

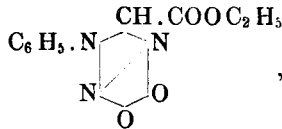
612. Milorad Z. Jovitchitch: Ueber Verbindungen, welche einen bis jetzt unbekannten Ring enthalten.

(II. Mittheilung.)

[Auszug aus einer der Kgl. Serb. Akad. der Wissensch. vorgelegten Mittheilung.]

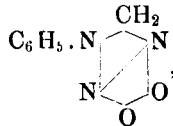
(Eingegangen am 6. November 1906.)

Vor einigen Jahren ist es mir gelungen, Verbindungen eines bis dahin unbekannten, sechsgliedrigen Ringes darzustellen, der nur ein Atom Kohlenstoff neben fünf Atomen anderer Elemente enthält¹⁾. Der einzige, mit Bestimmtheit dieser neuen Gruppe heterocyclischer Verbindungen angehörende Körper, ihr einziger Repräsentant also, ist der Aethylester der Phenyl-azdioxdiazin-carbonsäure,



der, wie ich zeigte²⁾, aus Phenylisonitrosoglykocoll ester oder Anilidoisonitrosoessigester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, und salpetriger Säure in einer Ausbeute erhalten wird, die über 80 pCt. steigt.

Beim Behandeln mit Alkalien bildet sich aus diesem Ester unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure Phenyl-azdioxdiazin,



dem noch zwei andere Körper in je nach der Concentration der Alkalien und der Reactionsdauer wechselnder Menge beigemischt sind³⁾.

Durch $\frac{1}{10}$ -Alkalilösung entsteht fast reines Phenylazin⁴⁾, das sich in Alkalien nicht, in Säuren aber leicht löst und sich bis 250° noch nicht zersetzt, neben geringen Mengen seines Monoalkalisalzes, von welchem es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser befreit werden kann.

Auch concentrirtere Alkalien lassen, selbst beim Kochen, den äusseren Ring intact; nur die gegenseitige Bindung von zwei Stickstoff-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2426 [1897]. ²⁾ Diese Berichte 35, 156 [1902].

³⁾ Diese Berichte 31, 3036 [1898], zweite Mittheilung.

⁴⁾ Der Kürze halber werde ich das Phenylazdioxdiazin so nennen und den entsprechenden Ester einfach Phenylester.

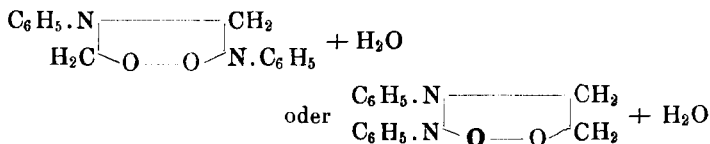
mit einigen Verlusten, da es nur langsam selbst mit concentrirten Säuren in Lösung gebracht wird.

Dieses weisse Product, welches oft während des Kochens in prachtvollen Nadeln ausgeschieden wird, schmilzt bei 244°. Da die Schmelzpunkte der mit Salzsäure oder Salpetersäure erhaltenen Substanzen kleine Differenzen zeigten, so lag der Gedanke nahe, dass die Säurereste wie oben die Wasserreste in das Phenylazinmolekül eingetreten seien, zumal ein mit Schwefelsäure erhaltenes Product einen für eine solche Verbindung passenden Stickstoffgehalt ergab. Indessen ist der Stickstoffgehalt auch der mit Salz- und Salpetersäure erhaltenen weissen Producte der gleiche. Die Constitution dieser mit Alkalien sich intensiv gelb färbenden Verbindung, sowie ihre eventuelle Beziehung zu dem Azdioxdiazinring ist noch zu erklären. Bemerkenswerth ist, dass ihre alkalische, tiefgelbe Lösung beim Kochen allmählich die tiefrothe Farbe annimmt, wie sie das Dioxidhydroderivat des Phenylazins in alkalischer Lösung zeigt. Ebenso ist ihre grosse Beständigkeit gegen rauchende Salpeter- und concentrirte Schwefel-Säure auch beim Kochen auffallend.

