

117. Otto Hromatka: Über die β -Oxy- α -phenyl-buttersäure.

(Aus Wien eingegangen am 29. Mai 1942.)

Heilmittel mit spasmolytischer Wirkung beeinflussen entweder direkt die glatte Muskulatur — Darm, Uterus, Gefäße usw. Ein Spasmolyticum, das überwiegend diese muskuläre Wirkungsweise entfaltet, ist das Papaverin. Die Lösung von Spasmen der glatten Muskulatur kann aber auch durch die lähmende Wirkung des Spasmolyticums auf das parasymphatische Nervensystem bewirkt werden. Wir sprechen dann von der neuralen Wirkungsweise und kennen im Atropin den bekanntesten Vertreter der neural wirkenden Spasmolytica. Beide Wirkungsweisen lassen sich pharmakologisch scharf unterscheiden.

Die meisten synthetisch hergestellten Spasmolytica wirken muskulär wie das Papaverin. Dies gilt aber nicht nur für die vom Isochinolin abgeleiteten Heilmittel, die wie das Eupaverin Merck eine dem Papaverin ähnliche chemische Konstitution haben, sondern auch für Spasmolytica von ganz anderem chemischen Aufbau, z. B. das Oktin Knoll, das ein aliphatisches Amin ist, oder das Benzylbenzoat. Interessant ist, daß auch zahlreiche Ester von Aminoalkoholen, die also das Bauprinzip des Atropins haben, eine überwiegend muskulär-spasmolytische Wirkung entfalten, also pharmakologisch dem Papaverin näherstehen als dem Atropin.

Die Synthese eines Heilmittels mit einer dem Atropin gleichen oder stärkeren spasmolytischen Wirkung auf Darm, Uterus und Gefäße, das aber verschiedene unerwünschte Nebenwirkungen des Atropins, so die Mydriasis, die Stilllegung der Speicheldrüsen und die Beschleunigung der Herztätigkeit nicht oder in geringerem Maße hervorruft, ist noch nicht gelungen. Freilich beruhen die unerwünschten Nebenwirkungen ebenso wie die gesuchte spasmolytische Wirkung auf der Lähmung des Parasympathicus. Aber man kann doch hoffen, einmal ein Mittel mit einer erwünschten selektiven Wirksamkeit zu finden.

Von der Aufstellung eines gesetzmäßigen Zusammenhanges zwischen der Konstitution eines Spasmolyticums und seiner Wirkungsweise sind wir noch weit entfernt. Deutlich ersichtlich ist aber der starke Einfluß der Säurekomponente in den Estern der Aminoalkohole. Säuren, die gleichzeitig aromatische Reste und aliphatische Oxygruppen tragen, wie die Mandelsäure, die Benzilsäure¹⁾, die Oxyfluorencarbonsäure²⁾ und endlich die im Atropin selbst und im Syntropan³⁾ vorliegende Tropasäure, geben beim Verestern mit Aminoalkoholen Verbindungen mit mehr oder weniger ausgeprägter neuraler spasmolytischer Wirksamkeit.

Es erschien daher von hohem Interesse, die Ester von Carbonsäuren zu untersuchen, die der Tropasäure sehr nahestehen.

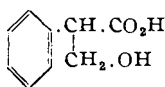
Von den 13 möglichen strukturisomeren Oxyphenylbuttersäuren, die sich von der Tropasäure durch den Mehrgehalt von CH_2 unterscheiden, sind bisher in der Literatur 9 beschrieben. Die im Aufbau der Tropasäure (I) am nächsten stehenden Verbindungen, nämlich die β -Oxy- α -phenyl-isobutter-

¹⁾ E. Merck, Dtsch. Reichs-Pat. 655 404 (C. 1938 I, 2755).

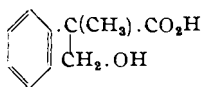
²⁾ E. Merck, Dtsch. Reichs-Pat. 656 784 (C. 1938 I, 3948) und 657 526 (C. 1938 II, 555).

³⁾ Hoffmann-La Roche & Co. A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 586 247 (C. 1934 I, 248) und 594 085 (C. 1934 I, 3236).

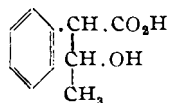
säure (II) und die β -Oxy- α -phenyl-buttersäure (III) wurden noch nicht beschrieben. Über die Synthese der letzteren soll im folgenden berichtet werden.



