

49. Josef Tischer: Über die α -Naphthyl-carbamidsäure-ester einiger hochmolekularer aliphatischer Alkohole und deren Spaltung durch methylalkoholische Kalilauge.

[Aus d. Institut für Allgem. u. Analyt. Chemie d. Landwirtschaftl. Hochschule Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 4. Januar 1939.)

Bei einem Versuch, aus dem α -Naphthyl-urethan eines natürlich vorkommenden hochmolekularen Alkohols durch Spaltung mit methylalkoholischer Kalilauge den Alkohol wieder freizulegen, wurde eine Umesterung beobachtet, die die Veranlassung zu den im folgenden mitgeteilten Untersuchungen bot. Der Grund dafür, daß über die Spaltung von α -Naphthyl-carbamidsäure-estern mit alkoholischer Kalilauge bisher noch nichts näheres bekannt wurde, ist wohl darin zu suchen, daß man von den Urethanen in der Regel zu den zugehörigen Aminen zu gelangen strebt, was bekanntlich durch Erhitzen mit konz. Säuren oder mit gelöchtem Kalk erreicht wird. Die α -Naphthyl-carbamidsäure-ester lassen sich aber auch recht gut zur Abtrennung hochmolekularer aliphatischer Alkohole aus Substanzgemischen verwenden. Die gut krystallisierenden Urethane kann man leicht reinigen und aus ihnen durch „Verseifung“ die Alkohole in reiner Form wieder gewinnen. Besonders wenn es sich um die Isolierung kleiner Mengen solcher Alkohole handelt, ist die Erhöhung der Substanzmenge bei der Urethanbildung und die Wiedergewinnbarkeit des reinen Alkohols durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge sehr vorteilhaft.

Das Ergebnis der an 5 verschiedenen α -Naphthyl-carbamidsäure-estern hochmolekularer aliphatischer Alkohole geprüften Spaltung durch methylalkoholische Kalilauge läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: Bei einer Kochdauer von 60–80 Min. konnten bei den Urethanen der hochmolekularen primären Alkohole mit gerader Zahl der C-Atome als Spaltprodukte der entsprechende Alkohol und α -Naphthylamin, außerdem eine kleine Menge α -Dinaphthyl-harnstoff festgestellt werden. Hingegen ergab die unter genau den gleichen Bedingungen ausgeführte Spaltung der Urethane hochmolekularer primärer Alkohole mit ungerader Zahl der C-Atome außer den genannten Reaktionsprodukten stets noch eine beachtliche Menge α -Naphthyl-carbamidsäure-methylester.

Die Reaktion wurde untersucht bei den α -Naphthyl-carbamidsäure-estern des *n*-Pentadecanols, Cetylalkohols, *n*-Heptadecanols, „Myricylalkohols“ und Tridecanols-(7).

Die α -Naphthyl-urethane des Pentadecanols, Heptadecanols und Tridecanols-(7), das als Vertreter der sekundären Alkohole herangezogen wurde, lieferten nach 60–80 Min. Einwirkungsdauer von starker methylalkoholischer Kalilauge in der Hitze stets auch den Methylester der α -Naphthyl-carbamidsäure, der aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden konnte, hingegen war in dem aus den Urethanen des Cetylalkohols und des „Myricylalkohols“ nach gleicher Einwirkungsdauer erhaltenen Reaktionsgemisch auffallenderweise keine Spur dieses Esters mehr vorhanden. Wurde jedoch die methylalkoholische Kalilauge nur wenige Min. einwirken gelassen, konnte bei der Spaltung auch dieser beiden α -Naphthyl-carbamidsäure-ester die Umesterung eindeutig beobachtet werden. Diese fand demnach in allen untersuchten Fällen

statt. Die bei der Reaktion stets beobachtete Bildung einer kleinen Menge von α -Dinaphthyl-harnstoff dürfte auf den geringen Wassergehalt des zugesetzten festen Ätzkalis zurückzuführen sein.