Ich prüfte die Einwirkung von salpetriger Säure auch auf die mir zu Gebote stehenden Homologen des Anilido isonitrosoessigesters, welche aus Chlorisonitrosoessigester, $\text{Cl.C}(\text{N.OH}).\text{COOC}_2\text{H}_5$, und den Homologen des Anilins entstehen. Es gelang, mit allen drei Toluidinen und Xylidinen die entsprechenden Isonitrosoglykocoll ester zu gewinnen und diese weiter in die entsprechenden Azdioxdiazinester und deren Derivate überzuführen. Somit stellt diese Azdioxdiazinbildung eine allgemeine Reaction dar. Mit Naphtylaminen, von denen ich nur einige Centigramme besass, konnte nach den gewöhnlichen Methode keine Isonitrosoglykocollbildung nachgewiesen werden.

Zum Schlusse möchte ich noch die Frage nach der Constitution jenes Körpers berühren, welcher als Nebenproduct bei der Darstellung von Phenylazinester in geringer Menge entsteht und im Aeusseren sowie im Schmelzpunkt an *o*-Nitroanilin erinnert, aber ein ganz anderes Atomverhältniss, nämlich $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$, aufweist¹⁾.

Es ist nicht leicht, den Reactionsverlauf sich vorzustellen, der einen Körper von der Constitution:



¹⁾ Diese Berichte 30, 2429 und 2431 [1897].

liefern könnte, dem obigen Atomverhältniss nach aber ist eine andere Structur kaum denkbar. Um diese Frage auch experimentell zu entscheiden, müsste man vor allem das Molekulargewicht, eventuell auch den Wassergehalt bestimmen. Wegen Mangels an Material aber musste diese Frage vorläufig noch offen bleiben.

Phenyl-azdioxdiazin.

Setzt man die entsprechende Menge, 2 Mol.-Gew. $\frac{n}{10}$ -Alkalilösung, zu 1 Mol. Gew. in sehr wenig Wasser suspendirtem Phenylazinester, so tritt plötzlich intensiv violette Färbung ein, ohne Zweifel in Folge der Bildung von Monoalkalisalz des Esters. Zu gleicher Zeit beginnt aber die Verseifung, was an dem Lichterwerden der Färbung erkennbar ist, die über verschiedene Nuancen von Violett bis zu hellbräunlich geht und allmählich verschwindet. Die Reaction verläuft, wenn man fortwährend schüttelt, auch bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch viel schneller (in 5–10 Minuten) und unter Wärmeentwicklung beim gelinden Erwärmen, wobei statt der violetten eine rothe Färbung auftritt, die von Spuren des dabei entstehenden Phenyl-dioxyhydroazins herrührt. Wenn der Ester ganz in Lösung gegangen ist, so scheidet sich fast momentan ein blassgelber, sehr voluminöser Niederschlag von Phenylazdioxdiazin ab. Oft tritt diese plötzliche Ausscheidung ein, bevor noch der Ester vollständig verseift ist. Deshalb ist es rathsam, den Niederschlag in wenig verdünnter Säure aufzulösen, in welcher der Ester vollkommen löslich ist; durch Alkalien wird daraus das Phenylazin in wunderschönen Flocken niedergeschlagen.

Die Verseifung verläuft quantitativ. Der grösste Theil des Phenylazins scheidet sich sofort ab, der kleine Rest erst nach dem Neutralisiren und Einengen der Mutterlauge, aber weniger rein. Dem Phenylazin ist immer in wechselnden Mengen etwas von seinem Monoalkalisalze beigemischt, dessen Anwesenheit durch die alkalische Reaction des Glührückstandes, sowie durch das geringere Volum der zur Neutralisation der Mutterlauge verbrauchten $\frac{n}{10}$ -Säure sichergestellt wurde. Für die auf 0,25 g Ester angewendeten 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge benöthigte man zur Neutralisation immer 7–8 ccm $\frac{n}{10}$ -Oxalsäure. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird das Phenylazin vollkommen von seinem Monoalkalisalze befreit und in blassgrünlichen Nadeln erhalten, welche erst über 250° sich zu zersetzen beginnen.

