

**333. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber Derivate der  
 $\alpha$ -Amidonormalbuttersäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]  
(Eingegangen am 22. Juni.)

**LXXXXII. Anilidonormalbuttersäure,  $C_6H_5NH.CH(C_2H_5)COOH$ .**

Diese Säure ist schon früher<sup>1)</sup> durch Verseifung des Esters dargestellt worden. Geht man von der  $\alpha$ -Bromnormalbuttersäure aus, so vollzieht sich die Reaction in kurzer Zeit mit nahezu quantitativem Verlauf.

Zur Darstellung wurden 83 g Brombuttersäure mit 93 g Anilin und 200 g Wasser bis zur erfolgten Auflösung erhitzt, hierauf 50 ccm verdünnter Salzsäure zugesetzt und nach kurzem Aufkochen die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Nachdem in etwa einer Stunde das Anilin durch Destillation im Wasserdampfstrom abgetrieben worden war, wurde die nur wenig gefärbte Lösung mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach tropäolinsäuren Reaction versetzt, wobei ein dichter weisser Niederschlag ausfiel, der nach dem Absaugen und Pressen aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Hierbei wurden 80.5 g der bei 143° schmelzenden Säure statt 89.5 g erhalten — somit ca. 90 pCt. Ausbeute. Die Säure stimmte in allen ihren Eigenschaften mit der von Nastvogel<sup>2)</sup> dargestellten überein.

Von den weiteren Eigenschaften der Säure sei noch erwähnt, dass die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes nur mit Mercur- und Bleisalzen, sowie mit Silbernitrat krystallinische Fällungen giebt. Von diesen ist das Silbersalz in kaltem, das Bleisalz in heissem und das Mercurosalz schwer in Wasser löslich. Mit Cobalt-, Nickel-, Cadmium-, Mangan- und Mercurisalzen entstehen nur ganz schwache Trübungen, mit Kupfersulfatlösung dagegen eine intensiv grüne Färbung, aber kein Niederschlag.

**Normalpropylanilin,  $C_6H_5.NH.CH_2.C_2H_5$ .**

Wird die Anilidonormalbuttersäure unter raschem Erhitzen über freiem Feuer destillirt, so tritt massenhafte Kohlensäureentwicklung auf, indem gleichzeitig ein etwa gefärbtes Oel von nicht unangenehmem Geruch überdestillirt. Das Destillat, das im Vorlauf bis 220° theilweise erstarrt war, wurde mit kohlenurem Natron in wässriger Lösung versetzt, wobei die Krystalle in Lösung gingen und ein auf der Oberfläche schwimmendes Oel hinterblieb. Aus der Sodalösung konnte durch Salzsäure die ursprüngliche Säure Schmp. 143°

<sup>1)</sup> Nastvogel, diese Berichte]XXII, 1795 und XXIII, 2011; Du villier, Ann. de Chim. [5] 20, 203.

<sup>2)</sup> loc. cit.

wieder isolirt werden. Das Oel wurde geschieden und nochmals fractionirt. Dabei ging der Hauptantheil bei 216—220°, Barom. = 750 mm, als hell gefärbtes Oel über, das durch den Siedepunkt und durch das weiter unten beschriebene Acetylderivat als das normale Propylanilin<sup>1)</sup> erkannt wurde.

Acetnormalpropylanilin,  $C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ .

Das bei 216—220° aufgefangene Destillat wurde mit der etwa 3fachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt, wobei freiwillige Erwärmung auftrat, und über freiem Feuer destillirt. Nachdem die Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid übergegangen waren, stieg der Quecksilberfaden des Thermometers sehr rasch und destillirte fast die ganze Menge (Barm. = 769 mm) zwischen 264—270° über; der Siedepunkt lag bei etwa 266—267°<sup>2)</sup>. Das Destillat erstarrte beim Erkalten und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin, woraus es in sehr schön ausgebildeten monoklinen<sup>3)</sup> sechsseitigen Tafeln erhalten wurde, den Schmp. 49°. Hiermit war die Identität mit dem Acetpropylanilin nachgewiesen.

Acetanilidonormalbuttersäure,  
 $C_6H_5N(COCH_3)CH(C_2H_5) \cdot COOH$ .

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Anilidonormalbuttersäure hat Nastvogel<sup>4)</sup> eine ölige Säure erhalten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und die jedenfalls die Acetylsäure darstellte. Wir haben die Säure durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Anilidobuttersäure dargestellt und sind auch hier öligen Producten begegnet, welche längere Zeit nicht erstarren wollten.

