

neutralen und einen sauren Anteil getrennt. Der neutrale Anteil betrug 5.6 g und wurde destilliert. Die folgenden Fraktionen wurden gesammelt:

- 1) 130—145°/0.5 mm.... 0.9 g; 2) 145—150°.... 0.7 g; 3) 150—153°.... 1.6 g;
4) 153—160°.... 0.7 g; Rückstand 1.7 g.

Alle Fraktionen lieferten dasselbe Semicarbazon vom Schmp. 202° in Form von Nadeln aus siedendem absol. Alkohol.

Wiedergewinnung des Ketons aus dem Semicarbazon: 2.0 g des reinen Semicarbazons wurden mit 6 g Oxalsäure und 50 ccm Wasser vermischt und das Gemisch 3½ Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde ein Überschuß an Wasser zugesetzt, das Gemisch mit Soda schwach alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Verjagen des Äthers und Destillieren des Rückstandes lieferte ein farbloses Öl vom Sdp._{0.4} 150°.

0.1402, 0.1482 g Sbst.: 0.4211, 0.4435 g CO₂, 0.1536, 0.1617 g H₂O.

C₁₈H₂₂O. Ber. C 81.74, H 12.21.

Gef. „ 81.91, 81.60, „ 12.27, 12.20.

Der oben erwähnte saure Anteil, der mit Sodalösung extrahiert worden war, wurde angesäuert und die Säuren mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers blieb eine braune, zähe, harzige Masse zurück, die 4.8 g wog. Eine kleine Menge krystallisierte beim Vermischen mit verd. Methanol in nadel-ähnlichen Krystallen. Die Hauptmenge des Öls wurde destilliert (ohne Zersetzung) und ein hellgelb gefärbtes halbfestes Destillat gesammelt, das bei 180°/0.4 mm übergang und 3.0 g betrug. Das Destillat krystallisierte leicht aus kaltem wäßrigem Methanol und schmolz bei 129°. Es war identisch mit der vor der Destillation durch Krystallisation erhaltenen Säure (Misch-Schmelzpunkt).

0.1433, 0.1316 g Sbst.: 0.4004, 0.3685 g CO₂, 0.1437, 0.1323 g H₂O. — 0.0840 g Säure erforderten 0.850 ccm 0.3987-n. alkohol. KOH.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 76.14, H 11.18, Mol.-Gew. 252.

Gef. „ 76.20, 76.37, „ 11.21, 11.25, „ 248.

262. Paul Baumgarten: Über die Kondensation des Homo-phthalaldehydes zu 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-(5.2').

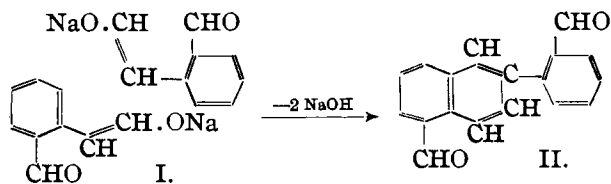
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juni 1935.)

Behandelt man [*o*-Formyl-styryl]- ω -amino-*N*-sulfonsäure, C₆H₄(CH:CH.NH.SO₃H).CHO, die durch Alkali-Aufspaltung des Additionsproduktes von Schwefeltrioxyd und Iso-chinolin, der *N*-Isochinolinium-sulfonsäure, C₉H₇N⁺.SO₂⁻.O⁻, entsteht, mit heißer verd. Alkalilauge, so bildet sich 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-(5.2') (II)¹). Zur Deutung dieser Reaktion wurde angenommen, daß zunächst eine hydrolytische Spaltung von [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonat in Amino-sulfonat und Homo-phthalaldehyd-Enolat (I) eintritt, das sich dann sofort gemäß

¹) P. Baumgarten u. J. Olshausen, B. 64, 925 [1931].

dem Schema I → II zu 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-(5.2') kondensiert:



Eine Nachprüfung dieser Annahme konnte indessen nicht erfolgen, da der Homo-phthalaldehyd (bzw. sein Enolat) seinerzeit unbekannt war. Inzwischen ist der Homo-phthalaldehyd von B. K. Blount und R. Robinson²⁾ durch Oxydation von *trans*-Hydrinden-diol-(1.2) mittels Bleitetraacetats als Rohöl erhalten worden; und es konnte jetzt der Versuch unternommen werden, ihn in der oben formulierten Weise zu Phenyl-naphthalin-dialdehyd zu kondensieren. Diese Reaktion ging auch glatt vonstatten.

Der aus 1.5 g *trans*-Hydrinden-diol und 4.4 g Bleitetraacetat hergestellte rohe Homo-phthalaldehyd wurde — nach Abdestillieren des Lösungsmittels und der Essigsäure im Vakuum — in 100 ccm 1-proz. Natronlauge eingebracht und diese zum Sieden erhitzt. Man erhielt eine zuerst gelbe, dann bräunliche Flüssigkeit und ein zäh-öliges Reaktionsprodukt, das beim Abkühlen krystallin erstarrte. Es wurde aus 75-proz. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die dabei anfallenden farblosen, aus feinen Nadelchen zusammengesetzten Krystall-Büschelchen stimmten in allen Eigenschaften mit denen des 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyds-(5.2') überein.

4.604 mg Sbst.: 14.020 mg CO₂, 2.000 mg H₂O.

C₁₈H₁₂O₂. Ber. C 83.05, H 4.65. Gef. C 83.07, H 4.86.

Schmp. 126.5°, auch in der Mischprobe mit einem aus Iso-chinolin gewonnenen Präparat. Ebenso zeigte das Dioxim völlige Übereinstimmung mit dem a. a. O. beschriebenen.

Ausbeute an reinem Phenyl-naphthalin-dialdehyd 0.25 g, d. s. 20% d. Th., bezogen auf das als Ausgangsmaterial dienende Hydrinden-diol. Da die theoretisch mögliche Menge Homo-phthalaldehyd im vorliegenden Versuch wohl kaum quantitativ erfaßt worden ist, so darf die oben angegebene Ausbeute an Phenyl-naphthalin-dialdehyd auch nur als Minimal-Wert angesehen werden.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 555.