I.

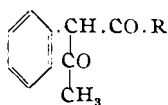
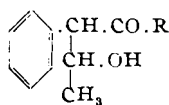


II.



III.

Der als Ausgangsmaterial für die Synthese in Betracht kommende α -Phenyl-acetessigsäureäthylester (IV) kann entweder durch Verseifung des α -Acetyl-benzylcyanids über den Iminoäther gewonnen werden⁴⁾ oder durch Claisensche Kondensation von Phenylessigsäureäthylester und Essigsäureäthylester mittels Kaliums⁵⁾. Die Reduktion des α -Phenyl-acetessigsäureäthylesters zum β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylester (V) bereitete Schwierigkeiten. So gelang die Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther,

IV. R = O.C₂H₅
VI. R = NH₂V. R = O.C₂H₅
VII. R = NH₂
VIII. R = OH.

die sich im analogen Fall der Reduktion des Formyl-phenyl-essigsäureäthylesters zum Tropasäureäthylester recht gut bewährte⁶⁾, nicht. Für die katalytische Hydrierung des Acetessigsäureäthylesters zum β -Oxy-buttersäureäthylester wurde das Arbeiten in Ätherlösung mit Platinschwarz als Katalysator vorgeschlagen⁷⁾. α -Phenyl-acetessigsäureäthylester nahm unter den gleichen Bedingungen keinen Wasserstoff auf, während die Hydrierung mit Platinschwarz in alkoholischer Lösung äußerst langsam verlief und unbrauchbar war. Bei Verwendung von vorher aushydrierter 10-proz. Palladiumkohle und Alkohol als Lösungsmittel wurde weder bei Raumtemperatur noch bei 54° Wasserstoff aufgenommen.

Besser gelang die Hydrierung in alkoholischer Lösung mit Platinoxid. Der Katalysator wurde vor dem Zusatz der Substanz nicht aushydriert. Die Wasserstoffaufnahme verlangsamte sich im Laufe der Hydrierung allmählich, kam aber nach der Aufnahme der für 1 Mol. berechneten Menge nicht zum Stillstand. Wurde die Hydrierung in diesem Stadium unterbrochen, so zeigte die alkoholische Lösung noch eine starke, für α -Phenyl-acetessigsäureäthylester charakteristische Violettfärbung mit Ferrichlorid. Das Ausgangsmaterial kann aber als laugenlösliches Enol leicht abgetrennt werden. Durch Fraktionieren im Vak. kann man den β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylester nach Abtrennung eines niedriger siedenden Vorlaufes,

⁴⁾ Beckh, B. **31**, 3160 [1898]; Rupe, A. **395**, 91 [1913]; Org. Syntheses **18**, 36 [1938].

⁵⁾ Scheibler u. Mahboub, B. **60**, 564 [1927]; Scheibler, Emden u. Neubner, B. **63**, 1559 [1930].

⁶⁾ E. Müller, B. **51**, 252 [1918]; Wislicenus u. Bilhuber, B. **51**, 1238 [1918]; v. Braun, B. **53**, 1409 [1920].

⁷⁾ Vavon, Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 288 [1912].

dessen Siedepunkt und Geruch für das Vorliegen von Phenylelessigsäure-äthylester sprechen, rein erhalten. Die Trennung kann aber auch durch chromatographische Adsorption in Petrolätherlösung an Aluminiumoxyd nach Brockmann vorgenommen werden. β -Oxy- α -phenyl-buttersäure-äthylester wird adsorbiert, die Nebenprodukte bleiben in Lösung. Dies zeigt, daß die niedrig siedenden Nebenprodukte schon durch die Hydrierung und nicht durch thermische Zersetzung des β -Oxy- α -phenyl-buttersäureesters bei der Destillation entstanden sind.

Wohl tritt aber beim Erhitzen des β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylesters auf höhere Temperatur eine Spaltung in Phenylessigester und niedrig siedende Verbindungen ein, unter denen Acetaldehyd durch Bildung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons nachgewiesen wurde.

