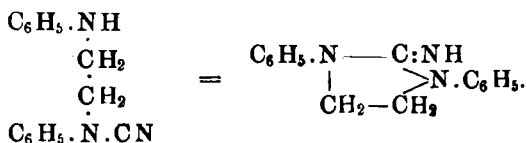


gebliebene Cyangruppe mit der neu entstandenen Phenylaminogruppe unter Amidinbildung zusammentritt:



Der Ringschluss erfolgt hier in ähnlicher Weise wie bei der von R. Pschorr beobachteten Umlagerung der *o*-Amidozimmtsäurenitrile in Amidochinoline¹⁾.

Wir haben ferner aus Natriumphencycyanamid und Chloressigester den Phenyl-cyan-amido-essigester vom Schmp. 49° erhalten.

0.2090 g Sbst.: 0.4933 g CO₂, 0.111 g H₂O. — 0.1322 g Sbst.: 16ccm N (18°, 760 mm).

C₁₁H₁₂N₂O₂. Ber. C 64.70, H 5.88, N 13.72.

Gef. » 64.35, » 5.90, » 13.94.

Auch Chloraceton wirkt energisch — und zwar schon in der Kälte — unter Abscheidung von Chlornatrium auf eine mit Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Phenylcyanamid ein, indem ein gut krystallisirender, bei 130° schmelzender, noch nicht näher untersuchter Körper sich bildet.

223. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLVII. Natriumnaphtolate und α -Bromfettsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 30. April.)

Die Natriumverbindung des α -Naphtols, die L. Schäffer²⁾ weder mit schmelzendem noch mit wässrigem Natron in analysenreinem Zustand erhalten konnte, wurde mit quantitativer Ausbeute erhalten, als 4.6 g Natrium in Alkohol gelöst, mit 28.8 g Naphtol versetzt und im Vacuum bis zu constantem Gewicht erhitzt wurden (erhalten: 33.5; 33.58; 33.5; 33.56 g, ber. 33.2 g). Nach 4-stündigem Erhitzen auf 160° mit der 2 Moleküle entsprechenden Menge α -Brompropionsäure-(A), α -Brombuttersäure-(B), α -Bromisobuttersäure-(C) und α -Bromisovaleriansäure-Aethyl ester (D) war die alkalische Reaction verschwunden. Die übliche Aufarbeitung der Reaktionsmasse gab olgendes Bild:

¹⁾ Diese Berichte 31, 1289.

²⁾ Ann. d. Chem. 152, 286.

	A	B	C	D
4 ^b bei 160°	95 pCt.	96 pCt.	96 pCt.	97 pCt.
Rohöl berechnet	86.6 g	92.6 g	92.6 g	100.6 g
» gefunden	88.81	91.9	99.03	97.77
—100°	8.6	9.45	12.31	9.86
100—110°	1.2	1.3	0.2	0.67
110—120°	0.6	0.35	0.4	0.41
120—130°	0.6	0.69	0.3	0.39
130—140°	0.79	0.12	0.47	0.41
140—150°	0.45	0	0.87	0.39
150—160°	14.31	0.2	7.13	0.51
160—170°	6.91	1.6	8.08	1.1
170—180°	2.75	11.83	4.76	2.7
180—190°	1.85	11.83	4.78	14.14
190—200°	4.0	4.79	9.69	8.1
Vorlauf gefunden	42.06	42.16	48.99	38.68
» berechnet	37.8	42	41	46.2
Rest bei	8 mm	9 mm	5 mm	8 mm
—100°	4.92	5.01	3.35	13.2
100—110°	0.22	0.62	0.55	0.57
110—120°		0.15		0.48
120—130°		0.06		0.4
130—140°	} 0.13	0.03	} 0.15	} 0.2
140—150°				
150—160°		0.01	0.13	
160—170°			0.27	
170—180°	0.15	0.1	22.25	3.0
180—190°	26.39	9.12	13.44	24.79
190—200°	12.65	31.01	2.1	9.8
200—220°	3.7	2.06	2.1	2.95
Rückstand	1.28	1.2	4.36	1.93
Verlust	0.14	0.03	0.68	0
Verkettungsproduct { gef.	49.58	49.4	49.38	57.88
{ ber.	48.8	51.6	51.6	54.4

α -Naphth- α -oxypropionsäureäthylester,



Hellgelbes Oel; Sdp. 195° bei 8 mm, 205° bei 22 mm;

$C_{15}H_{16}O_2$. Ber. C 73.77, H 6.56,
Gef. » 74.36, 73.75, » 6.47, 6.41,

wurde von Hrn. stud. Kisliansky dargestellt und verseift. Bei der Umsetzung des Naphtholnatriums in Alkohollösung wurde derselbe Ester erhalten wie zuvor, aus 11 g Natrium, 68.9 g α -Naphthol, 86.6 g Brompropionsäureester: 78.1 g = 67 pCt., während in Xylolsuspension bei der Verarbeitung derselben Mengen 97 g = 82 pCt. erhalten wurden.

