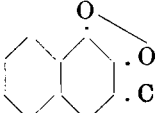
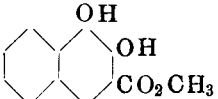


Durch diese Oxydation ist auch die Stelle der Amido- und Nitrogruppe im Naphtalinkerne eindeutig bestimmt. Der Chinoncarbon-

säureester hat die Formel , die Amidogruppe

und die Nitrogruppe standen also in Orthostellung zur Hydroxylgruppe.

Durch Erhitzen des Amidooxynaphtoësäureesters mit verdünnter Schwefelsäure entsteht, analog, wie es Robertson bei der freien Säure fand, der Ester der β -Naphtohydrochinoncarbonsäure,

 . Ganz helle, gelbliche Nadeln aus Methylalkohol.

Schmp. 99°. Ausbeute fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8(OH)_2CO_2CH_3$.

Procente: C 66.06, H 4.59.

Gef. » » 65.33, » 4.70.

Acetyloxynaphtoësäure entsteht aus der Oxynaphtoësäure durch halbstündiges Erhitzen zum sanften Sieden mit Essigsäureanhydrid im Oelbade am Rückflusskühler, Eingiessen der erkalteten Lösung in Wasser und Zersetzen des Essigsäureanhydrids durch Erhitzen. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in farblosen Nadeln heraus. Schmp. 176—177°. Ausbeute 90 pCt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(OCOCH_3)COOH$.

Procente: C 67.83, H 4.35.

Gef. » » 67.89, » 4.53.

Analog wurde der Acetyloxynaphtoësäuremethylester durch Acetyliren des Methylesters der Oxynaphtoësäure erhalten. Er bildet prachtvoll seideglänzende Nadeln vom Schmp. 101°.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

482. R. Heuck: Ueber Furalcyanacrylsäure und deren Derivate.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich einer Darstellung des Furalmalonsäurediäthylesters erhielt ich als Nebenproduct eine nicht unbeträchtliche Menge eines Körpers, der beim Ausschütteln des Furalmalonsäureesters mit Aether als in letzterem und in Wasser schwerlösliche Krystallmasse zurückblieb und sich in seinen Eigenschaften wesentlich vom Furalmalonsäureester unterschied, namentlich eine sehr schöne charakteristische

Blaufärbung mit verdünntem alkoholischen Kali zeigte. Bei einer erneuten Darstellung mit anderem Malonsäureester, der ebenso wie der erstangewandte aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum bezogen war, konnte ich diesen Körper nicht wiedergewinnen, wodurch die Vermuthung entstand, dass er einer nicht immer vorhandenen Beimischung des Malonsäureäthers seine Entstehung verdanke. Als ich die neue Substanz stickstoffhaltig fand und hierauf das Gleiche an dem erstbenutzten Malonsäureester constatirte, durfte ich schliessen, dass die neue Verbindung vielleicht aus Cyanessigester entstanden sei, der infolge ungenügender Verseifung in dem angewandten Malonsäureester enthalten war. Hierauf deuteten auch die Zahlen der inzwischen analysirten Verbindung, welche zur Formel $C_{10}H_9O_3N$ führen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_3$.

Procente: C 62.83, H 4.71, N 7.33.

Gef. » » 62.62, » 5.02, » 7.68.

Danach konnte die Verbindung der bis dahin noch unbekannte Furalcyanacrylsäureester $C_4H_3O \cdot CH = C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2 C_2H_5 \end{smallmatrix}$ sein, der aus Furfurol und Cyanessigester gemäss der Gleichung:

$C_4H_3O \cdot CHO + CH_2 \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2 R \end{smallmatrix} = H_2O + C_4H_3O \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2 R \end{smallmatrix}$
in derselben Weise entstanden wäre, wie der von Carrick¹⁾ und Fiquet²⁾ dargestellte Benzalcyanessigester.