Frisch gefällt, löst es sich ziemlich leicht in kalten Mineralsäuren, heissem Alkohol und Wasser. In kalten Alkalien ist es unlöslich und in Aether sehr wenig löslich. Silbernitrat schlägt aus seiner Lösung ein gelatinöses, gelbes Silbersalz nieder, welches beim Erhitzen ver-

pufft. Dieses enthielt immer weniger Silber, als einem Atome entspricht, ohne Zweifel erstens deshalb, weil das Silbernitrat stets der heissen, alkoholischen oder wässrigen Lösung des Phenylazins zugesetzt wurde, weshalb dem niedergeschlagenen Salze immer noch freie Substanz beigemischt war, und das Salz sich nicht umkrystallisiren liess; zweitens, weil dem Silberchlorid stets die bei 244° schmelzende reine Substanz, entstanden beim Zersetzen des Silbersalzes mit Salz- und Salpeter-Säure, beigemischt ist, dessen Entfernung ohne Nachtheil für das Silberchlorid unmöglich ist. Die Analyse stimmt zwar nicht gut, beweist aber doch, dass das Phenylazin nur ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthält.

Phenyl-dioxy-hydradioxidiazin.

Die in der ersten Arbeit hervorgehobene, intensiv rothe Farbe der Verseifungsmutterlauge des Phenylesters gehört nicht, wie ich zuerst glaubte, dem Alkalisalz des Phenylazins, sondern dem der Dioxydihydroverbindung an. Immer, wenn die Verseifung in der Wärme, unabhängig von der Verdünnung der Lauge, vorgenommen wird, erscheint die rothe Farbe, deren Stärke der Menge des entstandenen Dioxydihydroproductes proportional ist. Sie ist auch dann noch sehr deutlich, wenn das Letztere sich nur in Spuren gebildet hat; in diesem Falle genügen einige Kohlensäureblasen, um die Mutterlauge zu entfärben.

Um quantitative Ausbeuten zu erzielen, verfährt man folgendermaassen: Phenylester oder Phenylazin kocht man mit etwas mehr als 6 bzw. 4 Mol. $\frac{n}{10}$ -Alkalilösung eine Stunde lang, unter öfterem Ersetzen des verdampften Wassers. Nach dem Erkalten, wobei sich nichts ausscheiden darf, wird die tief roth gefärbte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt; das Phenyl-dioxy-hydradioxidiazin scheidet sich dann in kleinen, gelben Krystallen aus. Auch durch einen anhaltenden, kräftigen Kohlensäurestrom wird es in Form seiden-glänzender, fluorescirender Krystalle gefällt. Um jede Beimischung von Phenylazin zu entfernen, digerirt man mit kalter Salzsäure, filtrirt ab und wäscht mit Wasser gut aus.

Ich lasse die Thatsache nicht unerwähnt, dass Ueberschuss an stärkeren Alkalien die Ausbeute an der Dioxydihydroverbindung verschlechtert, indem noch unverändertes Phenylazin zurückbleibt.

Das Phenyl-dioxy-hydradioxidiazin krystallisirt in goldgelben Schuppen und schmilzt bei 205°. Es ist ziemlich löslich in Alkohol (siehe Mol.-Gew. Bestimmung), aber fast garnicht löslich in Aether, kalten Säuren und Wasser. Mit 1 Mol.-Gew. $\frac{n}{10}$ -Alkali ist die Lösung schwächer, mit 2 Mol.-Gew. intensiv roth gefärbt. Die Alkalisalze sind in Wasser so leicht löslich, dass sie sich auch beim starken Einengen ihrer Lösung nicht ausscheiden. Das Monosalz wird an der Luft gelblich,

das Bisalz aber bleibt unverändert. Die mit 2 Mol. Gew. Alkali versetzte Lösung lässt mit Silbernitrat ein rothbraunes Silbersalz fallen, dessen Silbergehalt sehr nahe zwei Atomen entspricht.

0.2290 g Silbersalz: 0.1143 g Ag.

$C_7H_7Ag_2N_3O_4$. Ber. Ag 51.78. Gef. Ag 50.03.

Das Salz verbrannte nicht ganz ruhig und war nicht umkrystallisirt.

Zwei Stickstoffbestimmungen der Dioxydhydroverbindung, nach Kjeldahl von den Staatschemikern Dr. Nikolitch und Dr. Zega ausgeführt, ergaben als mittleren Werth 20.71 statt 20.94 für $C_7H_9N_3O_4$.

Hr. Prof. Siegfried aus Leipzig, dem ich auf's herzlichste danke, hatte die Güte, die Molekulargewichtsbestimmung vorzunehmen.

19.70 g Alkohol. — 0.2109, 0.4713 g Sbst. — Erhöhung des Siedepunktes: 0.065°, 0.133°. — Mol.-Gew.: 198.4, 205.3.

$C_7H_9N_3O_4$. Ber. 199. Gef. Mittelw. 201.8.

Versuche, das Dioxydhydroproduct in das Phenylazin zurückzuverwandeln, sind erfolglos geblieben.

Die Homologen des Phenyl-isonitroso-glykocollesters.

o-Tolyl-isonitroso-glykocoll ester,

$C_7H_8(CH_3).NH.C(:N.OH).COOC_2H_5$.

Auf ein Mol. des in wenig Aether aufgelösten Chlorisonitroso-essigesters setzt man gerade 2 Mol. *o*-Toluidin zu, wobei man sorgfältigst einen Ueberschuss aus den bei der Darstellung des Phenylesters angegebenen Gründen vermeidet¹⁾. Nach bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommener Verdunstung des Aethers, oft ohne Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, erstarrt der Rückstand, der eine Mischung aus Toly-lester und salzsaurem Toluidin darstellt. Wenn man ihn mit Wasser digerirt, so wird der Ester vom letzteren vollständig befreit. Er lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, oder noch besser reinigen, indem man ihn in wenig Alkohol auflöst, Wasser bis zur schwachen Trübung zusetzt, von der ersten, wenig gefärbten Fällung abfiltrirt und zum Filtrat mehr Wasser hinzusetzt. Geht die Fällung langsam vor sich, so bekommt man prachtvolle, weisse, Würfeln ähnliche Krystalle. Die Ausbeute ist quantitativ.

Der *o*-Toly-lester, der bei 88° schmilzt, ist in Alkohol und Aether leicht und in kaltem Wasser nur wenig löslich. Er zeigt alle Eigenschaften des Phenylesters.

Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 12.62 pCt. N statt 12.68, die für $C_{11}H_{14}N_2O_3$ berechnet sind.

¹⁾ Diese Berichte 35, 156 [1902].

m-Tolyl-isonitroso-glykocollester.

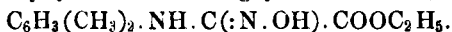
Das *m*-Toluidin giebt schlechtere Ausbeute; aus 1 g Chloresther bekam ich immer unter 1 g *m*-Tolyvester. Am besten verfährt man folgendermaassen: Nachdem man den Chloresther in sehr wenig Aether aufgelöst und auf ein Mal 2 Mol.-Gew. *m* Toluidin zugesetzt hat, filtrirt man von dem abgeschiedenen *m*-Tolylsalz die ätherische Lösung ab und dampft sie schnell ein. Es bleibt immer ein dicker bräunlich gefärbter Syrup zurück, der erst nach vorsichtigem Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und Wasser zu einer braunen Masse erstarrt. Man verreibt sie auf einer Thonplatte, um den Ester von anhaftendem Syrup zu befreien, löst in wenig Alkohol auf, filtrirt und fällt, wie oben angegeben, mit Wasser.

Die Krystalle, die nie so weiss sind wie *o*-Derivat, schmelzen bei 123° und zeigen alle Eigenschaften des Phenylesters. Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 12.73 pCt. N.

p-Tolyl-isonitroso-glykocollester.

Dieser Ester entsteht am leichtesten. Die Ausbeute ist vollkommen gleich der theoretisch berechneten. Man löst den Chloresther in wenig Aether auf, setzt genau 2 Mol.-Gew. *p*-Toluidin, ebenfalls in wenig Aether gelöst, hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, um den überschüssigen Aether zu verdampfen, und lässt erkalten. Die Reaktionsmasse erstarrt bald zu Krystallen, die auf Filtrirpapier ausgebreitet und nachher, mit kaltem Wasser digerirt, fast reinen Ester darstellen. Er schmilzt bei 125°.