Die Verseifung von 10 g Ester war nach 20 Minuten beendet. Die durch Salzsäure abgeschiedene α -Naphthoxypropionsäure (81 pCt.) wurde wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Weisses kry-

stallinisches Pulver aus regelmässig ausgebildeten fünf- und sieben-
seitigen Blättchen bestehend; Schmp. 153°.

$C_{13}H_{12}O_3$. Ber. C 72.22, H 5.56.
Gef. » 71.92, 72.01, » 5.55, 5.61.

Die Säure ist unlöslich in kaltem Wasser und in Schwefelsäure,
schwer löslich in heissem Wasser, in kaltem Benzol und Ligroin,
löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Eisessig.

α -Naphth- α -oxybuttersäureäthylester,
 $C_{10}H_7.O.CH(C_2H_5).CO.O C_2H_5$.

Hr. stud. Lipschitz gewann den Ester mit 72 pCt. Ausbeute durch
Kochen einer alkoholischen Lösung der Ingredientien. Hellgelbes Oel,
Sdp. 190—194° bei 5 mm; $d = 1.102$ bei 18.6° gegen Wasser von 4°.

$C_{16}H_{18}O_3$. Ber. C 74.42, H 6.97.
Gef. » 74.59, » 6.91.

Die Verseifung ging glatt, die Rohsäure aber war durch Schmiere
verunreinigt und konnte erst durch Kochen mit Alkohol und Thier-
kohle farblos erhalten werden. Derbe, concentrische oder verzweigte
Nadelaggregate. Schmp. 113—114°. Löslichkeit wie zuvor.

$C_{14}H_{14}O_3$. Ber. C 73.04, H 6.09.
Gef. » 72.59, » 6.26.

α -Naphth- α -oxyisobuttersäureäthylester,
 $C_{10}H_7.O.C(CH_3)_2.CO.OC_2H_5$.

Bei der Darstellung in alkoholischer Lösung beobachtete Hr.
stud. Gerschun, dass der wie üblich isolirte und rectificirte Ester
noch Naphtol enthielt, er musste daher mit verdünnter Natronlauge
ausgeschüttelt werden. Nach dem Trocknen ging er als gelb gefärbtes
Oel bei 6 mm von 190—193° über.

$C_{16}H_{18}O_3$. Ber. C 74.42, H 6.95.
Gef. » 74.90, » 6.94.

Die Verseifung ging normal. Es wurden durch mehrmaliges
UmkrySTALLISIREN aus Ligroin und Chloroform farblose, kleinkörnige
Krystalle vom Schmp. 130—131° erhalten, die in kaltem Wasser
schwer, in heissem, sowie in den organischen Solventien löslich waren

$C_{14}H_{14}O_3$. Ber. C 73.04, H 6.08.
Gef. » 72.57, » 6.20.

α -Naphth- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $C_{10}H_7.O.CH(i-C_3H_7).CO.OC_2H_5$.

Sdp. 208° bei 10 mm; hellgelbes Oel.

$C_{17}H_{20}O_3$. Ber. C 75.0, H 7.35.
Gef. » 74.47, » 7.54.

Die Verseifung von 10 g Ester war nach kurzem Erwärmen
mit wässrigem Kali beendet. Die Säure hinterblieb aus Aether als
schmierige Masse, die sich auf Thonplatten nicht trocknen liess. Nach
mehrtägigem Stehen im Exsiccator war sie gleichfalls nicht fest ge-
worden. In Benzol gelöst, erschien die Säure nach dem Abdunsten

des Benzols im Vacuumexsiccator in Krystallen, die auf Thon mit Ligroin gewaschen wurden. Aus siedendem Ligroin wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren schliesslich etwas bräunlich gefärbte Krystallwärczchen erhalten, die constant bei 89.5—90.5° schmelzen.

$C_{15}H_{16}O_3$. Ber. C 73.77, H 6.56.

Gef. » 73.66, » 7.00.

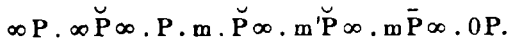
Die Umsetzungen mit β -Naphthol, dessen Natriumverbindung Schäffer (l. c.) gleichfalls nicht rein erhalten konnte, verliefen ebenso wie die der α -Verbindung. Erhalten Natrium- β -naphtolat als farbloses Pulver: 33.2, 33.6, 33.6, 33.35, 33.23 g (ber. 33.2 g), die mit den vier Bromfettsäureestern 4 Stunden auf 160° erhitzt wurden. Es trat neutrale Reaction ein. Die Ausbeuten zeigt die folgende Tabelle.

