

Um die Eigenschaften des eben erwähnten Urethans kennen zu lernen, bereiteten wir dasselbe aus Benzolazo- β -naphtylamin und Chlorkohlensäureester; dabei zeigte es sich, dass Benzolazo- β -naphtylamin im Gegensatz zum *o*-Aminoazotoluol nur sehr träge mit dem Chlorid reagirt. In der Kälte entstanden — auch bei Gegenwart von Pyridin — nur Spuren Urethan, erst nach etwa halbstündigem Sieden in Benzollösung war die Umsetzung eine vollständige. Beim Abdestilliren des Benzols hinterblieb eine zähe, rothe Masse, die beim Erkalten bald fest wurde und sich als das gesuchte

Aethylurethan des Benzolazo- β -naphtylamins,



erwies. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, flachen Nadelchen von lebhaft orangerother Farbe. Die rothgelben Lösungen gleichen in der Farbe fast ganz denen des Benzolazo- β -naphtylamins, jedoch ist das Urethan durch den Mangel an Basicität leicht von letzterem zu unterscheiden; während seine Lösungen durch Salzsäure nicht verändert werden, färben sich diejenigen der Aminoazoverbindung, event. unter Ausscheidung des Chlorhydrats, dunkelroth. Der neue Körper löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Aether, auch Gasolin, sehr leicht in Benzol; er erweicht gegen 108° und schmilzt bei 110° .

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 13.16. Gef. N 13.23.

Wird die kaltgesättigte, alkoholische Lösung vorstehenden Urethans mit alkoholischem Kali in der Kälte versetzt, so schlägt die rothgelbe Farbe der Lösung in Braungelb um, und in wenigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelben Brei von mikroskopischen, verfilzten Nadelchen. Das Product zeigte in allen Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit dem oben beschriebenen Naphtophenylketotriazin.

448. N. Kursanoff: Ueber die Einwirkung von Zinkmethyl und Zinkäthyl auf Chlorhexanaphten.

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Moskau, Abtheilung des Herrn Prof. W. Markownikoff.]

(Eingegangen am 31. October.)

Im Laboratorium des Hrn. Prof. W. Markownikoff ist schon früher auf dem Gebiete der Naphten-Synthesen gearbeitet worden¹⁾. Auf seinen Rath stellte ich auf's Neue Untersuchungen in dieser Richtung an, über deren Resultate ich bereits im Journ. der russ. phys.-chem. Ges.²⁾ einige kurze Mittheilungen gemacht habe.

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 20, 117 (II).

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 31, 534.

In Anbetracht der in letzter Zeit erschienenen einschlägigen Arbeiten halte ich es jetzt für nothwendig, die von mir erhaltenen Resultate auch zur Kenntniss eines grösseren Leserkreises zu bringen.

Das Material, welches als Ausgangspunkt für meine Arbeit diente, war Hexanaphten (Cyclohexan), C_6H_{12} , ausgeschieden aus kaukasischer Naphta und nach der von Markownikoff angegebenen Methode gereinigt¹⁾.

Nach dem Zugiessen von Chlorhexanaphten, $C_6H_{11}Cl$, zu Zinkmethyl (käuflichem) verläuft die Reaction bei schwachem Erwärmen mehr oder weniger bis zu Ende. Das Rohproduct der Reaction enthält, wie die Probe mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung zeigte, in unbedeutender Quantität ungesättigte Verbindungen; Naphtylen, C_6H_{10} , jedoch bildet sich dabei nicht. Das Rohproduct beginnt bei 95° zu destilliren²⁾. Eins der Hauptproducte der Reaction ist Methylnaphten (Methylcyclohexan), $C_6H_{11}.CH_3$, dessen dabei erhaltene Quantität 25 pCt. der von der Theorie verlangten ausmacht.

Der Kohlenwasserstoff wurde mittelst nitrirender Mischung und alkalischer Kaliumpermanganatlösung gereinigt und dann 5 Stunden lang mit metallischem Natrium gekocht. So dargestellt, siedet er bei $101-102^\circ$ unter 752 mm Druck. Sein spec. Gewicht ist $D_0^{20} = 0.7804$, $D_0^{20} = 0.7641$.

0.1330 g Sbst.: 0.4170 g CO_2 , 0.1739 g H_2O .

C_7H_{14} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.51, » 14.49.

Bei Einwirkung von trockenem Brom in Gegenwart von $AlBr_3$ ging das Methylnaphten vollständig über in Pentabromtoluol, $C_6Br_5.CH_3$, das durch Krystallisation aus heissem Benzol in Form von Nadeln mit dem Schmp. $282-283^\circ$ erhalten wurde.

Neben Methylnaphten wurden Fractionen mit höherem und niederem Siedepunkt als dieses erhalten; doch gelang es nicht, Stoffe mit constantem Siedepunkt auszuscheiden. Das bei dieser Reaction in bedeutender Menge sich ausscheidende Gas, wahrscheinlich Methan, CH_4 , enthält, wie seine Bearbeitung mit Brom bewies, keine ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Versuche zur Darstellung von Aethylnaphten (Aethylcyclohexan), $C_2H_5.C_6H_{11}$, wurden sowohl mit Chlor-, als auch mit Jod-Naphten unternommen, wobei es sich erwies, dass die Reaction in beiden Fällen fast gleichartig verläuft.

Bei Einwirkung von Chlornaphten auf Zinkäthyl (käufliches) betrug die erhaltene Quantität Aethylnaphten 30 pCt., der von der Theorie geforderten. Die Reaction verlief unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Darstellung von Methylnaphten. Gereinigt siedet der

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 154.

²⁾ Naphthylen siedet bei $82-84^\circ$.

Kohlenwasserstoff unter 755 mm Druck bei 132–133°. Sein spec. Gewicht ist: $D_0^0 = 0.7913$, $D_0^{20} = 0.7772$.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer: Gewicht der Substanz = 0.028 g.
— Volumen der verdrängten Luft = 5.9 ccm. — Barometerstand = 758 mm.
— Wassertemperatur = 17°.

C_8H_{16} . Ber. 3.88. Gef. auf Luft bezogene Dichte: 4.04.

0.1632 g Sbst.: 0.5114 g CO_2 , 0.2115 g H_2O .

0.1500 g Sbst.: 0.4708 g CO_2 , 0.1941 g H_2O .

C_8H_{16} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.46. 85.60, » 14.40, 14.38.

Ausser Aethylnaphten bilden sich bei der Einwirkung von Chlorhexanaphten auf Zinkäthyl immer in bedeutender Menge Naphtylen, C_8H_{10} (15 g aus 40 g Rohproduct), Aethylen, welches als Bromid mit dem Siedepunkt 131–132° erhalten wurde, und dem Anscheine nach Aethan. Ausserdem wurden dabei Grenzkohlenwasserstoffe erhalten, aus welchen es gelang, einen Kohlenwasserstoff auszuschcheiden, der bei 242–243° siedete (B. = 755 mm) und bei der Abkühlung krystallisirte.

Um dieselbe Reaction an reineren, d. h. keine Beimischung von Verbindungen der aliphatischen Reihe enthaltenden Substanzen zu prüfen, untersuche ich gegenwärtig die Wirkung der zinkorganischen Verbindungen auf die Haloïdproducte des Menthols.

449. W. Roser: Bemerkung über Narcotin.

(Eingegangen am 2. November.)

In einer Mittheilung der HHrn. Frankforter und Keller: »Narcotin und Narceïn« (Amer. chem. Journ. 1899, II, 61) wird mir die Angabe zugeschrieben, dass bei der Umsetzung von Chlorsilber mit Narcotinmethyljodid Dimethyltoluolazammoniumsilberjodid entstehe.

Nun bringen ja Umlagerungen manche Ueberraschung, aber wenn die genannten Herren sich die Constitutionsverhältnisse überlegen, werden sie zu der Ueberzeugung gelangen, dass solche Umwandlung von Narcotin in Dimethyltoluolazammonium mehr als unwahrscheinlich ist, und beim Nachlesen meiner Abhandlung (Ann. d. Chem. 247, 168) finden, dass von einer solchen Umwandlung nirgends die Rede ist.

Leider haben die Referate im Chem. Centralbl. (1899, II, 390) und im Journ. of chem. Soc. (1899, Abstr. of organ. Chem. 781) das falsche Citat der HHrn. Frankforter und Keller übernommen; dies ist mir Veranlassung zu vorstehender Bemerkung.