Zur Darstellung wurden zwei Portionen zu je 5 g Säure mit je 8 ccm Acetylchlorid übergossen und zur völligen Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die erkaltete homogene Masse wurde mit kohlenurem Natron in wässriger Lösung vorsichtig zersetzt, wobei alles bis auf einen geringen harzigen Theil in Lösung ging. Die mit Aether extrahirten wässrigen Lösungen von beiden Portionen wurden vereinigt und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dabei schied sich ein hell gefärbtes Harz ab, das mit der darüber stehenden Lösung längere Zeit in der Kälte der Krystalli-

<sup>1)</sup> Billeter und Strohl, diese Berichte XXI, 102.

<sup>2)</sup> Pictet und Crepieux, diese Berichte XXI, 1109.

<sup>3)</sup> Die letzteren beschreiben die Verbindung als »hexagonale Tafeln«, womit wohl nicht das System gemeint sein wird; vergl. Archive des sciences etc. Genève [3] 20, 410.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXIII, 2014.

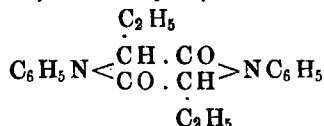
sation überlassen wurde. Nach ungefähr einer Woche hatten sich am Boden des Becherglases drusenförmig vereinigte, schön ausgebildete Prismen gebildet, und das Harz hatte zum grössten Theil eine krystallinische Structur angenommen. Die Krystalle wurden durch Abpressen von dem anhaftenden Oele befreit und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure schmolz constant bei 118°.

Die Säure krystallisirt aus Benzol als äusserst feinkörniges Pulver, bei langsamem Krystallisiren werden zu Büscheln vereinigte Prismen erhalten. Die Säure ist schwer löslich in Ligroin und in kaltem Wasser, in heissem Wasser dagegen, in Chlorform, heissem Benzol und in den übrigen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, weniger in Benzol in der Kälte und in heissem Schwefelkohlenstoff. In heisser Salzsäure (verd.) ist die Säure leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure zunächst ölig aus und erstarrt erst nach einiger Zeit.

Von den Salzen sind alle entweder in viel Wasser oder in dem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nicht, beim Einengen der Lösung scheidet es sich fast unzersetzt krystallinisch aus.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	65.2	64.9	— pCt.
H	6.8	7.0	— „
N	6.3	—	6.5 „

Diphenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diäthyl- $\beta$ - $\delta$ -diacipiperazine:



O. Nastvogel<sup>1)</sup> hatte früher aus der oben erwähnten  $\alpha$ -Anilidnormalbuttersäure folgende Diacipiperazine erhalten:

1. Schmelzpunkt 260°,
2. Schmelzpunkt 163°,
3. Schmelzpunkt 145°,
4. Schmelzpunkt 194—200°.

No. 1 war durch die Kalispaltung in No. 3 und dieses durch Erhitzen mit wässrig-alkoholischem Kali in No. 1 zurückverwandelt worden. Dieselben standen also zu einander in näherer Beziehung und sollen als Para- (No. 1) und Anti (No. 3) piperazin bezeichnet werden. Besonders leicht fand die Umlagerung des letzteren in die Paramodification statt und zwar auffallender Weise, ohne dass hier

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII 2014, 2015 und 2022 ff.

erst das Kalisalz bzw. die Spaltungssäure hätte isolirt werden müssen. Die Richtigkeit dieser merkwürdigen Beobachtung Nastvogel's konnten wir bei unseren Versuchen, diese Piperazine auf anderem Wege zu gewinnen, vollauf bestätigen. Da wir zur Darstellung derselben die später von Hr. Tigerstedt zu beschreibende Methode benutzten, nämlich das  $\alpha$ -Brombuttersäureanilid mit alkoholischem Kali kochten, so kann es nach Nastvogel's Mittheilung keine Verwunderung erregen, dass wir in der Reactionsmasse selbst nur das hochschmelzende Paraderivat auffanden. Letzteres krystallisirte aus Chloroform in schönen glänzenden Nadeln, die aber schon im Vacuum ihren Glanz verloren und dabei zerfielen. Der Schmelzpunkt lag höher, als ihn Nastvogel angab, nämlich bei  $268^{\circ}$ , im Uebrigen aber stimmte unser Präparat mit dem Nastvogel'schen vollständig überein.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_2$	Gefunden
C 74.5	74.2 pCt.
H 6.8	7.1 »

Um dieses Parapiperazin in die Antimodification überzuführen, wurde dasselbe nach Nastvogel's Vorschrift (loc. cit. S. 2022) behandelt. Von 4 g waren 1.9 g ungespalten und unverändert geblieben (Schmp.  $255-260^{\circ}$ ).