	A	B	C	D
Proc. d. Umsetzung: 4 ^b bei 160°	96	97	96	97
Rohöl berechnet	86.6	92.6	92.6	100.6
» gefunden	92.16	95.88	88.8	106.08
—100°	10.02	9.05	7.31	11.09
100—110°	0.88	0.64	0.84	0.48
110—120°	1.08	0.56	0.6	0.32
120—130°	2.1	0.38	0.54	0.2
130—140°	0.53	0.42	0.95	0.7
140—150°	0.76	0.53	1.55	0.18
150—160°	10.30	0.55	5.51	0.3
160—170°	13.19	2.39	15.08	0.67
170—180°	2.33	10.0	4.11	3.7
180—190°	2.38	7.21	2.8	15.29
190—200°	2.9	8.82	4.35	9.53
Vorlauf gefunden	46.47	40.6	43.64	42.46
» berechnet	37.8	41	41	46.2
Rest bei:	11 mm	16 mm	13 mm	4 mm
—100°	0.5	7.52	1.25	12.8
100—110°	—	0.5	0.38	0.6
110—120°	—	0.61	0.25	0.37
120—130°	—	0.33	0.33	0.35
130—140°	—	} 0.3	} 0.27	} 0.39
140—150°	—			
150—160°	—	} 0.15	} 0.37	} 2.02
160—170°	—			
170—180°	—	} 13.75	} 10.53	} 8.39
180—190°	—			
190—200°	—	0.9	26.37	20.72
200—210°	} 2.28	33.03	} 3.1	} 9.18
210—220°		7.56		
220—240°	—	2.53	—	4.0
Rückstand	3.13	1.2	1.6	2.68
Verlust	0.12	0.09	0.71	0.91
Verkettungsproduct { gef.	44.08	54.72	45.16	62.78
{ ber.	48.8	51.6	51.6	54.4

Das gegen die sonstige Erfahrung etwas hohe Gewicht der Fraction A 120 — 180° an der Luft ist darauf zurückzuführen, dass der Destillationskolben wegen eines Sprunges hier ausgewechselt werden musste, sodass beim Weiterdestilliren natürlich auch etwas höher siedendes mit in diese Fraction hineinkam.

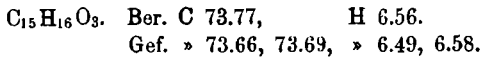
β -Naphth- α -oxypropionsäureäthylester,
 $C_{10}H_7.O.CH(CH_3).CO.OC_2H_5.$

Hr. stud. Slobodskoi erhielt den Ester durch Umsetzung der Ingredientien in alkoholischer Lösung mit 66 pCt. Ausbeute in Form schöner farbloser Krystalle, die aus Alkohol krystallisirt wurden. Rhombisches System; Combinationen.

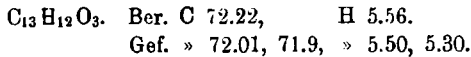


Habitus säulenförmig; Brechungsexponent sehr gross.

Ausser in Wasser sind die Krystalle in den Lösungsmitteln leicht löslich.



Die Verseifung führte in normaler Weise zur Säure. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol färbt sich die Säure etwas röthlich. Aus Benzol wurden farblose, grosse, monokline oder trikline, nach einer Achse gestreckte Tafeln vom Schmp. 107 — 108° erhalten.

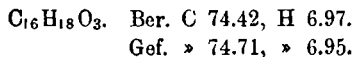


Die Säure ist in Wasser, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol, Ligroin erst in der Hitze, in Alkohol und Aether schon in der Kälte löslich.

Baumwollstoff, der mit dem Natriumsalz der Säure getränkt war, erhielt beim Passiren von diazotirtem Benzidinsalz eine braune Färbung.

β -Naphth- α -oxybuttersäureäthylester,
 $C_{10}H_7.O.CH(C_2H_5).CO.OC_2H_5.$

Nach Beobachtungen des Hrn. stud. Con setzt sich trocknes Natriumnaphtolat (58 g) mit 68 g Brombuttersäureester (1 Mol.) nach sechsstündigem Erhitzen im Wasserbad zu neutraler Reaction um, in Benzolsuspension schon nach 4 Stunden. Die Ausbeute an den Hauptfractionen des Verkettungsproductes betrug im ersten Falle 25.2 g (28 pCt.) von 185—198° bei 11 mm; im zweiten Fall 45 pCt. Bei der Rectification ging der Ester als hellgelbes Oel von 200—203° über (b = 12 mm).



Die Säure wurde mit 82 pCt. Ausbeute in sternförmig gruppirtten Nadeln erhalten und aus heissem Wasser, sowie aus kaltem Benzol umkrystallisirt. Schmp. 126.5°. Löslich in den organischen Solventien.