Beim Erhitzen des Esters mit verd. Salzsäure spaltet er sich ebenfalls in Phenylessigsäure und Acetaldehyd. Viel schneller erfolgt dieselbe Spaltung beim Verseifen mit Alkalien. Der primär entstandene Acetaldehyd wird durch die Alkalien in braunes Aldehydharz verwandelt, er kann aber bei vorsichtigem Arbeiten eindeutig nachgewiesen werden. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmilzt, aus Benzin umkrystallisiert, im Schmelzpunktsapparat nach Roth bei 164—165°⁸⁾. Die Phenylessigsäure wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert.

Ähnliche Abspaltungen von Aldehyden aus Verbindungen, in denen bewegliche Wasserstoffatome durch 1 oder 2 Gruppen $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{R}$ ersetzt sind, wurden schon öfters beschrieben. Zum Beispiel wurde die Zersetzung des Dimethylol-malonesters von Welch⁹⁾ beobachtet und später von Gault und Roesch¹⁰⁾ genau untersucht. Diäthylol-malonester konnte von Roesch¹¹⁾ nicht erhalten werden, und auch der Monoäthylol-malonester spaltet sich in der Wärme in Malonester und Acetaldehyd. Die gleiche Spaltung erleidet er bei der sauren oder alkalischen Verseifung. Ob die Äthylolmalonsäure, deren Darstellung Roesch nicht gelang, wirklich bei der Behandlung von Äthylidenmalonester mit Barytwasser als Bariumsals gewonnen wird, wie Komnenos¹²⁾ angibt, bedarf der Nachprüfung. Immerhin hat Komnenos bereits die Spaltung in Malonsäure und Aldehyd beim Verseifen mit Alkalilaugen beobachtet.

Der Dimethylol-acetessigester¹³⁾ ist bis 50° beständig, während der Diäthylol-acetessigester¹⁴⁾ schon bei Zimmertemperatur in Acetaldehyd und Monoäthylol-acetessigester zerfällt. Aber auch letztere Verbindung läßt sich im Vak. nicht unzersetzt destillieren.

Der Unterschied in der Haftfestigkeit der Gruppen $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ und $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ wiederholt sich nun bei den entsprechenden Abkömmlingen des Phenylessigesters. Der Tropasäureester ist eine ziemlich beständige

⁸⁾ Bryant, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3760 [1932], gibt den Schmelzpunkt unter Verwendung eines elektrisch geheizten Kupferblocks mit 167° an; Brady u. Elsmie, Analyst **51**, 77 [1926], fanden 162°.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **1930**, 257.

¹⁰⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 613 [1934]; Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 1411, 1429 [1937].

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 1643 [1937].

¹²⁾ A. **218**, 163 [1883].

¹³⁾ Gault u. Burkhard, Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 795 [1934].

¹⁴⁾ Gault u. Wendling, Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 1052 [1934].

Verbindung, und seine Spaltung in Phenylessigester und Formaldehyd wurde bisher noch nicht beobachtet. β -Oxy- α -phenyl-buttersäureester ist demgegenüber viel unbeständiger.

Immerhin gelang es, den Ester durch vorsichtige alkalische Verseifung in der Kälte in die β -Oxy- α -phenyl-buttersäure (VIII) zu verwandeln. Aber die Schwierigkeit der Herstellung der Säure und die Eigenschaften ihrer Ester verhinderten die gewünschte Synthese von Estern mit Aminoalkoholen.

In der Erwartung, das β -Oxy- α -phenyl-buttersäureamid würde beständiger sein als der entsprechende Äthylester, wurde Acetylbenzylcyanid in α -Phenyl-acetessigsäureamid (VI) verwandelt und dieses zu β -Oxy- α -phenyl-buttersäureamid (VII) reduziert.

α -Phenyl-acetessigsäureamid wurde von Ogata und Ito¹⁵⁾ aus Acetylbenzylcyanid mit konz. Schwefelsäure erhalten. Die Verbindung soll in einer metastabilen Form vom Schmp. 117—119° und einer stabilen Form vom Schmp. 131° vorkommen. In der vorliegenden Arbeit wurde mit konz. Salzsäure verseift und die metastabile Form nicht beobachtet.

Die katalytische Hydrierung des α -Phenyl-acetessigsäureamids verläuft — im Gegensatz zum Verhalten des α -Phenyl-acetessigsäureäthylesters — glatt und vollständig. Das β -Oxy- α -phenyl-buttersäureamid ist wesentlich beständiger als der entsprechende Ester. Bei seiner Verseifung spaltet es sich aber ebenfalls in Phenylessigsäure und Acetaldehyd.

