 3,7-Dimethyl-1-oxy-naphthalin, dem Schmelzpunkte nach mit unserem Produkt identisch sein könnten. Doch krystallisieren beide Naphthole in Nadeln, während unser Dehydrierungsprodukt immer nur in Form von gut ausgebildeten Blättchen erhalten werden konnte. Dieser Körper wäre danach also auch mit keinem der bisher beschriebenen Dimethyl-naphthole identisch.

Zusammenstellung der bekannten Dimethyl-naphthole.

| | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 2,6-Dimethyl-1-oxy-naphthalin | Smp. 133° ¹⁾ |
| 3,4- „ -1- „ | Smp. 114—115° ²⁾ |
| 3,7- „ -1- „ | Smp. 105—106° ³⁾ |
| 4,7- „ -1- „ | Smp. 82° ³⁾ |
| 4,6- „ -1- „ | Smp. 102° ⁴⁾ |
| 6,7- „ -1- „ | Smp. 140° ⁵⁾ |
| 1,4- „ -2- „ | Smp. 135° ⁶⁾ |
| 1,7- „ -2- „ | Smp. 138—140° ⁷⁾ |
| 3,6- „ -2- „ | Smp. 172° ³⁾ |
| 3,7- „ -2- „ | Smp. 173—174° ³⁾ |
| 6,7- „ -2- „ | Smp. 160° ⁸⁾ |
| 3,8- „ -2- „ | Smp. 94—95° ⁹⁾ |
| 4,8- „ -2- „ | Smp. 151,5—152,5° ⁹⁾ |
| 1,5- „ -2- „ | Smp. 162—163° ⁹⁾¹⁰⁾ |

Der *Rockefeller Foundation* in New-York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹¹⁾.

Dehydrierung der Dioxy-abietinsäure. Isolierung von 1-Methyl-7-oxy-phenanthren¹²⁾.

5 g Dioxy-abietinsäure werden mit 6 g Selen (oder 1 g 12-proz. Palladium-Kohle) 4—5 Stunden bei 330—340° Badtemperatur dehydriert. Das Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst und zuerst mit Sodalösung und danach mit 1-n. Natronlauge erschöpfend ausge-

1) V. Veselý und F. Štursa, Coll. Tchec, **4**, 21 (1932).

2) O. Kruber und W. Schade, B. **68**, 11 (1935).

3) R. Weissgerber und O. Kruber, B. **52**, 346 (1919).

4) O. Kruber und W. Schade, B. **69**, 1722 (1936).

5) E. A. Coulson, Soc. **1938**, 1305.

6) S. Canizzaro und G. Carnelutti, B. **12**, 1574 (1879).

7) V. Veselý und A. Medvedeva, Coll. Tchec. **3**, 440 (1931).

8) O. Kruber, B. **62**, 3044 (1929).

9) In dieser Arbeit beschrieben.

10) Vgl. eine spätere Publikation.

11) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

12) Mitbearbeitet von St. Kaufmann.

schüttelt. Der im Äther gelöst bleibende Anteil besteht zum grössten Teil aus Reten. Die Laugelösung wird angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (50—100 mg) wird im Hochvakuum bei 150—170° sublimiert, aus Äther-Hexan 1—2 mal umkrystallisiert und nochmals im Hochvakuum sublimiert. Man erhält 10—20 mg farblose Nadeln vom Smp. 190—191°.

3,565 mg Subst. gaben 11,285 mg CO₂ und 1,831 mg H₂O
 $C_{15}H_{12}O$ Ber. C 86,51 H 5,81%
 Gef. „ 86,39 „ 5,77%

Bei der Dehydrierung von Chlor-trioxy, α -Tetraoxy- und Oxydiodoxy-abietinsäure lässt sich in allen Fällen aus der phenolischen Fraktion das gleiche Produkt rein darstellen.

Das Acetat wurde hergestellt durch Erhitzen des Methyl-phenanthrols mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat. Aus Hexan erhält man farblose Blättchen vom Smp. 137—138°.

1,820 mg Subst. gaben 5,435 mg CO₂ und 0,937 mg H₂O
 $C_{17}H_{14}O_2$ Ber. C 81,58 H 5,64%
 Gef. „ 81,50 „ 5,76%

Dehydrierung der Keto-trioxy-abietinsäure. Isolierung von 1, 5-Dimethyl-6-oxy-naphthalin¹⁾.

Ein Gemisch von 6,7 g Keto-trioxy-abietinsäure und 10,7 g Selen wird im Metallbad 4 Stunden lang auf 335° (Badtemperatur), 1 Stunde auf 340° und danach noch 1 Stunde lang auf 345—350° erhitzt. Das Gemisch wird, wie vorgehend beschrieben, aufgearbeitet. Der aus der Laugelösung gewonnene phenolische Anteil wiegt 100 mg. Die Substanz wird im Hochvakuum (0,5 mm) bei 100—120° sublimiert und 2—3 mal aus Äther-Hexan umkrystallisiert. Farblose Nadelchen vom Smp. 162—163°.