Die durch die Einwirkung heißer methylalkoholischer Kalilauge aus den Urethanen zurückerhaltenen hochmolekularen Alkohole lassen sich von den übrigen Spaltprodukten leicht in folgender Weise trennen. Durch starkes Verdünnen mit Wasser, Sättigen der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Natriumchlorid und Ausschütteln mit Benzin kann man zunächst den α -Dinaphthyl-harnstoff und wahrscheinlich auch noch andere, nicht näher untersuchte Spaltungsprodukte abtrennen. Durch Ausschütteln der Benzinlösung mit verd. Schwefelsäure läßt sich daraus das α -Naphthylamin restlos beseitigen. Wäscht man die Benzinlösung dann säurefrei, trocknet sie mit Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab, so verbleibt ein Gemisch von α -Naphthyl-carbamidsäure-methylester und dem hochmolekularen Alkohol, das sich mit kaltem Benzin leicht trennen läßt. U. U. mit in Lösung gegangene Spuren des Urethans des Methanols fallen aus der stark verdünnten Lösung nach mehrstündigem Stehenlassen im Kühlschrank vollständig aus. In der Lösung verbleiben neben dem hochmolekularen Alkohol meist noch kleine Mengen stickstoffhaltiger Spaltprodukte von sehr niedrigem Schmelzpunkt. Durch Umkrystallisieren des Alkohols aus Benzin können diese Beimengungen leicht entfernt werden.

Daß die Darstellung der α -Naphthyl-urethane sekundärer Alkohole schwieriger und mit schlechterer Ausbeute verläuft als die der primären Alkohole, ist bekannt. Aber auch der Spaltung durch alkoholische Lauge scheinen diese Urethane sekundärer Alkohole großen Widerstand entgegenzusetzen. Zumindest verlief die Spaltung des untersuchten α -Naphthyl-carbamidsäure-di-*n*-hexyl-carbinol-esters außerordentlich schwierig. Nach 80 Min. Einwirkungsdauer wurden durch nahezu gesättigte methylalkoholische Kalilauge nur etwa 44% des Urethans aufgespalten, während der Rest unverändert zurückgewonnen wurde.

Auf Grund dieser Ergebnisse könnten die bei der Spaltung des α -Naphthyl-urethans eines hochmolekularen Alkohols mit methylalkoholischer Kalilauge auftretenden Reaktionsprodukte einen Hinweis auf die Natur dieses Alkohols geben: Enthalten die Spaltprodukte den Methylester der α -Naphthyl-carbamidsäure: Alkohol mit ungerader Zahl der C-Atome, enthalten sie keinen α -Naphthyl-carbamidsäure-methylester: Alkohol mit gerader Zahl der C-Atome, ist das Urethan größtenteils unverseifbar: sekundärer Alkohol.

Einige der zu der vorliegenden Untersuchung herangezogenen α -Naphthyl-carbamidsäure-ester sind bisher noch nicht beschrieben worden. Sie sollen im folgenden kurz charakterisiert werden.

α -Naphthyl-carbamidsäure-pentadecylester bildet sich sehr leicht bei kurzem Erwärmen äquivalenter Mengen *n*-Pentadecanol und α -Naphthyl-isocyanat. Er krystallisiert aus Benzin vom Siedebereich 50—70° in weißen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 84.5—85° (korr.) schmelzen.

α -Naphthyl-carbamidsäure-heptadecylester entsteht in analoger Weise und bildet gleichfalls farblose Nadeln mit dem Schmp. 88.5° (korr.).

α -Naphthyl-carbamidsäure-ester des als „Myricylalkohol“ bezeichneten Gemisches hochmolekularer Alkohole mit gerader C-Atomzahl. Daß es sich beim „Myricylalkohol“ des Bienenwachses um ein Gemisch

geradzahliger primärer Alkohole (C_{24} bis C_{34}) handelt, haben Chibnall und Mitarbeiter¹⁾ erkannt. Demgemäß zeigte das aus „Myricylalkohol“ gleicher Herkunft beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge α -Naphthylisocyanat in Chloroform erhaltene Estergemisch nach jedesmaligem Umkrystallisieren steigende Schmelzpunkte: von 80—94.5° und noch höher. Das Umkrystallisieren wurde jedoch nicht bis zur Konstanz des Schmp. fortgesetzt, da es sich lediglich um die Feststellung handelte, ob das Verhalten dieser Urethane dem von Urethanen hochmolekularer Alkohole mit gerader Zahl der C-Atome entspricht.

α -Naphthyl-carbaminsäure-di-*n*-hexyl-carbinolester bildet sich als das Urethan eines sekundären Alkohols viel schwieriger und mit weit geringerer Ausbeute als die vorgenannten. Der Ester krystallisiert aus Benzin (30—50°) in sehr feinen verfilzten Nadeln, die bei 50—51° schmelzen.