Die aus dem Kalisalz isolirte Säure gab das in Nadeln krystallisirte Antipiperazin, Schmelzpunkt  $146^{\circ}$ . Aus Benzol krystallisirte dasselbe in langgestreckten Prismen und zeigte alle von Nastvogel beschriebenen Eigenschaften.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O_2$	Gefunden
C 74.5	73.8 pCt.
H 6.8	7.1 »

Dieses Antipiperazin geht beim Kochen mit alkoholischem Kali wieder in das hochschmelzende über, in völliger Uebereinstimmung mit den Angaben Nastvogel's.

#### LXXXIII. $\alpha$ -Orthotoluidonormalbuttersäureäthylester,



Hr. Widenszal erhitzte 50 g Orthotoluidin mit 40 g  $\alpha$ -Bromnormalbuttersäureester 4—5 Stunden im Wasserbad unter häufigem Umrühren. Sodann wurde das auskrystallisirte Bromwasserstofftoluidin mit Wasser ausgewaschen und das nicht in Reaction getretene Toluidin durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure entfernt. Bei der fractionirten Destillation des hinterbliebenen Oeles ging die Hauptmenge zwischen  $277-279^{\circ}$  über, der Siedepunkt lag bei  $278^{\circ}$  (762 mm). Der Ester stellt ein hellgelbes Liquidum dar vom spec. Gewicht 1.019 bei  $20^{\circ}$  gegen Wasser gleicher Temperatur. In einer Kältemischung wurde derselbe nicht fest.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	70.6	70.3	70.1	70.1 pCt.
H	8.6	8.7	8.6	8.4 »

Nach der Verseifung mit wässrigem Kali im Dampfstrom wurde durch fractionirte Fällung mit Salzsäure ein Oel erhalten, welches in der Kälte bald erstarrte. Zur Analyse wurde die Säure aus Ligroin umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet. Da dieselbe in kaltem Wasser theilweise löslich ist, so wurden der mit Salzsäure bis zur beginnenden Tropölinreaction angesäuerten Salzmasse die letzten Antheile durch Anschütteln mit Aether entzogen.

Die reine Säure schmolz bei  $84^{\circ}$  und stellte durchsichtige, längliche Prismen dar. Sie ist in Ligroin, kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig schwer, in den genannten Mitteln in der Hitze leicht löslich. Ebenso wird sie von Alkohol, Aether, Aceton, wässrigen Mineralsäuren und Alkalien leicht aufgenommen.

Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$		Gefunden
C	68.4	67.8 pCt.
H	7.8	7.8 »

$\alpha$ -Acetyl-*o*-toluidonormalbuttersäure,  
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(COCH_3)CH(C_2H_5) \cdot COOH$ .

Die Ueberführung der zuvor beschriebenen Säure in das Acetylderivat konnte sowohl durch Essigsäureanhydrid wie durch Acetylchlorid bewerkstelligt werden.

Im ersten Falle entstand beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen wenig Acetylsäure und viel eines in Soda unlöslichen braunen dicken Oeles, aus welchem die Isolirung des erwarteten Piperazins auf keine Weise gelingen wollte. Die Einwirkung von Acetylchlorid vollzog sich schon unter beträchtlicher Wärmeentwicklung beim Uebergiessen der Säure mit dem Chlorid.

Nachdem die Masse dickflüssig und homogen geworden war, wurde abgekühlt und dadurch die Ausscheidung von Krystallen herbeigeführt, welche durch vorsichtigen Zusatz von kaltem Wasser von dem nicht in Reaction getretenen Acetylchlorid befreit wurden. Das Reactionsproduct war in Soda vollständig löslich.