3,744 mg Subst. gaben 11,465 mg CO₂ und 2,344 mg H₂O
 $C_{12}H_{12}O$ Ber. C 83,68 H 7,02%
 Gef. „ 83,57 „ 7,01%

Aus den leichter löslichen in den Mutterlaugen verbleibenden Anteilen lässt sich durch Krystallisation aus Äther-Hexan ein isomeres Produkt vom Smp. 99—100° rein darstellen. Farblose Blättchen. Zur Analyse wurde bei 100—120° im Hochvakuum destilliert.

4,071 mg Subst. gaben 12,50 mg CO₂ und 2,53 mg H₂O
 $C_{12}H_{12}O$ Ber. C 83,68 H 7,02
 Gef. „ 83,79 „ 6,95

Benzoat. 27 mg des Dimethyl-naphtols vom Smp. 162—163° wurden mit 0,5 cm³ Benzoylchlorid und 1 cm³ Pyridin versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Gemisch im Vakuum eingedampft, mit Äther versetzt und einigemal mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter

¹⁾ Mitbearbeitet von St. Kaufmann und E. Friedländer.

Natronlauge ausgeschüttelt. Dann wurde die ätherische Lösung getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Smp. 151—151,5°.

3,671 mg Subst. gaben 11,14 mg CO₂ und 1,92 mg H₂O
 $C_{19}H_{16}O_2$ Ber. C 82,58 H 5,84
 Gef. „ 82,81 „ 5,85

Synthese des 1, 5-Dimethyl-7-oxy-naphthalins¹⁾ (XI).

7-Methoxy-5-methyl-tetralon-1 (VIII). 18 g γ -(4-Methoxy-2-methyl-phenyl-1)-buttersäure²⁾ (VII) löst man in 400 cm³ absolutem Benzol und versetzt das zum Sieden erhitzte Gemisch portionenweise mit 100 g Phosphorpentoxyd. Nach etwa einer Stunde fügt man Wasser und Äther hinzu, macht mit Soda alkalisch, trennt die Ätherschicht ab, trocknet sie und dampft ein. Der Rückstand (14 g) wird im Hochvakuum destilliert. Sdp. (0,01 mm) 137°. Ausbeute 7,7 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Pentan erhält man farblose Nadeln vom Smp. 57—57,5°.

3,780 mg Subst. gaben 10,467 mg CO₂ und 2,471 mg H₂O
 $C_{12}H_{14}O_2$ Ber. C 75,77 H 7,42%
 Gef. „ 75,57 „ 7,31%

1, 5-Dimethyl-7-methoxy-3, 4-dihydro-naphthalin (IX). 3 g Magnesiumspäne versetzt man mit einer ätherischen Lösung von 15 g Methyljodid. Nach beendeter Reaktion fügt man innerhalb einer halben Stunde 9,5 g des vorstehend beschriebenen Tetralons hinzu, erhitzt das Gemisch eine halbe Stunde lang zum Sieden und gießt die Lösung auf Eis-Schwefelsäure. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther ausgeschüttelt und im Vakuum (12 mm) destilliert. Farbloses Öl. Sdp. 150—152°.

3,824 mg Subst. gaben 11,654 mg CO₂ und 2,980 mg H₂O
 $C_{13}H_{16}O$ Ber. C 82,94 H 8,57%
 Gef. „ 83,17 „ 8,70%

1, 5-Dimethyl-7-methoxy-naphthalin (X). 0,5 g des vorgehend beschriebenen Dihydro-naphthalins IX werden bei 320° mit 0,2 g 12-proz. Palladium-Kohle 10 Minuten lang oder bei 340° mit 0,4 g Selen 75 Minuten lang dehydriert. Das Reaktionsgemisch wird mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand aus Methanol krystallisiert. In beiden Fällen entsteht in guter Ausbeute das gleiche Produkt: farblose Nadeln vom Smp. 86—86,5°. Die Dehydrierung mit Palladium liefert ein reineres Produkt.

3,760 mg Subst. gaben 11,611 mg CO₂ und 2,512 mg H₂O
 $C_{13}H_{14}O$ Ber. C 83,83 H 7,58%
 Gef. „ 84,27 „ 7,48%

¹⁾ Mitbearbeitet von E. Friedländer.

²⁾ R. D. Desai und M. A. Wali, Proc. Indian Acad. Sci. [A] **6**, 144 (1937). C. 1937, II, 4312.