Beschreibung der Versuche.

α -Naphthyl-carbaminsäure-pentadecylester: Das erforderliche *n*-Pentadecanol wurde in der von Jeffreys²⁾ beschriebenen Weise aus reiner Palmitinsäure über das Säurechlorid, Säureamid, den Methyl ester der *n*-Pentadecyl-carbaminsäure und das Pentadecylamin hergestellt. Schließlich wurde der Alkohol noch durch Destillation im Vak. und anschließendes Umkrystallisieren aus Benzin (30—50°) gereinigt. Schmp. 45—46° (korr.).

Zur Darstellung des α -Naphthyl-urethans wurden 3.2 g des im Vakuum-exsiccator über Phosphorpentoxyd sorgfältig getrockneten *n*-Pentadecanols mit der berechneten Menge (2.3 g) α -Naphthyl-isocyanat p. a. einige Min. unter Umschwenken in einem Erlenmeyerkölbchen mit aufgesetzter Glasbirne auf freier Flamme mäßig erwärmt. Das nach dem Erkalten erstarrte Reaktionsprodukt schmolz bei 84°. Beim Erwärmen mit Benzin (Sdp. 30—50°) löste sich das Urethan vollständig. Die durch beigemengte Spuren von α -Dinaphthyl-harnstoff schwach getrübe Lösung wurde wiederholt durch ein Faltenfilter gegossen und schließlich eingengt. Im Kühlschrank schied sich weiße Nadeln aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 50—70°) bei 85° (korr.) konstant schmolzen.

3.769 mg Sbst.: 10.856 mg CO₂, 3.304 mg H₂O. -- 3.987 mg Sbst.: 0.123 ccm N₂ (20°, 756 mm).

C₂₆H₃₉O₂N. Ber. C 78.53, H 9.89, N 3.53. Gef. C 78.55, H 9.81, N 3.53.

Für die Spaltung wurden 1.2 g des Urethans in heißem Methanol gelöst und die Lösung mit überschüss. Ätzkali (etwa 5 g) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß 80 Min. im Sieden erhalten, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit Wasser stark verdünnt. Die Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt und 4-mal mit Benzin (Sdp. 30—50°) ausgeschüttelt. Unter der Benzinschicht sammelten sich etwa 40 mg α -Dinaphthyl-harnstoff, die aus Essigsäure-amylester umkrystallisiert wurden. Schmp. 295° bis 296°; eine Misch.-Schmp.-Bestimmung zeigte keine Depression.

2.404 mg Sbst.: 0.187 ccm N₂ (19°, 759 mm).

C₂₁H₁₆ON₂. Ber. N 8.98. Gef. N 9.08.

¹⁾ A. Ch. Chibnall, St. H. Piper, A. Pollard, E. F. Williams u. P. N. Sahai, Biochem. Journ. **28**, 2189 [1934].

²⁾ B. **30**, 898 [1897]; Amer. Chem. Journ. **22**, 14 [1899].

Die vereinigten Benzinlösungen wurden einige Male mit 2-n. Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis in der schwefelsauren Lösung mit Kaliumbichromat oder mit Ferrichlorid kein α -Naphthylamin mehr nachgewiesen werden konnte. Dann wurde die Benzinphase säurefrei gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bei vermindertem Druck verblieb ein weißer fester Rückstand, der mit gekühltem Benzin (Sdp. 30—50°) ausgelaugt wurde. Dabei ging das bei der Verseifung entstandene Pentadecanol in Lösung, während der größte Teil des durch Umesterung entstandenen α -Naphthyl-carbaminsäure-methylesters ungelöst blieb. Schmp. des Rohproduktes: 120—121°. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 90—100°) Schmp. (konstant) 123° (korr.). Misch-Schmp. mit einer aus Methanol und α -Naphthyl-isocyanat hergestellten Vergleichssubstanz: 123°. Der von Bickel und French³⁾ angegebene Schmp. von 124° konnte trotz wiederholten Umkrystallisierens nicht erreicht werden. Ausb. etwa 0.45 g.

2.951 mg Sbst.: 7.741 mg CO₂, 1.477 mg H₂O. — 4.395 mg Sbst.: 0.265 ccm N₂ (19°, 756 mm).

C₁₂H₁₁O₂N. Ber. C 71.61, H 5.51, N 6.97. Gef. C 71.54, H 5.60, N 7.01.

