

a) Vorlauf 115.5—116° 2 g; b) 116—116.5°, Hauptfraktion 116.2—116.3°, 15.2 g; c) 116.5—117.5° 4 g; Rest: 2.1 g. a) und c) zusammen, bei 772 mm Druck über Natrium destilliert, beginnen bei 243° zu sieden, hauptsächlich bei 243.5—244°, schließlich bis 244.5°, auch der letzte Tropfen nicht über 245°.

Der Destillationsrückstand dieser und der vorhergehenden Fraktionierung siedet bei 245—245.5°, zum Schluß nicht über 246°.

Danach enthält die Hauptfraktion b) wohl kaum noch eine Spur von  $\beta$ -Isosafrol. Sie ging bei 760 mm Druck, über Natrium destilliert, zwischen 242° und 243°, hauptsächlich von 242.2—242.5° über und zeigte das spezifische Gewicht;

$$D_{18.5} = 1.1073; n_D^{15} = 1.56535; n_D^{18.5} = 1.56344.$$

Sie stellte das reinste, bisher isolierte  $\alpha$ -Isosafrol dar.

Die genaue Fraktionierung der übrigen, aus Fraktion A erhaltenen Fraktionen zeigte, daß in allen noch ein Gemenge der drei Körper vorlag und bestätigte aufs neue, daß es außerordentlich schwierig ist, sie trotz der bedeutenden Siedepunktsdifferenzen durch Fraktionieren allein vollständig zu trennen.

#### 451. Eugen Khotinsky: Über die $\alpha$ -Silico-naphthoesäure.

(Eingegangen am 28. Juli 1909.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. B. Seregenkoff unsere Versuche über die Darstellung der aromatischen Siliconsäuren mittels Einwirkung des Orthokieselsäure-äthylesters auf die entsprechenden magnesiumorganischen Verbindungen veröffentlicht<sup>1)</sup>.

Nach kurzer Zeit hat Wilhelm Melzer<sup>2)</sup> seine von der unserigen unabhängige Arbeit bekannt gegeben, in welcher er die von uns beschriebene  $\alpha$ -Siliconaphthoesäure und den  $\alpha$ -Siliconaphthoesäure-orthoäthylester auf anderem Wege dargestellt hat, nämlich durch Zersetzen des  $\alpha$ -Naphthylsiliciumchlorids mit Wasser bezw. Alkohol. Der genannte Autor hat bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß seine  $\alpha$ -Siliconaphthoesäure bei 125—130° schmilzt, während in unserer Abhandlung der Schmelzpunkt zu 239° angegeben wurde!

Diese Bemerkung hat mich veranlaßt, die früheren, zum Teil von meinem Mitarbeiter ausgeführten Versuche zu wiederholen, weil ich unglücklicherweise keine  $\alpha$ -Siliconaphthoesäure mehr besaß, um ihren Schmelzpunkt kontrollieren zu können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2946 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 3390 [1908].

Zu diesem Zweck habe ich anfangs den  $\alpha$ -Siliconaphthoe-orthoäthylester nach der früher gegebenen Vorschrift dargestellt, wobei ich beobachtete, daß diese Substanz keinen konstanten Siedepunkt hat und im Laufe mehrerer Grade unter geringer Zersetzung überdestilliert. Ich habe nun das rohe Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck fraktioniert und nach zweimaligem Fraktionieren eine bei 174—177° unter 15—18 mm siedende Flüssigkeit erhalten, während der von W. Melzer erhaltene  $\alpha$ -Siliconaphthoesäure-orthoäthylester bei 220—230° (18 mm) siedet.

Der so erhaltene Orthoester gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3289 g Sbst.: 0.7948 g CO<sub>2</sub>, 0.2147 g H<sub>2</sub>O. — 0.1724 g Sbst.: 0.0355 g SiO<sub>2</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 66.11, H 7.57, Si 9.78.

Gef. » 65.91, » 7.25, » 9.68.

Der reine Orthoester geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (744 mm) zwischen 308—320° unter partieller Zersetzung über. Der in unserer ersten Abhandlung gegebene Sdp. 293—295° ist also zu berichtigen.

Die durch Verseifen dieses Orthoesters mittels Jodwasserstoffsäure erhaltene  $\alpha$ -Siliconaphthoesäure wurde zur Reinigung aus ihrer Benzollösung mit Ligroin wiederholt ausgefällt. Es ist hier zu bemerken, daß aus der ätherischen Lösung die  $\alpha$ -Siliconaphthoesäure durch Ligroinzusatz als eine klebrige Masse ausgefällt wird, während man sie aus ihrer Benzollösung als festen Niederschlag erhält. Die so gereinigte Säure erweicht bei 133° und schmilzt zu einer zähen Masse bei 138°. Die frühere, um 100° höhere Angabe (239°) muß also durch einen Schreibfehler verursacht gewesen sein. Der gefundene Schmelzpunkt liegt sehr nahe dem von W. Melzer beobachteten, so daß unzweifelhaft beide Substanzen identisch sind.

0.1364 g Sbst.: 0.3175 g CO<sub>2</sub>, 0.0521 g H<sub>2</sub>O. — 0.1134 g Sbst.: 0.0359 g SiO<sub>2</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.SiOOH. Ber. C 63.69, H 4.25, Si 15.07.

Gef. » 63.48, » 4.24, » 14.88.

Gen f, Universitätslaboratorium.