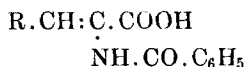


57. E. Erlenmeyer jun. und J. Kunlin: Ueber eine Synthese der  $\alpha$ -Naphtoësäure und des Naphtalins.

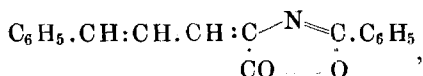
(Eingegangen am 16. Januar 1902.)

In früheren Mittheilungen hat der Eine von uns gezeigt<sup>1)</sup>, dass die durch Condensation von Aldehyden mit der Hippursäure entstehenden Säuren der allgemeinen Formel:

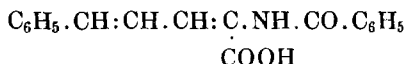


durch die Wirkung von Säuren oder Alkalien in Benzamid und  $\alpha$ -Ketonsäuren zerlegt werden.

Mit einer Reihe von Mitarbeitern haben wir diese Reaction an mehreren Beispielen weiter verfolgt. Von besonderem Interesse erscheint die Condensation des Zimmtaldehyds mit Hippursäure, deren Bearbeitung Hr. O. Matter übernommen hat. Wie bei den früher beschriebenen Condensationen entsteht auch hier zunächst ein gelb gefärbtes Anhydrid der Formel:



welches jedoch, offenbar wegen der vielen doppelten Bindungen, viel stärker gefärbt erscheint. Auch die daraus durch Aufspaltung mit Natronlauge erhaltliche Säure:



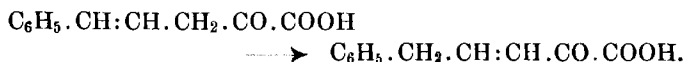
ist noch schwach gelblich gefärbt.

Durch Abspaltung des Benzamidrestes sollte aus dieser Säure die Bildung der folgenden ungesättigten Ketonsäure erwartet werden:



Die Zersetzung der Säure in Benzoësäure, Ammoniak und  $\alpha$ -Ketonsäure verläuft mit Alkalien ausserordentlich schwer, und sehr bald nach dem Auftreten des Ammoniaks macht sich ein intensiver Geruch nach Phenylacetaldehyd bemerkbar, dessen Entstehung leicht zu verstehen ist.

Die zuerst gebildete ungesättigte Ketonsäure wird durch die Wirkung der Natronlauge wie folgt umgelagert:



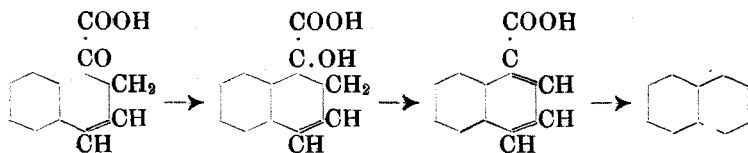
Die letztere Säure ist homolog zur Cinnamylameisensäure Claisen's, und wie diese durch Kochen mit Alkalien unter Abscheidung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **271**, 37 [1892]; ebenda **307**, 70 [1899].

von Benzaldehyd zersetzt wird, wird die vorliegende Säure unter Abspaltung von Phenylacetaldehyd zersetzt.

Auf Grund dieser secundären Reaction konnte man nicht erwarten, auf diesem Wege die gewünschte Ketonsäure zu erhalten.

Diese Ketonsäure war aber desshalb für uns von Wichtigkeit, da wir die Absicht hatten, sie in der folgenden Weise unter Wasserabspaltung in  $\alpha$ -Naphthoësäure und Naphtalin zu verwandeln.



Wir versuchten daher, die Cinnamylidenhippursäure durch Salzsäure zu zersetzen. Im offenen Gefässe mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure tagelang am Rückflusskühler erhitzt, wurde die Säure kaum angegriffen, und wir waren daher gezwungen, die Zersetzung im geschlossenen Rohre bei 110–120° vorzunehmen. Auch unter diesen Umständen lässt sich nur bei langem Erhitzen eine vollständige Zersetzung erreichen.