Aus der Lösung des Natriumsalzes wurde die Acetylsäure mittelst Salzsäure ausgefällt und durch dreimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Aether gereinigt. Der Schmelzpunkt der undeutlich ausgebildeten Krystalle lag zwischen  $114$  und  $116^{\circ}$ . Die Säure ist in kaltem und heissem Wasser, Aether, Benzol und kaltem Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton sowohl in der Kälte als in der Hitze leicht löslich, ferner leicht löslich in heissem

Schwefelkohlenstoff. In verdünnten Mineralsäuren ist dieselbe schwer, in Ligroin nahezu unlöslich.

	Ber. für $C_{13}H_{17}NO_3$	Gefunden		
		I.	II.	
C	66.4	66.1	—	pCt.
H	7.2	7.5	—	»
N	6.0	—	6.1	»

Normalpropylorthotoluidin,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

Bei der Destillation der *o*-Toluidobuttersäure spaltete sich Kohlensäure ab, zwischen 150 und 250° ging ein gelbes Oel über, welches durch Waschen mit verdünnter Sodalösung von den mitgerissenen Antheilen unzersetzter Säure befreit und sodann durch ein mit Benzol benetztes Filter gegossen wurde. Bei der Rectification des auf diese Weise klar gewordenen Oeles ging die Hauptmasse unter einem Druck von 766 mm bei 230° über. Die Base stellt ein in Wasser unlösliches, schwach gefärbtes Oel dar, welche sich allmählich bräunt.

	Ber. für $C_{10}H_{15}N$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	80.5	80.9	80.9	—	pCt.
H	10.1	10.1	10.1	—	»
N	9.4	—	—	9.8	»

Während somit beim raschen Erhitzen der Säure die Reaction sich wesentlich unter Kohlensäureabgabe vollzieht, wobei die secundäre Base als Hauptproduct neben der unzersetzt gebliebenen Säure erhalten wird, ist der Verlauf der Reaction ein wesentlich anderer, wenn die Temperatur langsam von 120° bis auf 180° gesteigert wird. Unter beträchtlicher Wasserabspaltung entstehen dabei Producte, welche in Säuren und Alkalien unlöslich sind und auf eine erfolgte Piperazinbildung hindeuteten. Von einer Reindarstellung dieser Verbindungen wurde abgesehen, da dieselben auf anderem Wege (wie später mitgetheilt werden wird) hier gewonnen worden sind und die beim Erhitzen der Säure hinterbleibende Masse nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

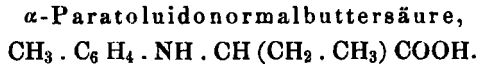
LXXXXIV.  $\alpha$ -Paratoluidonormalbuttersäureäthylester,  
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$ .

Hr. Wehr erhitze zur Darstellung dieses Körpers 5 Theile Paratoluidin und 4 Theile  $\alpha$ -Bromnormalbuttersäureester im Oelbad während 2 Stunden auf 105°. Die Krystallisation des bromwasserstoffsauren Paratoluidins begann schon bei 95°. Während des Erhitzens wurde häufig umgeführt. Die noch heisse Reaktionsmasse wurde mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel unter Zuhilfenahme von

Aether isolirt. Die Rectification ergab den gesuchten Ester als ein hellgelbes Liquidum vom Siedepunkt 278—280° und dem specifischen Gewicht 1.011 bei 20° gegen Wasser gleicher Temperatur. Beim längeren Stehen in der Kälte, namentlich in Wasser suspendirt, erstarrt der Ester zu farblosen Krystallen, welche den Schmelzp. 30.5° besitzen. Diese stellen dann grosse, farblose, durchsichtige Prismen vor, welche von sämmtlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden, ausser von kaltem Wasser, in welchem sie unlöslich sind. In heissem Wasser werden nur sehr geringe Antheile gelöst.

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>		Gefunden
C	70.6	70.2 pCt.
H	8.6	8.7 »

Die Verseifung dieses Esters ergab die nachstehende Säure:



Der Ester wurde durch wässriges Kalihydrat (1 : 2) im Dampfstrom verseift und die erhaltene Kalisalzlösung mit verdünnter Salzsäure gefällt.

Die Ausbeute an der so erhaltenen rohen Säure betrug 70 pCt. der theoretischen Menge. Durch Umkrystallisiren aus Aether wurde die Säure gereinigt. Dieselbe stellt glänzende Blättchen dar, welche zwischen 153 und 156° schmelzen.

Die Säure ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, ferner in verdünnten Mineralsäuren.

Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden			
	I	II	III	IV
C 68.4	67.9	—	—	— pCt.
H 7.8	7.8	—	—	»
N 7.3	—	7.4	7.6	7.6 »

Die Amoniumsazlösung der Säure gab mit Mercurichlorid und Mangansulfat eine schwache, auf Wasserzusatz verschwindende Trübung, mit Zink-, Cobalt-, Nickel- und Cadmiumsalzen krystallinische, in Wasser lösliche Fällungen, während das Mercur- und das Bleisalz sich erst beim Erwärmen in Wasser lösten. Mit Kupfersulfat entstand ein grüner Niederschlag, der schon in einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels löslich war. Das krystallinische Silbersalz löste sich in Wasser und gab beim Erwärmen den Silber Spiegel.

Normalpropyl-*p*-toluidin,  $\text{CH}_3 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

10 g der zuvor beschriebenen Säure wurden über freiem Feuer destillirt. Anfangs ging ein Theil der Säure unzersetzt über, dann trat reichliche Kohlensäureabspaltung ein, und als das Thermometer auf  $245^\circ$  gestiegen war, blieb im Kölbchen fast nichts mehr zurück. Das Destillat wurde durch Waschen mit Sodalösung von der mitgerissenen Säure befreit, das sich dabei abscheidende Oel getrocknet und filtrirt. Bei der Rectification waren der Vor- und Nachlauf minimal. Der Siedepunkt lag unter einem Druck von 761 mm bei  $235^{01}$ ). Die Base stellte ein hellgelbes, bald dunkler werdendes Oel von angenehm kümmelartigem Geruch dar.

Von demselben waren 4.4 g erhalten worden, somit 60 pCt. der von der Theorie geforderten Menge.

Ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$	Gefunden
N 9.4	9.5 pCt.

Acetyl- $\alpha$ -paratoluidonormalbuttersäure,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{COCH}_3) \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \text{COOH}$ .

Hr. Piechowski erhitzte die zuvor beschriebene Säure mit Essigsäureanhydrid (10 pCt. mehr als eine Molekel) zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf  $160^\circ$ , destillirte dann bei derselben Temperatur im Kohlensäurestrom die entstandene Essigsäure ab und behandelte den erkaltenen Rückstand mit heisser Sodalösung. Dabei ging fast alles in Lösung. Die Lösung wurde mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und die abgeschiedene theilweise ölige Säure mit Zuhilfenahme von Aether getrennt. Die Ausbeute an Acetylsäure betrug 50 pCt. Dieselbe wurde durch Auswaschen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heissem wässrigen Alkohol gereinigt und schmolz schliesslich bei  $149^\circ$ .

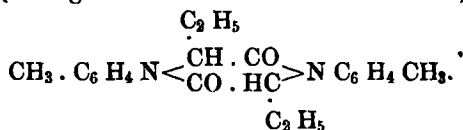
Dieselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem schwer löslich, ebenso in Schwefelkohlenstoff; in Ligroin ist sie unlöslich. In verdünnten Mineralsäuren ist sie in der Kälte schwer löslich, leichter in der Hitze. Concentrirte Säuren lösen schon in der Kälte, ebenso Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Die Krystalle zeigen nadelförmigen Habitus.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	I	II	Gefunden III	IV	V	
C 66.4	66.7	66.5	66.2	—	—	pCt.
H 7.2	7.6	7.2	7.2	—	—	›
N 6.0	—	—	—	6.0	6.1	›

<sup>1)</sup> Vergl. Hori und Morley, Chem. News 62, 256.



Diparatolyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diäthyl- $\beta$ - $\delta$ -diacipiperazine  
(zwei geometrisch isomere Modificationen),



Bei der soeben beschriebenen Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Paratoluidonormalbuttersäure war in geringer Menge (ca. 8 pCt.) ein in Soda unlöslicher Theil erhalten worden. Derselbe zeigte ein sehr weitgehendes Schmelzpunktintervall. Durch ein systematisches Auskochen mit 30—40 procentigem Alkohol und darauffolgendes häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es schliesslich zwei Präparate zu erhalten, von denen das eine, schwer lösliche einen völlig einheitlichen Eindruck machte und bei 256° glatt schmolz. Dasselbe stellt grosse scharfkantige Prismen dar. Die leichter löslichen Antheile konnten lediglich bis zu dem Schmelzpunktintervall 204—210° gebracht werden, da die Entfernung der letzten Spuren des hochschmelzenden Piperazins von grossen Verlusten begleitet ist.