Die Benzinlösung des Pentadecanols wurde zwecks Ausscheidung der letzten Spuren des α -Naphthyl-carbaminsäure-methylesters über Nacht im Kühlschranks aufbewahrt, filtriert und eingengt. Daraus krystallisierte das Pentadecanol in langen, glänzenden Nadeln, die trotz Abwesenheit der Urethane des Methanols und des Pentadecanols noch 0.73% Stickstoff enthielten. Das Pentadecanol wurde daher noch 2-mal aus Benzin (Sdp. 25—30°) umkrystallisiert. Die nun völlig stickstofffreie Substanz schmolz bei 45—46° (korr.). Misch-Schmp. 45—46°.

2.791 mg Sbst.: 8.063 mg CO₂, 3.567 mg H₂O.

C₁₅H₃₂O. Ber. C 78.86, H 14.13. Gef. C 78.79, H 14.30.

Die schwefelsaure Lösung des α -Naphthylamins wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde alkalifrei gewaschen und mit entw. Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben etwa 0.26 g α -Naphthylamin. Schmp. u. Misch-Schmp. nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 30—50°) 50°. Geruch unangenehm, fäkalartig.

3.576 mg Sbst.: 0.301 ccm N₂ (19°, 759 mm).

C₁₀H₉N. Ber. N 9.79. Gef. N 9.83.

α -Naphthyl-carbaminsäure-cetylesther: 3 g eines käuflichen Cetylalkohols wurden mit 2.1 g α -Naphthyl-isocyanat in gleicher Weise, wie oben für Pentadecanol beschrieben, verestert. Das Urethan schmolz nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 82—83° (korr.). Neuberg und Kansky⁴⁾ geben den Schmp. zu 80—81° an.

4.260 mg Sbst.: 0.126 ccm N₂ (22°, 754 mm).

C₂₇H₄₁O₂N. Ber. N 3.41. Gef. N 3.41.

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 747 [1926].

⁴⁾ Biochem. Ztschr. 20, 449 [1909].

Die Spaltung des Urethans wurde wie beim Pentadecylester der α -Naphthylcarbamidsäure ausgeführt. 1.5 g Substanz wurden mit überschüss. methylalkohol. Kalilauge 60 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Unter den Spaltprodukten, die in gleicher Weise isoliert wurden, war hier jedoch keine Spur des α -Naphthyl-carbamidsäure-methylesters feststellbar, sondern nur α -Naphthylamin, Cetylalkohol und sehr wenig α -Dinaphthyl-harnstoff. Der aus der eingeeengten Benzinlösung auskrystallisierte Cetylalkohol enthielt noch 0.1% Stickstoff.

Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Äthylalkohol war der Cetylalkohol rein und schmolz bei 51°.

2.977 mg Sbst.: 8.640 mg CO₂, 3.800 mg H₂O.

C₁₆H₃₄O. Ber. C 79.25, H 14.14. Gef. C 79.15, H 14.28.

Das α -Naphthylamin wurde aus Benzin (30—50°) umkrystallisiert, wies den bekannten, charakteristischen Geruch auf und schmolz bei 50°. Misch-Schmp. 50°.

3.980 mg Sbst.: 0.332 ccm N₂ (18°, 759 mm).

C₁₀H₉N. Ber. N 9.79. Gef. N 9.77.

Bei einem zweiten Verseifungsversuch mit 2.1 g Urethan wurde die im Überschuß zugesetzte methylalkohol. Kalilauge nur etwa 5 Min. in der Siedehitze einwirken gelassen. In diesem Falle war unter den Reaktionsprodukten überhaupt kein α -Naphthylamin auffindbar, dagegen konnten 0.4 g α -Naphthyl-carbamidsäure-methylester nachgewiesen werden. Schmp. des 2-mal aus Benzin (90—100°) umkrystallisierten Esters: 123°. Misch-Schmp. 123°.

3.079 mg Sbst.: 0.185 ccm N₂ (18°, 756 mm).

C₁₂H₁₁O₂N. Ber. N 6.97. Gef. N 7.01.

Von unverändertem α -Naphthyl-carbamidsäure-cetylestere konnte nur noch ein kleiner Teil bei der Aufarbeitung der Spaltprodukte in der Benzinlösung des Cetylalkohols nachgewiesen werden, seine Hauptmenge fiel trotz der kurzen Verseifungsdauer der Spaltung anheim.