Beschreibung der Versuche.

β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylester.

10.8 g α -Phenyl-acetessigsäureäthylester wurden in 200 ccm Alkohol gelöst, mit 0.4 g Platinoxid versetzt und bei Raumtemperatur (17°) mit Wasserstoff geschüttelt. Nach der anfangs rasch erfolgenden Hydrierung des Katalysators war die Geschwindigkeit der weiteren Wasserstoffaufnahme in der Minute ungefähr 2.2 ccm und verringerte sich allmählich auf 0.2 ccm. Nach 30 Stdn. waren 1.3 l Wasserstoff verbraucht und die Hydrierung wurde abgebrochen. Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert. Eine Probe gab mit einem Tropfen einer sehr verd. Ferrichloridlösung eine violette Färbung, ein Beweis, daß noch beträchtliche Mengen unveränderten α -Phenyl-acetessigsäureäthylesters vorhanden waren. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vak. wurde der ölige Rückstand in Petroläther gelöst und 6-mal mit insgesamt 65 ccm 5-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Der letzte Laugenzug gab beim Ansäuern keine ölige Fällung mehr. Eine Probe der Petrolätherlösung, eingedampft und in Alkohol gelöst, färbte sich mit Ferrichlorid nicht mehr violett. Das durch Abdampfen des Petroläthers erhaltene Öl wurde unter Verwendung einer kleinen Widmer-Kolonne im Vak. destilliert: 1. Fraktion: 0.85 g, Sdp.₁₀ 95—115°; 2. Fraktion: 1.46 g, Sdp.₁₀ 115—140°.

Bei weiteren Versuchen wurde die Hydrierung erst nach der Aufnahme von ungefähr 1.5 Mol. Wasserstoff abgebrochen. Bei gleicher Aufarbeitung wurde so eine bessere Ausbeute der Fraktion 2 erhalten.

Die Fraktionen 2 von mehreren Hydrierungen wurden vereinigt und nochmals fraktioniert. Nach der Abtrennung eines kleinen Vorlaufes, Sdp.₁₀ 95—110°, destillierte die Hauptmenge bei 10 Torr und 133°.

¹⁵⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1916, Nr. 409, 209; Chem. Abstr. 10, 1646 [1916].

p-Nitro-benzoesäureester: 0.212 g β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylester wurden in 3 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst, mit 0.2 g *p*-Nitro-benzoylchlorid versetzt und gelinde bis zur Lösung erwärmt. Die Mischung blieb bei Raumtemperatur über Nacht stehen und wurde dann in Äther und verd. Salzsäure gelöst. Die Ätherlösung wurde von der Salzsäure abgetrennt, nochmals mit verd. Salzsäure und dann mit Soda-lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus einem Sublimierrohr destilliert. Bei 100° Luftbadtemperatur und 0.04 Torr ging ein Vorlauf über, der noch unveränderten Ester enthielt. Bei der Luftbadtemperatur von 160–170° und 0.02 Torr destillierte ein zähes Öl, das aus einer Mischung von Äther-Petroläther krystallisierte. Nach weiterem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol und aus Petroläther schmolz die Verbindung im Vak.-Röhrchen bei 87°.

13.05 mg Sbst.: 30.20 mg CO₂, 5.90 mg H₂O.

C₁₉H₁₉O₆N (357.2). Ber. C 63.83, H 5.36. Gef. C 63.11, H 5.06.

Eigenschaften des β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylesters.

a) Thermische Zersetzung: 0.45 g β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylester wurden in einem Kugelrohr, dessen 30 cm langes Rohr als Rückflußkühler wirkte, im Metallbad langsam bis auf 210° erhitzt. Dabei spalteten sich leicht flüchtige Verbindungen ab, die in einer Vorlage durch 5 ccm Alkohol absorbiert wurden. Die Alkohollösung wurde mit 10 ccm einer Lösung von 0.1 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 100 ccm 2-*n*. Salzsäure versetzt. Es schieden sich gelbe Krystalle ab, die, aus Benzin umkrystallisiert, im offenen Röhrchen bei 164° schmolzen. Die Mischung mit dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Acetaldehyds zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) Verseifung mit Salzsäure: 2.0 g β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylester wurden mit 20 ccm n_{10} -Cl 3 Tage auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt. Die mit Sodalösung alkalisch gemachte Lösung wurde ausgeäthert und gab 0.9 g unveränderten Ester. Die alkalische Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Diese Ätherlösung gab 0.8 g krystall. Rückstand, der bei 0.5 Torr und einer Luftbadtemperatur von 105° destillierte. Das krystall. Destillat wurde aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 78°. Der Mischschmelzpunkt mit Phenyllessigsäure lag bei der gleichen Temperatur.