Die niedrigschmelzende Modification krystallisirt gleichfalls in Nadeln.

Beide sind in Wasser und Ligroin unlöslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, in Aether und in Schwefelkohlenstoff löslich, in Benzol und in Chloroform dagegen leicht löslich.

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	Fract. 256° Schmp. Fract. 204—210° Schmp.
C 75.4	75.5 74.7 pCt.
H 7.4	8.0 7.5 »

Die im Folgenden beschriebenen Derivate der beiden Naphtylamine wurden von Hrn. Jaunsicker dargestellt.

LXXXXV.  $\alpha$ -Naphtalidonormalbuttersäureäthylester,  
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

25 g Bromnormalbuttersäureester wurden mit 36.6 g  $\alpha$ -Naphtylamin im Oelbad auf 165° erhitzt. Nach anderthalb Stunden war die Reaction beendet. Es hatte sich reichlich bromwasserstoffsäures Naphtylamin ausgeschieden, welches durch heisses Wasser entfernt wurde. Der Rückstand wurde noch mit essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Das zurückgebliebene Oel krystallisirte in der Kälte und wurde durch Lösen in Alkohol in weisse, seidenglänzende, lange Nadeln vom Schmp. 80° verwandelt. Der Körper war in Wasser und Ligroin schwer, in Alkohol namentlich in der Hitze leicht löslich, in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig schon in der Kälte löslich.

Berechnet für $C_{16}H_{19}NO_2$	Gefunden	
	I.	II.
C 74.7	75.4	75.2 pCt.
H 7.8	7.2	7.6 »

$\alpha$ -Naphthalidonormalbuttersäure,



Der Ester wurde im Dampfstrom durch concentrirtes wässriges Kali verseift. Die alkalische Lösung war dunkelbraun gefärbt. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt, dann aus ihr durch Essigsäure die Säure gefällt. Um dieselbe zu reinigen, musste sie mittelst Calciumcarbonat in das Kalksalz übergeführt werden. Letzteres war in heissem Wasser löslich. Aus der Lösung fiel auf Zusatz von Essigsäure eine weisse undeutlich krystallinische Masse, die bei 120—126° schmolz. Beim Umkrystallisiren färbte sich die Säure sehr bald, so dass wir davon absahen, auf diesem Wege sie rein zu gewinnen. Wir gingen daher von der Brombuttersäure selbst aus und erhitzen 50 g derselben mit 86 g  $\alpha$ -Naphtylamin und einem Liter Wasser. Der Verlauf des Processes, sowie die Aufarbeitung der Reactionsproducte geschah in der gleichen Weise, wie bei der  $\alpha$ -Naphthalidopropionsäure (vgl. Kap. LXXXX). Die Ausbeute an Säure war ebenfalls eine sehr befriedigende. Die aus Alkohol krystallisirte Säure schmolz bei 126° unter geringer Gasentwicklung.

Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$	Gefunden	
	I.	II.
C 73.4	73.0	— pCt.
H 6.6	6.9	— »
N 6.1	—	6.2 »

Die Verbindung stellt, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, kleine schiefwinklige Täfelchen dar, welche in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig, verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien schon in der Kälte löslich sind, ebenso in conc. Schwefelsäure. Die Säure ist weiterhin löslich in heissem Benzol und in Schwefelkohlenstoff in der Hitze, während diese Lösungsmittel in der Kälte die Säure weniger aufnehmen. In Ligroin und in kaltem Wasser ist sie unlöslich und nur wenig löslich in heissem Wasser. Aus der Lösung der Verbindung in heisser concentrirter Salzsäure scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz ab. Die Ammoniumsalzlösung der Säure giebt mit Zink-, Mangan-, Cobalt-, Nickelsalzen krystallinische, in Wasser lösliche Niederschläge, mit Mercur-, Bleisalzen schwer lösliche, mit Cadmium-, Kupfersalzen und Kalialaun theilweise in Wasser lösliche Fällungen. Das Kupfersalz ist zeisigrün gefärbt, das krystallinische Silbersalz löst sich in heissem Wasser unter gleichzeitiger Reduction.