α -Naphthyl-carbamidsäure-heptadecylester: Als Ausgangsprodukt diente *n*-Heptadecanol, das, entsprechend dem Pentadecanol, jedoch aus reiner Stearinsäure hergestellt und durch Vakuumdestillation sowie Umkrystallisieren aus Benzin (30—50°) gereinigt wurde. Schmp. 54°. Zur Urethanbildung wurden 3 g dieses Alkohols mit 2 g α -Naphthyl-isocyanat erwärmt. Das Rohprodukt schmolz bei 77°. Es wurde in viel Benzin vom Siedebereich 50—70° gelöst und der in geringer Menge aufgetretene α -Dinaphthyl-harnstoff abfiltriert. Aus der eingeeengten Lösung krystallisierte das Urethan in weißen, glänzenden Nadeln, die nach 5-maligem Umkrystallisieren konstant bei 88.5° schmolzen.

3.009 mg Sbst.: 8.707 mg CO₂, 2.757 mg H₂O. — 4.603 mg Sbst.: 0.133 ccm N₂ (20°, 756 mm).

C₂₈H₄₃O₂N. Ber. C 79.00, H 10.19, N 3.29. Gef. C 78.92, H 10.25, N 3.30.

Zur Aufspaltung des Urethans mit methylalkohol. Kalilauge wurden 2.2 g Substanz 60 Min. unter Rückfluß im siedenden Wasserbad erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 0.26 g α -Naphthyl-carbamidsäure-

methylester isoliert. Schmp. und Misch-Schmp. nach 2-maligem Umkrystallisieren: 123°.

3.849 mg Sbst.: 0.227 ccm N₂ (18°, 756 mm).
C₁₂H₁₁O₂N. Ber. N 6.97. Gef. N 6.88.

An α -Naphthylamin wurden in fester Form 0.22 g erhalten. Schmp. und Misch-Schmp.: 50°.

3.900 mg Sbst.: 0.328 ccm N₂ (18°, 759 mm).
C₁₀H₉N. Ber. N 9.79. Gef. N 9.85.

Außerdem wurde auch hier wieder eine kleine Menge α -Dinaphthylharnstoff bei der Aufarbeitung der Spaltprodukte beobachtet, die bei 277° schmolz und nicht weiter gereinigt wurde.

Das Heptadecanol, das aus der eingeeengten Benzinlösung ausfiel, enthielt noch stickstoffhaltige Verunreinigungen.

7.275 mg Sbst.: 0.039 ccm N₂ (20°, 746 mm).
Gef. N 0.61 %.

Beim Umkrystallisieren verblieben die stickstoffhaltigen Stoffe in der Mutterlauge. Der 3-mal aus Benzin (30—50°) umkrystallisierte Heptadecylalkohol schmolz bei 54°.

3.660 mg Sbst.: 10.671 mg CO₂, 4.655 mg H₂O.
C₁₇H₃₆O. Ber. C 79.60, H 14.16. Gef. C 79.51, H 14.23.

α -Naphthyl-carbaminsäure-ester der im „Myricylalkohol“ enthaltenen hochmolekularen Alkohole mit gerader Zahl der C-Atome: 3 g eines im Handel erhältlichen, aus Bienenwachs hergestellten „Myricylalkohols“ wurden in Chloroform gelöst und mit 1.2 g α -Naphthylisocyanat 60 Min. unter Rückfluß im Wasserbad erhitzt. Der dabei entstandene α -Dinaphthylharnstoff wurde abfiltriert. Schmp. des Rohprodukts: 272°. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft und der Rückstand nach Entfärbung mit Tierkohle aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Die weiteren Umkrystallisationen wurden aus einem Gemisch etwa gleicher Teile Benzin (Sdp. 70—80°) und Äthylalkohol vorgenommen. Mit fortschreitender Reinigung stieg der Schmp. dauernd an: 77—78°, 79—81°, 84—85°, 88°, 90—91°, 92.5°, 93.5°, 94.5°, wie es dem Verhalten eines Gemisches mehrerer Urethane entspricht. Auch der „Myricylalkohol“ selbst lieferte beim wiederholten Umkrystallisieren ständig ansteigende Schmelzpunkte: 74°, 80°, 82°, 85°. Die Stickstoffbestimmung des Urethangemisches vom Schmp. 94.5° ergab:

2.428 mg Sbst.: 0.048 ccm N₂ (18°, 759 mm).
C₄₁H₆₉O₂N. Ber. N 2.31. Gef. N 2.32.