1, 5-Dimethyl-7-oxy-naphthalin (XI). 0,5 g des vorgehend beschriebenen Äthers (X) werden in 10 cm³ Eisessig gelöst. Das Gemisch wird dann mit 2 cm³ 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und eine Stunde lang gekocht. Dann engt man im Vakuum ein, versetzt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Das Naphtol wird aus der Ätherlösung mit Natronlauge extrahiert und aus letzterer durch Ansäuern ausgefällt. Man nimmt in Äther auf und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 0,05 mm Druck und 110—140° sublimiert. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Hexan bildet das Naphtol farblose Krystalle, die beim Erhitzen rot werden und bei 151,5—152,5° schmelzen. Die Substanz gibt mit dem 1,5-Dimethyl-6-oxy-naphtalin (von der Dehydrierung der Keto-trioxy-abietinsäure) eine starke Schmelzpunktsdepression.

3,696 mg Subst. gaben 11,384 mg CO₂ und 2,292 mg H₂O

| | | |
|-----------------------------------|--------------|---------|
| C ₁₂ H ₁₂ O | Ber. C 83,68 | H 7,02% |
| | Gef. „ 84,05 | „ 6,94% |

Synthese des 1, 6-Dimethyl-7-oxy-naphthalins¹⁾ (XX).

m-Methoxy-p-methyl-acetophenon (XII). 52,5 g m-Oxy-p-methyl-acetophenon³⁾ werden in 140 cm³ 10-proz. Lauge gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit 40 g Dimethylsulfat versetzt. Im Laufe von 6 Stunden werden weitere 130 g Dimethylsulfat portionenweise zugesetzt und die Reaktion durch fortgesetzten Laugezusatz alkalisch gehalten. Das Methoxyderivat wird mit Wasserdampf abgetrieben und hernach im Vakuum destilliert. Sdp. 127—130° (12 mm). Die Ausbeute beträgt bis zu 90 %.

Dimethyl-methoxy-zimtsäure-ester XIII. Das aus 50 g m-Methoxy-p-methyl-acetophenon (XII), 150 g trockenem Benzol, 40 g Zink und 100 g Bromessigester auf übliche Weise erhaltene Reaktionsprodukt wird mit Eis-Salzsäure zersetzt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird mit etwas Jod eine Stunde auf 150° erhitzt, das Jod mit Thiosulfat entfernt und der Ester (XIII) im Vakuum destilliert; Sdp. 132—138° (0,6 mm). Die Ausbeute beträgt 75 %.

3-(m-Methoxy-p-tolyl)-butanol-(1) (XIV). Zu 42 g Natrium lässt man möglichst rasch eine Mischung von 54,5 g des vorgehend beschriebenen Esters (XIII), 210 cm³ absoluten Alkohol und 75 g Phenol fließen. Zur völligen Auflösung des Natriums werden noch weitere 200 cm³ Alkohol hinzugefügt. Dann wird mit 100 cm³ Wasser vorsichtig zersetzt und 1½ Stunden weitergekocht, um nicht reduzierten Ester zu verseifen. Der Alkohol wird im Vakuum ab-

¹⁾ Bearbeitet von A. Grob, H. Kirchensteiner und H. von Sprecher.

²⁾ Einige Zwischenprodukte wurden, ohne sie besonders zu charakterisieren, weiterverarbeitet.

³⁾ Morgan und Pettit, Soc. 1934, 420.

gedampft und der alkalische Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird zur Entfernung von Phenolspuren mit Lauge, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert; Sdp. 100—102° (0,1 mm). Die Ausbeute beträgt 45%.

3-(m-Methoxy-p-tolyl)-butylchlorid-(1) (XV). Zu einer Mischung von 20 g des Alkohols XIV, 18 g Dimethyl-anilin und 28 cm³ Chloroform lässt man während einer halben Stunde 11 g Thionylchlorid tropfen. Dann erwärmt man während 4 Stunden langsam auf 80° und allmählich auf 115°. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Äther extrahiert und das Dimethyl-anilin mit verdünnter Salzsäure entfernt. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert; Sdp. 112—118° (0,6 mm). Die Ausbeute beträgt 85%.

Nitril der 3-(m-Methoxy-p-tolyl)-valeriansäure. 28,2 g Chlorid (XV) werden über Nacht mit 225 cm³ absolutem Alkohol und 50 g trockenem Natriumjodid unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Kochsalz wird der Alkohol im Vakuum entfernt und das entstandene Jodid im Vakuum destilliert. Sdp. 124—125° (0,5 mm). Die Ausbeute beträgt 85%.