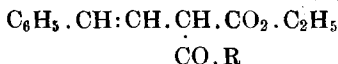
Nach 18-stündigem Erhitzen wurde die Reaction unterbrochen. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich ziemlich viel Druck, und sofort bemerkt man einen intensiven Naphtalingeruch. Zur Trennung des Naphtalins von den Säuren wird die gesammte feste Ausscheidung mit Soda behandelt. Das Naphtalin bleibt in Form schöner Blättchen zurück, die durch Sublimation weiter gereinigt werden. Sie zeigen, so gereinigt, genau den Schmelzpunkt des Naphtalins 79–80° und geben mit Pikrinsäure die charakteristische Verbindung vom Schmelzpunkt 149°.

Aus der Sodalösung fällt auf Säurezusatz ein Gemisch von unveränderter Säure, Benzoësäure und Naphtoësäure aus. Durch kochendes Wasser lassen sich die beiden letzten Säuren leicht von der unveränderten Säure trennen. Aus der heissen, stark verdünnten, wässrigen Lösung fällt beim Erkalten fast reine  $\alpha$ -Naphtoësäure aus. Behufs Trennung von etwas beigemengter Benzoësäure wird die trockne Säure in einer Porcellanschale ausgebreitet und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Benzoësäure sublimirt, und die Naphtoësäure bleibt zurück. Der Schmelzpunkt wurde bei 160° gefunden. Verbrennung und Silberbestimmung des Silbersalzes ergaben die für Naphtoësäure verlangten Zahlen. Beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk sublimirt Naphtalin.

Eine weitere Säure konnte nicht aufgefunden werden.

Die aus der Cinnamylidenhippursäure zu erwartende  $\alpha$ -Ketonsäure wird daher gleich weiter in  $\alpha$ -Naphtoësäure und Naphtalin verwandelt.

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, durch Condensation von Phenylisocrotonsäureester mit Oxalsäureester und anderen Estern zu Substanzen der Formel:



zu gelangen, um aus diesen andere Naphtalinderivate zu gewinnen, und bitten die Fachgenossen, uns dieses Gebiet noch auf einige Zeit zu überlassen.

Die ausführliche Mittheilung folgt in den Ann. d. Chem.

Strassburg i. Els. Chem. Instit. von Erlenmeyer & Kreutz.

## 58. R. Zaloziecki und G. Frasch: Untersuchung des galizischen Erdöles.

### 1. Nitrirung der Iso-Hexanfractionen.

(Eingegangen am 7. Januar 1902.)

Das galizische Erdöl war in chemischer Hinsicht bis jetzt wenig untersucht. Eine relativ umfassendere Untersuchung hat noch im Jahre 1883 Br. Lachowicz<sup>1)</sup> angestellt, und einzelne Bestandtheile haben darin gefunden Grabowski, Freund, Engler, Pawlewski und Zaloziecki. In der letzten Zeit schenken Sydney Young und Miss Emily Fortey<sup>2)</sup> demselben einige Aufmerksamkeit, und Letztere stellte daraus das Hexamethylen und einige seiner Derivate in verhältnissmässig reinem Zustande dar. Auf Grund sehr unzulänglicher Kenntnisse hat man jedoch angenommen, dass galizisches Erdöl in seiner chemischen Zusammensetzung in der Mitte zwischen dem amerikanischen und russischen stehe.

Angesichts dessen war die Aufnahme einer umfassenden Untersuchung des galizischen Erdöles um so mehr geboten, als die russischen Chemiker, besonders Markownikoff, Ogloblin, Zelinsky, Konowaloff und Andere, sowie der Schwede Aschan durch gründliches Studium der russischen Oele auch für die organische Chemie neue Gesichtspunkte gefördert haben.

Wir haben eine Untersuchung im grösseren Style in Angriff genommen und dazu ein grösseres Quantum (Barrel) eines leichten Benzins (Gasolin) aus der Fabrik der Karpathen A.-G., vormals Bergheim & Mac Garvey in Glinnik moryampolski, welches dem Roh-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 220, 188 [1883].

<sup>2)</sup> Journ. of the chem. Soc. 73, 932 [1898].