0.75 g des Urethangemisches wurden 80 Min. mit methylalkohol. Kalilauge im siedenden Wasserbad erhitzt. Bei der anschließenden Trennung der entstandenen Produkte konnte auch hier, wie beim Cetylalkoholversuch keine Spur von α -Naphthyl-carbaminsäure-methylester gefunden werden, sondern nur α -Naphthylamin (Schmp. und Misch-Schmp.: 50°), etwas α -Dinaphthylharnstoff und das Gemisch hochmolekularer Alkohole. Dieses schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin (30—50°) bei 83°, war rein weiß und enthielt noch 0.13 % Stickstoff.

Wurde das Urethangemisch mit der alkoholischen Lauge jedoch nur 5 Min. erhitzt, entstand auch hier α -Naphthyl-carbaminsäure-methylester neben wenig α -Dinaphthyl-harnstoff. α -Naphthylamin war nur in Spuren mittels der Bichromatreaktion nachweisbar. Eine Mikrostickstoffbestimmung des bei der Umesterung entstandenen und bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisierten α -Naphthyl-carbaminsäure-methylesters ergab folgenden Wert:

4.208 mg Sbst.: 0.252 ccm N_2 (22°, 754 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N$. Ber. N 6.97. Gef. N 6.88.

Um den Verlauf der Urethanspaltung auch an einem Vertreter hochmolekularer Alkohole mit verzweigter Kohlenstoffkette zu studieren, wurde der α -Naphthyl-carbaminsäure-di-*n*-hexyl-carbinolester dargestellt. Das Ausgangsmaterial, Tridecanol-(7) wurde nach Kipping⁵⁾ aus *n*-Heptylsäure über das Di-*n*-hexylketon gewonnen und durch Destillation im Vak. sowie durch Umkrystallisieren aus Benzin vom Siedebereich 30—50° gereinigt. Schmp. 41—42°.

1.5 g Tridecanol-(7) wurden mit 1.27 g α -Naphthyl-isocyanat etwa 1 Stde. im Wasserbad erhitzt. Nach 48-stdg. Stehenlassen wurde das im Kühlschrank erstarrte Reaktionsprodukt in Benzin (50—70°) gelöst, die Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen, mit entw. Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren das Lösungsmittel abdestilliert. Der in geringerer Ausbeute erhaltene Carbaminsäure-ester wurde 3-mal aus Benzin (40—50°) und weitere 3-mal aus Methanol umkrystallisiert. Der in sehr dünnen, verfilzten weißen Nadeln krystallisierende Ester schmolz konstant bei 51°.

3.125 mg Sbst.: 8.915 mg CO_2 , 2.683 mg H_2O . — 3.702 mg Sbst.: 0.119 ccm N_2 (15°, 754 mm).

$C_{24}H_{32}O_2N$. Ber. C 77.99, H 9.55, N 3.79. Gef. C 77.80, H 9.61, N 3.78.

1.6 g des Additionsproduktes wurden mit überschüssiger methylalkohol. Kalilauge (etwa 10 g Ätzkali) während 80 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Auch hier konnte wieder eine Umesterung zu α -Naphthyl-carbaminsäure-methylester nachgewiesen werden (0.12 g). Schmp. und Misch-Schmp. nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Benzin der Fraktion 80—90°: 123°. Vom α -Naphthylamin wurden 0.05 g isoliert. Schmp. und Misch-Schmp.: 50°. An α -Dinaphthyl-harnstoff waren etwa 35 mg entstanden.

Die verdünnte Benzinlösung wurde auch hier wieder zwecks Ausscheidung der letzten Reste von α -Naphthyl-carbaminsäure-methylester 12 Stdn. im Kühlschrank aufbewahrt und von der geringfügigen Ausscheidung durch Filtration getrennt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert und der Destillationsrückstand aus verd. Alkohol fraktioniert krystallisiert. Dabei wurden insgesamt 0.93 g α -Naphthyl-carbaminsäure-di-*n*-hexyl-carbinolester zurückerhalten. Das bei der Verseifung gebildete Tridecanol-(7) verblieb in der Mutterlauge.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. **57**, 536 [1890].