34,8 g Jodid werden während 20 Stunden mit 25 g Natriumcyanid, 41,5 cm³ Alkohol und 41,5 g Wasser unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wird destilliert. Sdp. 122—125° (0,2 mm). Die Ausbeute beträgt 95%.

3-(m-Methoxy-p-tolyl)-valeriansäure (XVI). 20 g des Nitrils werden während 90 Stunden mit 20 cm³ 25-proz. methylalkoholischer Kalilauge und 7 cm³ Wasser unter Rückfluss gekocht. Danach wird der Alkohol im Vakuum abgedampft, das Gemisch mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, um unverseiftes Nitril zu extrahieren. Die Säure wird aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure in Freiheit gesetzt, mit Äther ausgezogen, getrocknet und destilliert. Sdp. 158—163° (0,4 mm). Die Ausbeute beträgt 80%.

Nach längerem Stehen krystallisiert die sehr zähflüssige Säure. Nach zweimaliger Destillation, Sdp. 138° (0,2 mm), schmilzt die Säure scharf bei 61,5—62,5°.

4,7-Dimethyl-6-methoxy-tetralon-(1) (XVII). 8 g der obigen Säure (XVI) werden mit 45 g 85-proz. Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° erhitzt. Die resultierende Lösung wird auf Eis gegossen, das ölig ausgeschiedene Tetralon in Äther aufgenommen und mit Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers werden 7,3 g (95%) festes, schwach gelbliches Tetralon vom Smp. 106,5—107,5° erhalten. Zur völligen Entfärbung wird das Produkt in Benzol gelöst und über Aluminiumoxyd (standardisiert nach *Brockmann*) chromatographiert. Das rein weisse Eluat wird noch zweimal aus Methanol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 107—108°.

3,760 mg Subst. gaben 10,516 mg CO₂ und 2,619 mg H₂O

4,111 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher* 5,930 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

| | | | | | | |
|--|--------|-------|---|------|------------------|--------|
| C ₁₃ H ₁₆ O ₂ | Ber. C | 76,44 | H | 7,90 | OCH ₃ | 15,19% |
| | Gef. „ | 76,32 | „ | 7,79 | „ | 14,92% |

4, 7-Dimethyl-6-methoxy-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthalin (XVIII). 7,1 g Tetralon (XVII) werden 5 Stunden lang mit 30 g amalgamiertem Zink und 150 cm³ konz. Salzsäure gekocht. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und mit Soda und Wasser gewaschen; nach dem Abdampfen des Äthers wird das erhaltene Öl im Vakuum destilliert. Sdp. 130—135° (12 mm). Die Ausbeute beträgt 4,5 g = 65%.

4, 7-Dimethyl-6-methoxy-naphthalin (XIX). 0,7 g Tetralin XVIII werden mit 0,9 g Selen zwei Stunden auf 330° erhitzt. Das Dehydrierungsprodukt wird in Äther aufgenommen, filtriert und in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt. Nach 12-stündigem Stehen bei -10° werden die dunkelorange gefärbten Nadeln abgenutscht. Smp. 143°. Zur Zersetzung des Pikrats wird dasselbe, in Benzol gelöst, durch eine Aluminiumoxyd-Säule filtriert. Das schwach gelb gefärbte Produkt wird aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Smp. 70,5—71°. Das Pikrat zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,828 mg Subst. gaben 11,762 mg CO₂ und 2,608 mg H₂O

2,872 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und *Brecher* 4,694 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

| | | | | | | |
|-----------------------------------|--------|-------|---|------|------------------|--------|
| C ₁₃ H ₁₄ O | Ber. C | 83,83 | H | 7,58 | OCH ₃ | 16,66% |
| | Gef. „ | 83,85 | „ | 7,63 | „ | 16,89% |

1, 6-Dimethyl-7-oxy-naphthalin (XX). Das vorgehend beschriebene Produkt (XIX) wird, wie bei der Darstellung des 1,5-Dimethyl-7-oxy-naphthalins beschrieben, gespalten. Es muss hierbei aber 5—8 Stunden lang gekocht werden. Das auf die gleichfalls oben beschriebene Weise gereinigte Naphthol bildet farblose Nadeln, die sich an der Luft rot färben. Smp. 94—95°. Mit dem bei der Dehydrierung des Keto-trioxy-abietinsäure erhaltenen Körper vom Smp. 99—100° gibt dieses Naphthol eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

3,550 mg Subst. gaben 10,874 mg CO₂ und 2,252 mg H₂O

| | | | | |
|-----------------------------------|--------|-------|---|-------|
| C ₁₂ H ₁₂ O | Ber. C | 83,68 | H | 7,02% |
| | Gef. „ | 83,59 | „ | 7,10% |

Die Mikroanalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung unseres Laboratoriums (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg.
Techn. Hochschule, Zürich.