

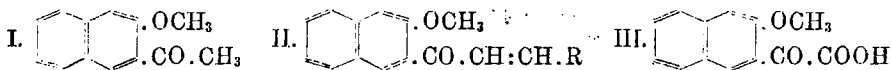
Es wird noch vieler Arbeit bedürfen, um die technische Herstellung von Synthol soweit zu verbessern, daß sie wirtschaftlich wird; wir glauben aber diese Möglichkeit angesichts der Fortschritte, die wir gemacht haben, zu erkennen. Zweifellos wäre es von weittragender Bedeutung, wenn es gelänge, ausgehend von Kohle, der man erst durch trockene Destillation den Urteer entzogen hat — falls sie sich auf Grund ihres Bitumen-Gehaltes dazu eignet —, auf dem Wege über die Vergasung des Halbkokes zu Wassergas, durch die Umwandlung des Wassergases zu Synthol, also zu leichtsiedenden Motoren-Betriebsstoffen in beliebigem Ausmaße zu gelangen in Ländern, die kein Erdöl, aber Kohle haben. Das Verarbeitungsschema der Kohle würde sich dann wie folgt darstellen. Aus der Kohle zunächst: Halbkoks, Urteer, Urbenzin und Urgas; aus dem Halbkoks: Wassergas, Ammoniak, Schwefelwasserstoff; aus dem Wassergas: Prosynthol, Synthol und evtl. Synthin.

417. W. Diltney und G. Lipps: 3-Methoxy-naphthalin-2-ketocarbonsäure.

(Eingegangen am 27. September 1923.)

Bei Gelegenheit einer zu anderem Zweck vorgenommenen Untersuchung haben wir die bisher noch unbekannte Keto-säure III darstellen können.

Wie Fries¹⁾ gezeigt hat, führt die Acetylierung des β -Naphthol-methyläthers (Nerolin) nicht zu 1-Acetyl-, sondern sehr wahrscheinlich zu 2(3)-Acetyl-3(2)-methoxy-naphthalin (Acetyl-3-nerolin, I), wie dies schon O. N. Witt und v. Braun²⁾, allerdings auf irrtümlicher Voraussetzung fußend, angenommen hatten. (Da Stellung 1 und 4 ausgeschlossen sind, und die Acetylgruppe nicht in den unsubstituierten Naphthalin-Kern eintritt, bleibt nur die 3-Stellung übrig, womit die Tatsache, daß *o*-Kondensationen möglich sind, übereinstimmt.) Wir glaubten nun, durch Oxydation des Acetyls zu Carboxyl zu der zur Zeit unserer Arbeit noch unbekannten 3-Methoxy-naphthalin-2-carbonsäure kommen zu können, womit der Stellungsbeweis vervollständigt würde. Diese Hoffnung erwies sich aber als trügerisch; wir stellten uns daher Kondensationsprodukte der Acetylverbindung mit Aldehyden her (II) und versuchten diese an der Lücke oxydativ zu spalten.



Es gelang uns auch ohne Schwierigkeiten, allerdings in mäßiger Ausbeute, durch Oxydation mit Permanganat zu einer Säure zu kommen, die sich aber als eine Keto-carbonsäure, und zwar, wenn die obigen Ausführungen richtig sind, als 3-Methoxy-naphthalin-2-ketocarbonsäure (III) erwies. Die Säure schmilzt, auch nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, bei 163° unter Gasentwicklung, während der Schmelzpunkt der isomeren, das Keto-carboxyl in 1-Stellung aufweisenden Säure bei 151° liegt. Alle Versuche, diese Keto-carbonsäure zur Carbonsäure weiter zu oxydieren, schlugen nun fehl: Wir erzielten entweder keine Einwirkung des Oxydationsmittels oder beseitigten bei energischer Behandlung die ganze Gruppe unter Rückbildung von Nerolin. Da wir jedoch als Nebenprodukt bei der Gewinnung der Keto-säure stets eine zweite, prächtig krystallisierende Carbonsäure erhielten, die bei 142—143° schmolz und gegen 170°

¹⁾ B. 54, 709 [1921].

²⁾ B. 47, 3225 [1914].

Gasblasen abgab, glaubten wir eine Zeitlang, die gesuchte Carbonsäure in Händen zu haben. Eine während unserer Arbeit erscheinende Mitteilung von K. v. Auwers³⁾ zeigte jedoch, daß die durch Methylieren von 3-Oxy-naphthalin-2-carbonsäure darstellbare Methyläthersäure bei 133—134° schmolz, also ca. 10° tiefer als unsere Substanz. Ein direkter Vergleich, welchen Hr. v. Auwers durch gütige Übersendung einer kleinen Probe ermöglichte, zeigte uns denn auch die Verschiedenheit der beiden Säuren, so daß die Natur der unserigen noch der Aufklärung bedarf.

Daß Acetyl-nerolin eine *o*-Verbindung ist, läßt sich auch sehr gut aus der Farbe und den Halochromie-Erscheinungen seiner Chalkone im Vergleich mit einigen *p*-Derivaten erkennen. Die *o*-Verbindungen sind durchweg intensiver farbig als die *p*-Derivate. Die Kondensation zu den Chalkonen geschah in alkoholisch-alkalischer Lösung.

Beschreibung der Versuche.

2-[Benzal-acetyl]-3-methoxy-naphthalin (nach II).

Aus 3-Acetyl-nerolin (I)⁴⁾ und Benzaldehyd in Alkohol mit Natriylat. Tiefgelbe Blättchen, Schmp. 87°. In konz. Schwefelsäure violettrot.

0.1587 g Sbst.: 0.4854 g CO₂, 0.0804 g H₂O.