c) Verseifung mit Natronlauge: 2.0 g β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylester wurden mit 20 ccm *n*-Kalilauge unter Rückfluß auf dem Dampfbad erhitzt. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Mischung dunkelbraun, später schieden sich braune Harze ab. Es war der Geruch der Produkte der alkalischen Kondensation des Acetaldehyds zu bemerken. Nach 4 Stdn. wurde die Lösung filtriert, ausgeäthert und mit Salzsäure angesäuert. Der Ätherextrakt der sauren Lösung gab beim Eindampfen einen Rückstand, der sich nach der Vakuumdestillation und Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther als Phenyllessigsäure vom Schmp. 78° erwies.

0.2 g β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylester wurden mit 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Kalilauge versetzt und destilliert. Das gelbliche Destillat gab mit ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte einen Silberspiegel. Weiterhin entstand mit einer mit Kalilauge alkalisch ge-

machten n_{10} -Sublimatlösung unter Verschwinden des gelben Quecksilberoxyds eine farblose Fällung, die in verd. Essigsäure unlöslich war¹⁶⁾.

0.2 g β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylester wurden mit 10 ccm Wasser und einigen Tropfen Kalilauge kurze Zeit gekocht. Die Probe roch deutlich nach Acetaldehyd. Die wäßr. Lösung wurde abgegossen und gab in der Kälte mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen Silber Spiegel.

β -Oxy- α -phenyl-buttersäure.

2.0 g β -Oxy- α -phenyl-buttersäureäthylester wurden mit 10 ccm n -Natronlauge 4 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Der Ester war größtenteils in Lösung gegangen. Durch Ausäthern der alkal. Lösung wurden 0.52 g unverändert zurückgewonnen. Die wäßr. Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und gab 1.1 g Ätherrückstand, der bei 0.1 Torr aus einem Sublimierrohr fraktioniert wurde. Bei 100° Luftbadtemperatur destillierte Phenylessigsäure, die, aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert, bei 78° schmolz. Bei der Luftbadtemperatur 120—130° wurde eine neue Fraktion gewonnen, die aus Äther und hierauf aus Wasser umkrystallisiert wurde und dann bei 136° schmolz.

Zur Analyse wurde die Verbindung bei 80° und 0.01 Torr getrocknet.

5.950, 5.556 mg Sbst.: 14.505, 13.530 mg CO₂, 3.415, 3.260 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₃ (180.1). Ber. C 66.63, H 6.72. Gef. C 66.49, 66.42, H 6.42, 6.57.

α -Phenyl-acetessigsäureamid.

100 g feinst gepulvertes Acetyl-benzylcyanid wurden in einer Flasche mit 400 ccm Salzsäure (d 1.19) unter Zugabe von Glaskugeln 2 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde abgesaugt und im Vak. eingedampft. Der krystallisierte Rückstand wurde aus Wasser und hierauf aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 129—130°. Die alkohol. Lösung der Verbindung färbt sich mit einem Tropfen Ferrichloridlösung violett.

5.452, 5.440 mg Sbst.: 13.590, 13.510 mg CO₂, 3.070, 3.120 mg H₂O. — 5.025 mg Sbst.: 0.358 ccm N (22°, 755 mm).

C₁₀H₁₁O₂N (177.1). Ber. C 67.76, H 6.26, N 7.91.

Gef. „ 67.98, 67.73, „ 6.30, 6.42, „ 8.19.

β -Oxy- α -phenyl-buttersäureamid.