Normalpropyl- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_{10}H_7NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Als die zuvor beschriebene Säure im Oelbad auf  $200^\circ$  erhitzt wurde, trat reichliche Kohlensäureentwicklung auf. Das hinterbliebene klare röthliche Oel wurde über freiem Feuer destillirt und dabei die Hauptmenge zwischen  $310$ — $314^\circ$  aufgefangen. Bei der Rectification ging dasselbe als hellgelb gefärbtes Oel zwischen  $316$ — $318^\circ$  ( $b = 771$  mm) über. Die Base erstarrte nicht in der Kälte.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N$	Gefunden		
		I.	II.	
C	84.3	84.9	—	pCt.
H	8.1	8.8	—	>
N	7.6	—	7.8	>

Bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ging das Acetylproduct der secundären Base ( $b = 771$  mm) bei  $342^\circ$  über. Das Destillat erstarrte nach längerem Stehen zu Krystalldrusen, die aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wurden. So wurden kleine Blättchen erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei  $93$  bis  $94^\circ$  schmolzen.

LXXXXVI.  $\beta$ -Naphthalidonormalbuttersäureäthylester,  
 $C_{10}H_7NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3)COOC_2H_5$ .

25 g Brombuttersäureester mit 36.6 g  $\beta$ -Naphthylamin 2 Stunden auf  $165^\circ$  erhitzt, dann mit Wasser und verdünnter Essigsäure ausgekocht, gaben Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in zwei Körper zerlegt wurden: schwerer lösliches, bei ca.  $172^\circ$  schmelzendes  $\beta$ -Dinaphthylamin und kleine aus Prismen bestehende Wäzchen (Schmp.  $69^\circ$ ), die den gesuchten Ester darstellten. Dieselben verhielten sich Lösungsmitteln gegenüber, wie die  $\alpha$ -Naphthylverbindung (s. o.). Die Verbindung siedet im Vacuum ( $43$  mm) unzersetzt bei  $264^\circ$ .

	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	74.7	74.6 pCt.
H	7.8	7.5 >

 $\beta$ -Naphthalido- $\alpha$ -normalbuttersäure,  
 $C_{10}H_7NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3)COOH$ .

Da auch hier die Aufarbeitung der Verseifungsproducte des Esters etwas umständlich war, stellten wir die Säure nach dem bei der  $\beta$ -Naphthalidopropionsäure angegebenen Verfahren (Kap. LXXXXXI) dar. Die Ausbeute war nahezu theoretisch. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in undeutlich ausgebildeten Aggregaten, die bei  $158^\circ$  unter geringer Gasentwicklung schmelzen.

Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	73.4	73.2	— pCt.
H	6.6	6.7	— »
N	6.1	—	6.1 »

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Benzol und Chloroform, ebenso in Schwefelkohlenstoff und Wasser; ganz unlöslich in Ligroin. Löslich ist die Säure in Aceton, Eisessig, abs. Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure. In Aether, heissem Benzol und Chloroform ist sie etwas löslich. Die Salze sind zumeist in Wasser schwer löslich mit Ausnahme der Calcium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumverbindungen, sowie des in heissem Wasser unter gleichzeitiger Reduction löslichen Silbersalzes. Mercurisalzlösungen geben ganz analog den übrigen von uns dargestellten Säuren eine auf Wasserzusatz verschwindende Trübung. Das Kupfersalz ist zeisiggrün gefärbt.

Normalpropyl- $\beta$ -naphthylamin,  $C_{10}H_7NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Die soeben beschriebene Säure destillirt, wie alle  $\alpha$ -Säuren, unter Kohlensäureabspaltung. Hier aber blieb im Kolben ein beträchtlicher Rückstand. Das mit Sodalösung gewaschene Destillat siedete bei der Rectification unter einem Druck von 761 mm bei  $322-324^\circ$  und stellte ein anfangs gelbliches, bald dunkelrothbraun werdendes Oel dar, welches fast geruchlos war.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	84.3	83.8	— pCt.
H	8.1	7.9	— »
N	7.6	—	7.8 »

Wegen der Neigung der beiden eben beschriebenen Naphtalidobuttersäuren, beim Erhitzen Kohlensäure abzuspalten, wurde auf die Darstellung der zu erwartenden  $\alpha$ - $\gamma$ -Diaci Piperazine verzichtet. Dieselben sind unterdessen, wie später mitgetheilt werden wird, von Herrn Tigerstedt auf anderem Wege erhalten worden. Sie können auch, wie wir uns überzeugten, wenigstens in den Paramodificationen, aus den oben genannten Säuren durch Einwirkung von Acetylchlorid erhalten werden.