In der That konnte ich diese Constitution meiner Verbindung leicht beweisen, indem ich sie aus Cyanessigester, Furfurol und Essigsäureanhydrid darstellte. Bei 7 stündigem Erhitzen dieser Ingredienzien auf 180° erhielt ich die Verbindung in der Ausbeute von 60 pCt. der Theorie. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen Nadeln, die bei 94° schmelzen und unter theilweiser Zersetzung bei 295—300° sieden. Mit kleinen Mengen alkoholischem Kali kalt übergossen, giebt sie eine intensive, prächtige Blaufärbung, die aber sehr unbeständig ist und bald durch Violet in Roth und Braun übergeht.

Eine fast quantitative Ausbeute erhielt ich durch Condensation von Furfurol und Cyanessigester mittels geringer Mengen von Natrium, in wenig Alkohol gelöst; die Reaction, deren Rohproduct eine gelbbraune Krystallmasse ist, ist in 2—3 Minuten beendet. Das Rohproduct ist sehr leicht zu reinigen.

Inzwischen hat C. Bechert²⁾ diesen Ester auf gleiche Weise erhalten und beschrieben. Die zugehörige Säure gewann ich jedoch auf anderem Wege und mit einer viel besseren Ausbeute als Bechert.

Da alkoholisches Kali eine weitgehende Zersetzung des Esters bewirkte, verseifte ich denselben in der Weise, dass ich ihn in mög-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1892, 45, 500. ²⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 29, 433.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1894, 50, No. 13 u. 14, S. 16.

lichst wenig Alkohol in der Wärme löste, die Lösung mit viel Wasser versetzte und den entstandenen Brei mit 2 Mol. KOH bis zur Lösung des Esters unter Umschütteln erwärmte; nach dem Erkalten wurde aus der klaren gelbbraunen Lösung die Säure mit Salzsäure als grünlicher Niederschlag gefällt.

10 g Ester ergaben so 7.5 g Furalcyanacrylsäure. Aus verdünntem Alkohol in glänzenden gelben Nadeln krystallisirt, zeigte sie den Schmp. 218°.

Auch durch halbstündiges Erhitzen gleicher Moleküle Furfurol und Cyanessigsäure auf 160° erhielt ich die Säure, wenn auch mit weniger guter Ausbeute.

Analyse: Ber. für $C_8H_5NO_3$.

Procente: C 58.80, H 3.07, N 3.60.

Gef. » » 58.69, » 3.39, » 9.08.

Auf 220° erhitzt spaltet die Säure Kohlensäure ab. Bei der trockenen Destillation ging eine geringe Menge eines gelben Oels über, dessen Geruch deutlich an Styrol erinnerte und vielleicht das Furalcyanäthylen ist.

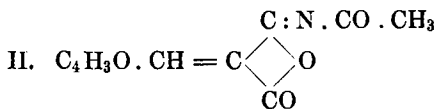
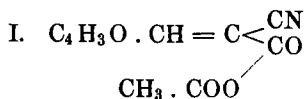
Als die Säure mit ihrem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid 20 Min. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten kurze Zeit mit kaltem Wasser kräftig durchgeschüttelt wurde, fiel ein grünlicher Niederschlag aus, der in Benzol und Chloroform leicht löslich, aus letzterem mit Ligroin umkrystallisirt, in weissen Nadeln erhalten wurde. Der Körper schmilzt bei 87° und besitzt die Zusammensetzung einer Acetylverbindung des vorigen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7NO_4$.

Procente: C 58.53, H 3.41, N 6.83.

Gef. » » 58.89, » 3.65, » 7.03.

Ob der Substanz die Constitution I oder wahrscheinlicher II



zuzuschreiben ist, ist bisher noch nicht festgestellt. Beim Erhitzen zeigt sie eine interessante Eigenschaft. Nachdem sie bei 87° geschmolzen ist, wird sie bei 90—95° wieder vollständig fest, um dann erst bei 160° wieder zu schmelzen; die neue, nur schwer lösliche Substanz lässt sich aus siedendem Toluol leicht umkrystallisiren. Das Verhalten beim Schmelzen erinnert sehr an die Umlagerungen, welche gewisse *o*-Cyanocarbonsäuren (*o*-Cyanbenzoesäure, Opianoximsäureanhydrid) beim Schmelzen erleiden, und soll daher demnächst eingehender untersucht werden.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.