2.0 g α -Phenyl-acetessigsäureamid wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 0.2 g Platinoxid versetzt und bei Raumtemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. In 25 Min. wurde die für 1 Mol. ber. Menge Wasserstoff aufgenommen und die Hydrierung kam zum Stillstand. Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert. Eine Probe gab mit einem Tropfen Ferrichloridlösung keine Färbung. Der durch Verdampfen des Alkohols im Vak. erhaltene krystallisierte Rückstand wurde aus Essigsäureäthylester umkrystallisiert und schmolz ebenso wie die durch Einengen der Mutterlaugen gewonnenen Krystalle bei 113—114°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

5.095, 6.263 mg Sbst.: 12.510, 15.290 mg CO₂, 3.640, 4.110 mg H₂O.

C₁₀H₁₃O₂N (179.1). Ber. C 67.00, H 7.32. Gef. C 66.96, 66.58, H 7.99, 7.34.

¹⁶⁾ Auld u. Hantzsch, B. 38, 2684 [1905].

5.37 g β -Oxy- α -phenyl-buttersäureamid wurden mit 60 ccm *n*-Natronlauge 4 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbte sich dunkelbraun, später fielen braune Flocken aus. Von diesen wurde abfiltriert, das Filtrat ausgeäthert und mit Salzsäure angesäuert. Es schieden sich Plättchen ab, die abgesaugt und aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert wurden. Schmp. 78°.

5.609 mg Sbst.: 14.490 mg CO₂, 3.220 mg H₂O. — 0.300 g Sbst.: 21.7 ccm $n_{D_{10}^{20}}$ -HCl (Indicator Phenolphthalein).

C₆H₈O₂. Ber. C 70.53, H 5.92, Mol.-Gew. 136.1. Gef. C 70.46, H 6.42, Mol.-Gew. 138.2.

0.2 g β -Oxy- α -phenyl-buttersäureamid wurden mit 10 ccm Wasser und einigen Tropfen Kalilauge kurze Zeit gekocht. Die wäßr. Lösung, die nach Acetaldehyd roch, gab in der Kälte die Silberspiegel-Reaktion. Die Hauptmenge der Lösung wurde mit 20 ccm einer Lösung von 0.1 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 100 ccm 2-*n*. Salzsäure versetzt. Die gelben Krystalle wurden aus Benzin umkrystallisiert und erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Acetaldehyds.

118. Ion Gavăt und Ion Irimescu: Aromatische Kohlenwasserstoffe aus rumänischem Erdöl, II. Mitteil.*): Isolierung von Trimethyl-naphthalinen und Phenanthren.

[Aus d. Chem. Analysen-Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]
(Eingegangen am 24. April 1942.)

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe C₁₃H₁₄ wurden zum ersten Male von Wl. Markownikov¹⁾ und Ogloblin im russischen Erdöl gefunden. Es gelang diesen Autoren, eine Sulfonsäure zu isolieren, und sie vermuteten, daß es sich um ein Propyl- oder Isopropyl-naphthalin handelte.

Tammann²⁾ isolierte, ebenfalls aus russischem Erdöl, die Sulfonsäure eines Trimethyl-naphthalins mit unbekannter Konstitution. Das Pikrat der Kohlenwasserstoffe (die durch die Zersetzung der Säure erhalten wurden) hatte den Schmp. 119°; aus der Tafel (S. 822) ist aber zu ersehen, daß keines der bekannten Trimethylnaphthalinpikrate diesen Schmelzpunkt besitzt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß hier ein Gemisch von Trimethyl-naphthalinen vorlag.

T. Cosciug³⁾ isolierte aus rumänischem Erdöl ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen C₁₃H₁₄ und C₁₂H₁₂, die er auch über die Pikrate nicht in reinem Zustand isolieren konnte. Durch die Zersetzung der Pikrate erhielt er flüssige Kohlenwasserstoffe und aus diesen einen festen mit dem Schmp. 89—91°.

Da in der Literatur bis 1939 für 2.3.6-Trimethyl-naphthalin der Schmp. 92—93° angegeben ist, nahm T. Cosciug an, daß es sich um ein nicht ganz reines 2.3.6-Trimethyl-naphthalin handelte.

*) I. Mitteil.: B. **74**, 1812 [1941].

¹⁾ A. **234**, 109 [1886].

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 95579 (C. **1898** I, 812).

³⁾ Petroleum **34**, Nr. 20, 1—5 [1938].