C₂₀O₁₆O₂. Ber. C 83.3, H 5.5. Gef. C 83.37, H 5.67.

3-Methoxy-naphthalin-2-keto-carbonsäure (III).

Die vorige Benzalverbindung wurde in der 12-fachen Menge Pyridin gelöst und im Verlaufe eines Tages unter kräftigem Rühren und guter Kühlung soviel feinst pulverisiertes Kaliumpermanganat eingetragen, bis die violette Farbe eben bestehen blieb. Nach Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren vom Braunstein wurde die klare, schwach gelbe Lösung zur Entfernung des Pyridins auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Erkalten wurde angesäuert und das getrocknete Säuregemisch mit viel kaltem Benzol übergossen zur Aufnahme der Benzoesäure. Der Rückstand wurde dann aus heißem Benzol mehrmals umkrystallisiert, und so wurden bis zu zentimeterlange, ganz schwach grüngelbe Speere erhalten, die bei 162—163° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Krystalle sind anfangs glänzend, wurden aber bald matt. Die Säure kann auch aus Wasser umkrystallisiert werden ohne Schmelzpunktsänderung.

6.419 mg Sbst.: 16.055 mg CO₂, 2.605 mg H₂O. — 7.01 mg Sbst.: 17.404 mg CO₂, 2.566 mg H₂O. — 0.1023 g Sbst.: 0.2542 g CO₂, 0.0427 g H₂O. — 0.1102 g Sbst.: 0.2743 g CO₂, 0.0463 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₄. Ber. C 67.82, H 4.34. Gef. C 68.23, 67.66, 67.79, 67.9, H 4.54, 4.1, 4.67, 4.7.

Da wir die CO-Gruppe auf präparativem Wege nicht nachweisen konnten, haben wir die beim Schmelzen entweichenden Gase analysiert und annähernd gleiche Volumina Kohlendioxyd und Kohlenoxyd gefunden.

Die Benzol-Mutterlaugen der Keto-carbonsäure engt man nun auf etwa 1/4 ihres Volumens ein und erhält nach wiederholtem Umlösen aus Benzol rein weiße, wohl ausgebildete Krystalle von rhomboedrischem Habitus, die scharf bei 142—143° schmelzen. Etwa von 169° an verliert die Schmelze Gasblasen. Die Verbindung löst sich in kalter Sodalösung.

³⁾ A. 422, 197 [1921].

⁴⁾ Gattermann, Ehrhardt und Maisch. B. 23, 1200 [1890].

1-[Benzal-acetyl]-4-äthoxy-naphthalin.

Bei der Kondensation der Komponenten entstehen zumeist gelbe, verfilzte Nadeln, in einem Falle jedoch fast farblose Blättchen, die jedoch beim Umkrystallisieren in die Nadeln übergangen, Schmp. 85°. Lösung in konz. Schwefelsäure tiefrot.

0.0975 g Subst.: 0.305 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 83.5, H 5.9. Gef. C 83.6, H 6.19.

2-[Anisal-acetyl]-3-methoxy-naphthalin⁵⁾.

Aus 3-Acetyl-nerolin und Anisaldehyd, wie oben. Gelbe Nadeln, Schmp. 99—100°. In konz. Schwefelsäure tiefrote Lösung.

1-[Anisal-acetyl]-4-äthoxy-naphthalin.

Grüngelbe Nadeln vom Schmp. 110—111°. In konz. Schwefelsäure rote Lösung.

2-[o-Chlorbenzal-acetyl]-3-methoxy-naphthalin.

Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 121°. In konz. Schwefelsäure rote Lösung.

1-[o-Chlorbenzal-acetyl]-4-äthoxy-naphthalin.

Ganz schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 97—98°. In konz. Schwefelsäure gelbrot.

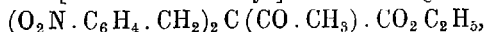
Erlangen und Bonn.

418. S. Gabriel und Reinhold Wolter: Über einige cyclische und fett-aromatische Basen aus Di-[o-nitro-benzyl]-acetessig- bzw. -malonester.

[Aus d. Berliner Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1923.)

I. Di-[o-nitro-benzyl]-acetessigester,



nach Reißert¹⁾ gewonnen, wird reduziert, indem man 6 g in eine warme Lösung von 21.5 g Zinnchlorür und je 20 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure einschüttet und nach freiwilligem Aufkochen noch $\frac{1}{2}$ Stde. aufs Wasserbad stellt. Dabei fällt ein Zinnsalz aus, das man nach Abkühlung absaugt (4—5 g) und mit Kalilauge und Äther schüttelt. Letzterer hinterläßt verdunstet eine krystallinische Kruste, die aus 7 ccm Benzol umkrystallisiert schneeweiße Nadeln liefert. Sie sintern von 178° an, schmelzen bei 184° und haben die Formel C₁₈H₁₆O₂N₂ (I).

C₁₈H₁₆O₂N₂. Ber. C 73.98, H 5.48, N 9.59. Gef. C 73.40, 73.86, H 5.95, 6.14, N 9.46.

Beim Kochen der Base (2 g) mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure spaltet sie 1 Mol. Kohlensäure (kein Jodäthyl) ab und gibt eine Base in quadratischen Tafeln, die bei 165—167° schmelzen und im Vakuum destillierbar sind; sie ist offenbar identisch mit dem weiter unten beschriebenen 3-o-Aminobenzyl-chinaldin, C₁₇H₁₆N₂ (II), war aber auf obigem Wege nicht völlig rein zu gewinnen, enthielt vielmehr noch 1.2—2.1% Sauerstoff.

⁵⁾ Die Analysen dieser und der folgenden Verbindungen siehe in der Dissertation von G. Lipps, Erlangen 1921.

¹⁾ B. 29, 637 [1896].