β -Naphth- α -oxyisobuttersäureäthylester,
 $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Hr. stud. Siw liess die Ingredientien in Benzol 3 Stunden sieden. Es trat neutrale Reaction ein. Bei der Rectification des Esters trat hier eine verhältnissmässig grosse Menge (22 g aus 42.5 g Naphtolat) eines festen, bei 115–117° schmelzenden Körpers auf. Dieselbe erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn als β -Naphthol, Schmp. 122°.

$C_{10}H_8O$. Ber. C 83.33, H 5.56.
 Gef. » 83.69, » 5.62.

Durch Ausschütteln mit Natronlauge wurde der flüssige Antheil (28 g) vom Naphthol befreit und ging dann bei der Rectification als hellgelbes Oel, Sdp. 195–200° bei 6 mm, über.

$C_{16}H_{18}O_3$. Ber. C 74.42, H 6.97.
 Gef. » 74.02, » 7.05.

Die Verseifung lieferte 94 pCt. der theoretisch berechneten Menge an Säure, die aus Benzol oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus Aether krystallisiren farblose, prismatische Tafeln vom Schmp. 123°.

Die Säure ist in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform in der Kälte, in Eisessig, Benzol, Essigester in der Hitze löslich, schwer löslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

$C_{14}H_{14}O_3$. Ber. C 73.04, H 6.09.
 Gef. » 72.69, 72.99, » 5.99, 5.82.

Die mit dem Natriumsalz getränkte Baumwolle färbte sich beim Passiren von diazotirtem Benzidinsalz braun.

β -Naphth- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $C_{12}H_7 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Hr. stud. Dowgallo beobachtete, dass α -Bromisovaleriansäure-ester bei Wasserbadsiedehitze anfangs mit α -Naphtholnatrium lebhafter reagirt als mit β -Naphthol; diese Umsetzung ist auch schon nach 12 Stunden vollendet, während letztere 24 Stunden gebrauchte. Der β -Ester ist heller gefärbt als der α -Ester; die Trennung von Bromnatrium durch Filtration ist dagegen schwieriger.

Bei der Rectification ging der β -Ester bei 212° (b = 13 mm) über.

$C_{17}H_{20}O_3$. Ber. C 75.00, H 7.35.
 Gef. » 74.51, » 7.51.

Die Verseifung von 10 g Ester mit 3 g Kaliumhydroxyd und 6 ccm Wasser ist nach kurzem Erwärmen über freier Flamme vollendet. Die Säure (8 g, ber. 9 g) hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Ausschüttelung krystallinisch. Aus Aether-Ligroin krystallisirten zarte, feine, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, die bei 140° schmelzen.

$C_{15}H_{18}O_3$. Ber. C 73.04, H 6.56.
Gef. » 73.33, » 6.76.

Die quantitativen Umsetzungen der beiden Natriumnaphtolate ergaben nach einstündigem Kochen in Ligroin vom Sdp. 65—70° folgende Procentzahlen:

α -Naphtolnatrium. Na ber. 13.85 pCt. Na gef. 13.32 pCt. (Titration mit $\frac{n}{10}$ -Barytlösung und Phenolphthalein).

Je 4.15 g Salz mit:	9.05 g α -Brompropionsäureäthylester . .	81.0, 82.5 pCt.
	9.75 » α -Brombuttersäureäthylester . .	84.5, 85.0 »
	9.75 » α -Bromisobuttersäureäthylester . .	15.0, 20.5 »
	10.45 » α -Bromisovaleriansäureäthylester . .	11.0, 9.5 »

β -Naphtolnatrium. Na gef. wie oben 13.9 pCt.

Umsetzungen wie oben mit Brompropionsäureester	91.0, 91.5 pCt.
Brombuttersäureester	84.0, 88.0 »
Bromisobuttersäureester	37.0, 39.0 »
Bromisovaleriansäureester	21.0, 21.5 »

Hiernach erscheint das α -Naphtol, besonders bei den Isoderivaten, ungünstiger als die β -Verbindung.

224. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLVIII. Guajacolderivate.

[Mitth. aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 30. April.)

Das von Kahlbaum bezogene Guajacol schmolz zwischen 31 und 33°. Das Natriumsalz wurde mit quantitativer Ausbeute (gef. 29.2; 29.45; 29.72; 29.49 g; ber. 29.2 g) erhalten, als je 90 ccm einer Auflösung von 25.56 g Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol mit 24.8 g Guajacol versetzt und im Vacuum solange auf 120° erhitzt wurden, bis Gewichtsconstanz eintrat. Die bei 160° nach vier Stunden erreichte Umsetzung mit A = 74 g, Brom-Propionsäure-, B = 80 g -Buttersäure-, C = 80 g -Isobuttersäure-, D = 88 g -Isovaleriansäure-Aethylester ergab neutrale Reaction und folgende Zahlen: