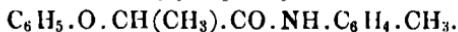
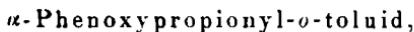


286. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LVI. Phenoxyfettsäure-Toluide und -Napthalide.

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

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

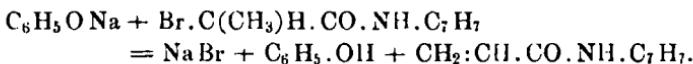


5 g Brompropionyltoluid und 2.4 g Natriumphenolat lieferten in siedendem Benzol nach Eintritt neutraler Reaction 94.5 pCt. Umsetzung. Aus der Benzollösung schieden sich nach einigen Tagen lange, weisse Nadeln aus, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 88—90° schmolzen.

0.124 g Sbst.: 6.11 ccm N (22.5°, 764 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.58.

Da Orthotolidin manchmal zu abnormen Reactionen Veranlassung giebt, wurde speciell geprüft, ob neben dem Verkettungskörper Spaltungsprodukte: Phenol und Acrylsäuretoluid auftreten.

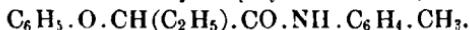
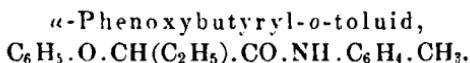


30 g Brompropionyltoluid und 14.383 g Natriumphenolat lieferten, nachdem die in Benzol gekochte Reactionsmasse mit 20 ccm Natronlauge (1 ccm = 0.08 g Natriumhydroxyd) ausgeschüttelt war, beim Ansäuern der alkalischen Schicht oder Extrahiren mit Aether: 0.66 g krystallisiertes Phenol.

Nachdem das Benzol abdestillirt und der Kolbeninhalt im Vacuum auf 130° erhitzt war, betrug seine Menge 26 g (ber. 31 g); es mussten also 5 g in die alkalisch-wässrige Ausschüttelung oder mit den Benzoldämpfen übergegangen sein. Die Rectification dieser 26 g ergab folgendes Bild:

b	Temp.	Gewicht	b	Temp.	Gewicht
29 mm	140—150°	2.03 g	26 mm	190—200°	2.05 g
29 "	150—160°	0.52 "	25 "	200—210°	3.85 "
27 "	160—170°	0.55 "	24 "	210—220°	4.90 "
27 "	170—180°	0.60 "	24 "	220—230°	8.23 "
26 "	180—190°	0.95 "	23 "	230—231°	0.99 "

Rückstand: 1.2 g, Verlust 0.23 g. Die erste Fraction enthielt 3.34 pCt. Brom, war aber noch durch das Ausgangsmaterial verunreinigt. Die Hauptmasse zeigte den Sdp. 226°, die Tabelle ergibt deutlich, dass nur ein Körper vorliegt.



2.26 g Natriumphenolat ergaben mit 5 g Brombutyryltoluid, nachdem neutrale Reaction in siedendem Benzol erreicht war, 80 pCt.

Umsetzung und das bei 101—102° schmelzende normale Verkettungsproduct, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierte.

0.1568 g Sbst.: 7.60 ccm N (220, 759 mm).

$C_17H_{19}O_2N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.46.

α -Phenoxyisobutyryl-*o*-toluid,
 $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Um den Verlauf der Verkettung genau aufzuklären wurden zwei Parallelversuche angestellt. Zunächst ergab sich, dass das Ausgangsmaterial, das α -Bromisobutyrylorthotoluid, im Gegensatz zum Anilid, im Vacuum nicht unzersetzt destillirt. Es spaltet sich Bromwasserstoff ab. Es ist aber nicht gelungen, durch längeres Erhitzen im Vacuum oder öfteres Umdestillieren ein bromfreies Product zu erhalten. Beim Erhitzen unter normalem Luftdruck ist zwar die Bromwasserstoffentwicklung reichlicher, der Rückstand aber zersetzt sich beim Versuch, ihn im Vacuum zu destilliren.

Bei den Verkettungsversuchen wurden je 18.12 g Natriumphenolat (100-prozentig) und 40 g Brom-*i*-butyryltoluid mit wasserfreiem Benzol bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht, was 11—12 Stdn. dauerte. a) 95.8, b) 96.0 pCt. Umsetzung; a) 2.29 g Phenol, b) 2.4 g Phenol (Fraction 170—185°); a) 35.5 g. Beim Versuch a) wurde das Benzol im Vacuum abgetrieben und der Rückstand (35.58 g, ber. 39.9 g) rectificirt, bei b) dagegen die Benzollösung fractionirt krystallisiert, worüber unten berichtet werden soll.

Die Destillation von a) sollte darüber Aufschluss geben, ob ein Vorlauf (Methacrylsäuretoluid) und event. α - bzw. β -isomere Phenoxykörper zu erwarten waren, oder ob die Verkettung zu einem einheitlichen Product geführt hatte.

I. Destillation											
	mm	Sdp.	g	mm	Sdp.	g	mm	Sdp.	g		
I.	43	—140	1.10	VI.	40	180—190	1.10	XI.	29	230—240	13.08
II.	43	140—150	0.20	VII.	39	190—200	1.15	XII.	29	240—250	0.45
III.	42	150—160	0.22	VIII.	37	200—210	0.95	Rückstand	—	—	—
IV.	42	160—170	0.24	IX.	36	210—220	3.55	Verlust	—	—	—
V.	42	170—180	0.88	X.	33	220—230	8.40				

Am längsten stand das Thermometer bei 234°.

Die Rectification der Fractionen IX, X und XI (24.2 g) gab nach zweimaliger Destillation innerhalb 5 Grade folgendes Schlussbild bei 17 mm.

	Sdp.	g		Sdp.	g		Sdp.	g
I.	-180	1.35	V.	195-200	0.9	IX.	215-217	6.01
II.	180-185	0.3	VI.	200-205	1.5	Rückstde.	-	1.2
III.	185-190	0.28	VII.	205-210	2.2	Verluste	-	1.28
IV.	190-195	0.6	VIII.	210-215	8.65			

Die Fractionen III-VI lieferten, nachdem die ausgeschiedenen Krystalle auf Thon abgesogen waren, nach zweimaligem Umkristallisiren aus Ligroin einen bei 91° schmelzenden Körper in sehr geringer Menge. Die Fraction VII lieferte ein Gemisch, das zunächst bei 56° schmolz. Die Hauptfractionen VIII und IX, die bis auf die letzte Mutterlauge aufgearbeitet werden konnten, ergaben einen krystallinischen Körper vom Schmp. 62°. Nach den unten mitzutheilenden Analysenergebnissen war kein Methacrylsäuretoluid entstanden, die beiden Körper vom Schmp. 91° bzw. 62° sind als isomere Phenoxyisobutyryl-*o*-toluide aufzufassen, und zwar ist Letzterer die normale α -Verbindung.

Die Aufarbeitung des Versuchs b ergab zunächst 19.6 g Krystalle, die mittels Ligroin in vier Fractionen zerlegt wurden. Die Schmelzpunkte schwankten zwischen 51-55°. Weiteres Umkristallisiren aus Alkohol führte auch hier zu dem α -Phenoxyproduct, Schmp. 62°. Die Mutterlauge der Krystalle wurde auch nach langem Stehen in der Kälte nur theilweise fest (Schmp. 59°); sie wurde schliesslich im Vacuum destillirt, wobei unter 12 mm Druck von 9.2 g

I.	-200°	0.4 g (bromhaltig)	III.	210-220°	4.05 g
II.	200-210°	0.6 »	IV.	220-230°	0.2 »

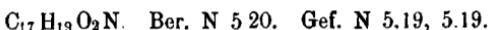
übergingen, während der Rückstand 1.15 g, der Verlust 2.2 g betrug.

Bei der Aufarbeitung durch Krystallisation aus Ligroin blieb in den beiden ersten Fractionen ein grösserer Theil, in der dritten ein kleiner Theil ungelöst und gab die Reactionen eines Bromhydrats. Aus Fraction I und II resultirte der oben erwähnte Körper vom Schmp. 91°, aus Fraction III und IV das α -Phenoxyderivat vom Schmp. 62°.

Zur Charakterisirung des Hauptproducts als α -Phenoxyisobutyryl-*o*-toluid wurde *o*-Toluidin (12.68 g), mit Benzol verdünnt, mit einer Benzollösung des Phenoxyisobutyrylchlorids (s. die vorige Mittheilung), die 11.77 g Chlorid entsprach, vermischt. Zur Mässigung der Reaction wurde anfangs gekühlt. Ueber Nacht hatten sich 8.1 g Toluidinchlorhydrat (ber. 8.5 g) abgeschieden. Nach dem Abdestilliren des Benzols aus dem Filtrat hinterblieben 16.0 g (ber. 15.95 g). Dieser Rückstand wurde beim Stehen in Eis fest und schmolz nach dem Umkristallisiren aus Ligroin bei 62°.

Das auf diesem oder dem obigen Weg gewonnene α -Phenoxyisobutyryl-*o*-toluid stellt farblose Nadeln dar, die bei 62° schmelzen und unter 17 mm bei 210—217° ohne Zersetzung destilliren, an der Luft geht bei 305° unter Zersetzung (Isonitrilgeruch) ein dunkelgelbes Öl über.

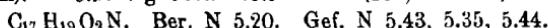
0.2114 g Sbst.: 9.8 ccm N (23°, 756 mm). — 0.3191 g Sbst.: 14.4 ccm N (25°, 774 mm).



Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünntem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Aether. In Ligroin ist er in der Wärme leichter löslich als in der Kälte.

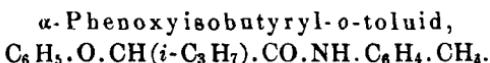
Der oben erwähnte Körper vom Schmp. 91° krystallisierte aus Ligroin in büschelförmig gruppirten Nadeln. Zu weiterer Untersuchung war seine Menge zu gering. Nach dem Stickstoffgehalt liegt wohl das β -Phenoxyisobutyryl-*o*-toluid vor.

0.2033 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 764 mm). — 0.1806 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 764 mm). — 0.2829 g Sbst.: 13.5 ccm N (25°, 776 mm).



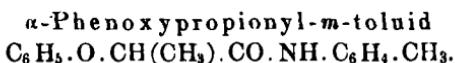
Dass diese Verbindung nicht durch Umlagerung des α -Körpers bei der Destillation entsteht, sondern schon bei der Verkettungsreaktion, geht daraus hervor, dass sie sich auch aus einem nicht destillirten, lange Zeit ölig gebliebenen Product ausschied, das bei einem Vorversuch erhalten und bei Seite gestellt worden war.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die Reaction zwischen Phenolnatrium und α -Bromisobutyryl-*o*-toluid insofern nicht normal verläuft, als der α -Phenoxykörper zu etwa 50 pCt. das β -Derivat nur in geringer Menge isolirt werden kann.



5 g Bromisovaleryl-*o*-toluid und 2.15 g Phenolnatrium lieferten, in Toluol bis zu neutraler Reaction gekocht, 86 pCt. Umsetzung. Das normale Verkettungsproduct stellt farblose lange Nadeln vom Schmp. 116—117° dar, die schwer löslich sind in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, sehr leicht löslich in diesen Solventien in der Hitze.

An den Versuchen über *o*-Toluidin hat Hr. stud. L. Konkowitsch mitgearbeitet.



10 g α -Brompropionyl-*m*-toluid wurden mit 4.8 g Natriumphenolat und 100 ccm Toluol am Kühler gekocht. Nach 10 Stunden trat neutrale Reaction ein. Umsetzung 88 pCt. Das Verkettungsproduct wurde

nach dem Abdestilliren des Toluols mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben schöne feste Krystalle, die sich am verdünnten Alkohol als wohl ausgebildete, dicke, regulär-sechsseitige Tafeln repräsentirten. Auch Zwillingskrystalle traten auf. Schmp. 86,5°; Sdp. 220° bei 15 mm. Schwer löslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

0.1807 g Sbst.: 8.7 ccm N (23°, 770 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.50.

α-Phenoxybutyryl-m-toluid

$C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

5 g *α*-Brombutyryl-m-toluid und 2.26 g Natriumphenolat reagirten, nachdem sie 15 Stunden mit 50 ccm Toluol gekocht worden waren, neutral. Umsetzung 90.3 pCt. Das Toluolfiltrat hinterliess 4.9 g schwach nach Isonitril riechendes Verkettungsproduct (ber. 5.25 g), das aus Aether krystallisierte. Durch Ligroin wurde die anhaftende Schmiere weggewaschen, der Rückstand aus Alkohol krystallisiert: farblose, prismatische, concentrisch-verwachsene Nadeln, Schmp. 92.5°. Löslichkeit ähnlich wie beim Vorigen.

0.1312 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.56.

α-Phenoxyisobutyryl-m-toluid,

$C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Die gleichen Mengen wie zuvor brauchten, in Toluol gekocht, 10 Stunden, bis die entnommenen Proben neutrale Reaction zeigten. Als die ganze Masse mit Wasser versetzt wurde, trat Röthung des Phenolphthaleins ein. Umsetzung 87 pCt. Das Verkettungsproduct krystallisierte aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen, concentrisch, kreuz- und fächer-förmig gruppierten Nadeln, die bei 83° schmolzen. Die Löslichkeit entspricht der des vorigen Isomeren.

0.130 g Sbst.: 6.6 ccm N (22.5°, 756 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.70.

α-Phenoxyisovaleryl-m-toluid,

$C_6H_5.O.CH(i-C_3H_7).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

5 g Bromisovaleryl-m-toluid und 2.14 g Natriumphenolat wurden in 50 ccm Toluol 26 Stunden bis zu neutraler Reaction gekocht. Umsetzung: 88 pCt. Das Verkettungsproduct hinterblieb nach dem Abdestilliren des Toluols im Vacuum aus dem Wasserbade als rothes Oel: 4.9 g (ber. 5.2 g). Es wurde mit Aether aufgenommen, der beim Verdunsten schöne Krystalle hinterliess. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt man farblose, fächer- und stern-förmig gruppierte, damast-

glänzende Nadeln vom Schmp. 89—90°, deren Löslichkeitsverhältnisse den vorigen ähnliche waren.

0.1240 g Sbst.: 5.4 ccm N (19.5°, 762 mm).

$C_{16}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.95. Gef. N 5.01.

An den Versuchen mit *m*-Toluidin betheiligte sich Hr. stud. N. Goldblatt, die folgenden Derivate des *p*-Toluidins hat Hr. stud. J. Liebermann dargestellt.

Es ergaben, nachdem in Toluol bis zu neutraler Reaction gekocht worden war,

Brompropionyl-*p*-toluid (3.8 g) mit Natriumphenolat (1.8 g) 85 pCt,

Brombutyryltoluid (5.3 g), Phenolat (2.4 g) 88 »

Bromisobutyryltoluid (gleiche Mengen) 82 »

Bromisovaleryltoluid (5.8 g), Phenolat (2.5 g) 85 »

Umsetzung. Die nach dem Einengen der Toluollösung hinterbleibenden Verkettungsproducte wurden durch Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

α-Phenoxypropionyl-*p*-toluid,

$C_6H_5O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Feine farblose Nadeln, Schmp. 115°. Nicht in Wasser, wenig in Ligroin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Eisessig, Benzol, Toluol, sehr leicht löslich in Chloroform, Xylol, Aceton und Schwefelkohlenstoff.

0.1520 g Sbst.: 0.4184 g CO_2 , 0.0942 g H_2O .

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. C 75.29, H 6.67.

Gef. » 75.08, • 6.85.

Denselben Körper erhielt ich, als ich 2 g Natriumphenolat mit 4.16 g Brompropionyl-*p*-toluid mischte und im Metallbade im Vacuum erhitzte. Nachdem die Reaction vorüber war, wurde destillirt. Bei 200° ging ($b = 25-27$ mm) nur 0.5 g bromhaltiger Verlauf über, dann stieg das Thermometer rasch auf 230°. Zwischen 230—245° gingen 3.01 g über, die bromfrei waren und sofort zu Warzen erstarnten. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisiren aus Alkohol 115°.

α-Phenoxybutyryl-*p*-toluid,

$C_6H_5O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Feine Nadeln, Schmp. 124°, Löslichkeit wie zuvor, nur in Ligroin etwas grösser.

0.1527 g Sbst.: 0.4234 g CO_2 , 0.0976 g H_2O .

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. C 75.83, H 7.06.

Gef. » 75.62, » 7.12.

α-Phenoxyisobutyryl-*p*-toluid,

$C_6H_5O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Feine Nadeln, Schmp. 124°. Löslichkeit wie zuvor, aber in Aether und Benzol grösser.

0.1530 g Sbst.: 0.4258 g CO₂, 0.0980 g H₂O.

C₁₇H₁₉O₂N. Ber. C 75.83, H 7.06.

Gef. » 75.90, » 7.12.

Um die α -Natur des Körpers nachzuweisen, versuchte man, denselben zu Phenoxyisobuttersäure zu spalten. Mit Essigsäureanhydrid gelang dies nicht. Von 0.95 g Toluid waren nach 2-stündigem Kochen mit 0.682 g Anhydrid 0.93 g intact zurückgehalten worden. Dagegen spaltete alkoholisches Kali nach 8-stündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 180°. Es traten auf *p*-Toluidin, das der eingedampften Masse durch Aether entzogen wurde, und α -Phenoxyisobuttersäure, die hier bei 95° schmolz.

α -Phenoxyisovaleryl-*p*-toluid,
C₆H₅.O.CH(*i*-C₃H₇).CO.NH.C₆H₄.CH₃.

Farblose, büschel- und stern-förmig gruppierte Nadeln, Schmp. 122°; Löslichkeit wie die der vorigen Verbindung.

0.1490 g Sbst.: 0.4174 g CO₂, 0.0941 g H₂O.

C₁₈H₂₁O₂N. Ber. C 76.27, H 7.47.

Gef. » 76.40, » 7.53.

Die am Schluss der vorigen Abhandlung erwähnte Versuchsreihe des Hrn. stud. Gerbert ergab für die Toluidinderivate folgende Verkettungsprocente nach einstündigem Kochen in Benzol:

	ortho	meta	para
Brompropionyltoluid	27.9—29.5	26.6—29.2	29.0—31.3
Brombutyryltoluid	20.8—21.4	12.7—13.9	18.5—18.5
Bromisobutyryltoluid	38.2—39.4	31.3—33.6	23.2—29.2
Bromoisovaleryltoluid	15.1—15.1	10.4—11.2	15.1—16.2

Wie man sieht, fallen die Unterschiede zwischen ortho, meta und para bei den Propionyl- und Isovaleryl-Derivaten in die Grenzen der Versuchsfehler. Bei Butyryl ist meta entschieden ungünstiger als ortho und para, bei Isobutyryl ist ortho am günstigsten. Die Combination Isobutyryl mit Orthotoluidin ist überhaupt unter obigen 12 die allergünstigste für den Ersatz des Bromatoms durch den Phenoxyrest. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass das normale Verkettungsproduct nicht in normaler Ausbeute erhalten wurde, sodass also die Erhöhung der Reactionsgeschwindigkeit möglicherweise von der Bildung des oben beschriebenen Nebenproductes herstammt.

Die folgenden Derivate des α -Naphtylamins wurden von Hrn. stud. P. Meschlumjanz dargestellt.

α -Phenoxypropionyl- α -naphthalid,
C₆H₅.O.CH(CH₃).CO.NH.C₁₀H₇.

5.8 g Natriumphenolat und 13.9 g Brompropionylnaphthalid ergeben sowohl in Toluol als Xylol nach 3- bzw. 5-stündigem Kochen

90 pCt. Umsetzung. Die Filtrate von Bromnatrium wurden durch Abdestilliren im Vacuum von den Lösungsmitteln befreit. Es hinterblieben braune Massen, die in heissem Alkohol gelöst wurden. Hierauf resultirten Krystalle, die durch mehrfaches Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Der Körper stellt farblose feine Nadelchen dar, (Schmp. 131°, Sdp. 260° bei 20 mm Druck), die schwer löslich in Ligroin und Aether, leicht löslich in Benzol, Toluol und Chloroform sind.

0.1733 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 774 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.81. Gef. N 4.99.

α -Phenoxybutyryl- α -napthalid, $C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_{10}H_7$.

Die Umsetzung von 5.8 g Phenolat und 14.6 g Brombutyrylnapthalid betrug nach 6-stündigem Kochen in Xylol 92 pCt. Die Aufarbeitung, genau wie zuvor, führte zu dünnen, langen, farblosen, büschelförmig zusammengewachsenen Nadeln, die in Aether etwas leichter, sonst aber sich als ähnlich löslich erwiesen wie die vorige Verbindung. Schmp. 148°, Sdp. 260° bei 15 mm Druck.

0.1740 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 774 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.59. Gef. N 4.70.

α -Phenoxyisobutyryl- α -napthalid, $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_{10}H_7$. 5.95 g Natriumphenolat und 15 g Bromisobutyrylnapthalid ergaben, mit 150 ccm Toluol 8 Stdn. gekocht, neutrale Reaction und 89.4 pCt. Umsetzung; 11.6 g Phenolat und 29.2 g Napthalid nach 7 Stdn. in kochendem Xylol: 94 pCt. Das durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigte Verkettungsproduct stellt glänzende, farblose, lange, dünne Prismen vom Schmp. 98° dar, deren Löslichkeit ähnlich ist wie die des obigen Isomeren.

0.1614 g Sbst.: 7.0 ccm N (23°, 780 mm).

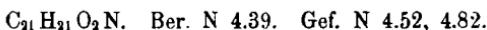
$C_{20}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.59. Gef. N 5.01.

α -Phenoxyisovaleryl- α -napthalid, $C_6H_5.O.CH(i-C_3H_7).CO.NH.C_{10}H_7$. In siedender Benzollösung war die Umsetzung ganz ungenügend. In Xylol betrug sie bei Verwendung von 3.5 g α -Bromisovalerylnapthalid, 1.32 g Natriumphenolat und 50 ccm Xylol nach 8-stündigem Kochen bis zu neutraler Reaction 91.7 pCt. Bei der Verarbeitung der vom Bromnatrium abfiltrirten Xylollösung wurden nach dem Umkristallisiren aus Alkohol nur Gemische des Verkettungsproductes mit dem Bromisovalerylnapthalid erhalten. Zur Trennung dieser beiden Körper musste eine grösse Portion ange setzt werden. 11.37 g Natriumphenolat und 30 g Bromvalerylnapthalid, mit 100 ccm Xylol gekocht, reagirten zwar nach 4 Stdn. schon neutral, aber die Titration des Broms ergab hier nur eine Umsetzung von 71.5 pCt.

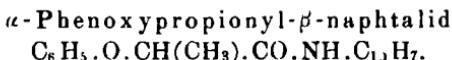
Die Xylollösung wurde mit Natronlauge geschüttelt, geschieden, die wässrig-alkalische Schicht mit Salpetersäure angesäuert (starke milchige Ausscheidung), mit Aether ausgeschüttelt und dann der Aether geschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Der Rückstand lieferte bei der Rectification 4.27 g Phenol (Fraction 170—185°), das sofort erstarrte. Aus der Xylollösung kamen zunächst bei dem fractionirten Verdampfen 2.75 g Krystalle heraus, die sich als bromhaltig erwiesen, von 146—157° schmolzen und nach dem Umkristallisiren das Ausgangsmaterial (Schmp. 179°, hier 170°, Brom: gef. 21.6, her. 26.1 pCt.) lieferten. Nachdem die Mutterlauge nach längeren Stehen keine Krystalle mehr abgesetzt hatte, wurde alles Xylo im Vacuum abgetrieben. Der Rückstand wurde nicht fest. Er wurde daher im Vacuum destillirt. Bei 17 mm Druck vertheilten sich die 10.1 g folgendermaassen:

236—250°: 2.8 g; 250—270°: 4.3 g; Rückstand: 7.7 g schwarzes Harz. Aus der erstarrten Hauptfraction, deren Sdp. bei 259° beobachtet worden war, wurden nach dem Erstarren durch Umkristallisiren aus Alkohol feine farblose Nadeln vom Schmp. 102° erhalten.

0,1668 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 730 mm). — 0.2967 g Sbst.: 12,7 ccm N (21°, 752 mm).



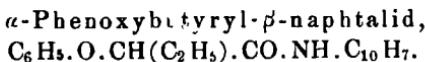
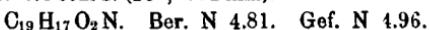
Hr. stud. J. Feigin stellte die Derivate des β -Naphtylamins dar.



Vorversuche hatten ergeben, dass in siedendem Benzol die Umsetzung sehr träge, in Toluol besser, aber auch nicht vollständig vor sich geht. Es wurde daher als Lösungsmittel Xylo verwendet.

10 g Brompropionylnapthalid reagirten mit 3.47 g Natriumphenolat nach 5-stündigem Kochen neutral. Umsetzung 89 pCt. Nach dem Verdampfen des Xylos hinterblieb ein Oel, welches in der Kälte in schuppige Krystalle überging. Dieselben waren braungefärbt und wurden mit kaltem Alkohol gewaschen, dann aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 117°, löslich in den organischen Solventien, besonders in Benzol.

0.1733 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 774 mm).



Die Umsetzung ging in Benzol nur in sehr geringem Betrage vor sich. In siedendem Toluol betrug sie bei Verwendung von 10 g Brombutyrylnaphtylamid nach 4—5 Stdn. 86 pCt. Auch nach acht-

ständigem Kochen war die Menge des Bromnatriums nicht grösser. Die dunkel gefärbte krystallinische Masse, die nach dem Abtreiben des Toluols hinterblieb, wurde wie zuvor gereinigt. Farblose Blättchen, Schmp. 117°. Löslichkeit wie vorstehend.

0.1740 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 774 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.59. Gef. N 4.79.

α -Phenoxyisobutyryl- β -naphtalid,
 $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_{10}H_7$.

3 g Bromisobutyrylnaphtalid, 1.91 g Natriumphenolat reagirten, mit 50 ccm Toluol gekocht, erst nach 24 Stdn. neutral. Umsetzung 82.2 pCt. Dagegen reagirten 5.14 g Bromkörper, 2.04 g Phenolat, in 50 ccm Xylool gekocht, schon nach einer Stunde neutral. Der Xyloolösung wurde, nachdem vom Bromnatrium abfiltrirt war, etwaiges Phenol durch Schütteln mit Natronlauge entzogen. Hierbei schieden sich schon 1.8 g Krystalle ab. Sie wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol bromfrei. Schmp. 157.5°; farblose, sternförmig gruppierte Nadeln. Aus dem Xyloolfiltrat kamen noch Antheile desselben Körpers heraus.

0.1764 g Sbst.: 7.1 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.59. Gef. N 4.71.

α -Phenoxyisovaleryl- β -naphtalid,
 $C_6H_5.O.CH(i-C_3H_7).CO.NH.C_{10}H_7$.

1.35 g Bromisovalerylnaphtalid, 0.51 g Natriumphenolat reagirten, in 50 ccm Toluol gekocht, nach 28 Stdn. noch nicht neutral. Umsetzung 86.2 pCt. Aus der concentrirten Toluollösung schieden sich erst nach tagelangem Stehen im Eisschrank Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen, mit Wasser und Thierkohle gekocht, schliesslich mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurden. Farblose, sternförmig gruppierte Nadeln, Schmp. 128°.

0.1660 g Sbst.: 6.3 ccm N (13° 773 mm).

$C_{21}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.39. Gef. N 4.56.

In der Löslichkeit unterscheidet sich auch dieser Körper fast garnicht von den vorhergehenden, indem er in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Ligroin, Schwefelkohlenstoff löslich, in Benzol leicht löslich ist.

Die Verkettungszahlen für die α -Phenoxyfettsäurenaphthalide sind nach einstündigem Kochen in Benzol folgende:

	α -Naphtalid	β -Naphtalid
Propion-	54.5—55.6 pCt.	27.8—32.4 pCt.
Butter-	47.7—48.6 »	22.0—22.6 »
Isobutter-	49.8—51.0 »	30.1—33.6 •
Isovaler-	16.2—19.1 »	13.2—13.5 »

Die β -Gruppe wirkt demnach bei allen vieren störender als die α -Gruppe. Die Fettsäurekette deprimirt am meisten in der Form des Isovalerskeletts und in der β -Reihe bei dem Normalbuttersäurerest. Der Isobuttersäurerest dagegen kommt dem Propionsäurerest sehr nahe (α) bzw. erreicht dessen Werth (β) und ist bei α dem Normalbuttersäurerest gleich, bei β entschieden besser als der normale.

Meinen Assistenten, den H.Hrn. Ingenieur-Chemiker F. Reinfeld und Dr. R. Koch, danke ich auch an dieser Stelle bestens für die treffliche Unterstützung bei den in dieser und der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Versuchen.

287. D. Vorländer und B. Drescher: Acylderivate der Indoxylsäure und des Indoxyls.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle a. S.]
(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Seit der kurzen Mittheilung Baeyer's über die Acetylverbindung des Indoxylsäureäthylesters¹⁾ im Jahre 1881 sind weitere Arbeiten über die Acylierung von Indoxylsäureester, Indoxylsäure und Indoxyl nicht bekannt geworden.

Acylderivate der Indoxylsäureester.
(nach Versuchen von F. Teller.)

Durch Schütteln der alkalischen Lösung oder durch Erhitzen der trocknen Indoxylsäureester mit Essigsäureanhydrid erhielten wir Monoacetindoxylsäureester.

Der Methylester schmilzt bei 143—144°, der Aethylester bei 136°. Die Ester krystallisiren aus Alkohol in Nadeln und geben keine Eisenchloridreaction.

Methylester, $C_{12}H_{11}NO_4$. Ber. C 61.8, H 4.7, N 6.0.
Gef. » 61.7, » 4.9, » 6.3.

Aethylester, $C_{13}H_{13}NO_4$. Ber. N 5.7. Gef. N 5.8.

Monobenzoylindoxylsäureester gewinnt man durch Benzoylierung der Indoxylsäureester nach Baumann-Schotten; der Methylester krystallisiert aus Methylalkohol in flachen Nadeln; Schmp. 160°.

$C_{17}H_{13}NO_4$. Ber. C 69.2, H 4.4, N 4.7.
Gef. » 68.9, » 4.6, » 5.0.

Der Aethylester schmilzt bei 163°.

$C_{18}H_{15}NO_4$. Ber. C 69.9, H 4.8, N 4.5.
Gef. » 69.7, » 5.0, » 4.7.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1742 [1881].