Xyl-isonitroso-glykocollester,



Zu dieser Synthese wurde das zwischen 216—220° aufgefangene Destillat des käuflichen Xylidins angewendet, welches hauptsächlich aus *m*-Xylidin neben etwas *p*-Derivat besteht.

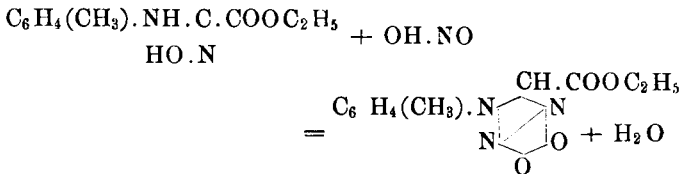
Auf 1 Mol. des in Aether aufgelösten Chloresters liess ich 2 Mol. solchen Xylidins einwirken und den überschüssigen Aether auf dem Wasserbade schnell verdunsten. Beim Erkalten scheidet sich gewöhnlich nichts aus, ja sogar nach vollständiger Verdunstung des Aethers bleibt immer nur ein braun gefärbter, dem *m*-Toluidinderivate ähnlicher Syrup zurück. Durch vorsichtigen Zusatz von 1—2 Tropfen Salzsäure und längeres Verweilen im Exsiccator, bei niedriger Temperatur, erstarrt dieser schwer zu einer braunen Masse, welche nach Vorschrift gereinigt wird. Man bekommt Krystalle, ähnlich denen des *m*-Tolyesters.

Der Xylylester schmilzt bei 79° und zeigt alle Eigenschaften seiner Homologen.

Die Darstellung dieser Körper bildet somit eine allgemeine Methode für Alkyl- und sehr wahrscheinlich auch für Alkyl Isonitroso-glykocollester. Ich bin aber leider nicht im Besitze von aliphatischen Aminen, mit deren Hülfe ich diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit prüfen könnte.

Die Homologen des Phenyl-azdioxdiazin-carbonsäureesters.
o-Tolyl-azdioxdiazin-carbonsäureester.

Die salpetrige Säure wirkt auf den *o*-Tolyl-isonitroso-glykocollester
 glatt nach der Gleichung:



ein, wobei wahrscheinlich eine Nitrosoverbindung intermediär gebildet wird, die sofort unter Oxydation der zwei Wasserstoffatome zu dem Azdioxdiazinring sich schliesst. Man führt die Reaction folgendermaassen aus:

In einem Kolben schwimmt über Schwefelsäure, spec. Gew. 1.2, die concentrirte ätherische Lösung des *o* Tolyesters; man trägt nun, ohne zu kühlen, mittels einer bis zum Boden des Kolbens reichenden Pipette 1 Mol.-Gew. concentrirte Natriumnitritlösung allmählich ein. Immer, bevor noch die berechnete Nitritmenge verbraucht wird, beginnt an der Oberfläche die Ausscheidung des *o*-Tolylazinesters in citronengelben, prachtvollen Krystallen. Diese Krystalle werden abfiltrirt und zuerst mit Alkohol, dann mit Aether gut ausgewaschen, um sie von einem in wechselnder, aber immer geringer Menge (wenn die Reaction gut verlaufen) begleitenden Oele zu befreien. Sie sind fast reiner Toly-lazinester und werden aus siedendem Alkohol in seideglänzenden, der Baumwolle ähnlichen, voluminösen, specifisch äusserst leichten Nädelchen erhalten. Der Ester schmilzt bei 157°, und gleich darauf zersetzt er sich.

In Wasser, Säuren und Aether ist er fast unlöslich, selbst beim Erwärmen. In Alkohol löst er sich etwas mehr als der Phenylazin-ester¹⁾ und in Alkalien mit prachtvoller, violetter Farbe, welche von seinem Monoalkalisalze herrührt. Durch Auflösen in siedendem Alkohol, dem 1—2 Tropfen Ammoniak zugesetzt werden, und Zusatz von Silbernitrat bekommt man ein rothgefärbtes, dem aus Phenylazinester erhaltenen ähnliches Silbersalz²⁾.

Eine Stickstoffbestimmung des *o*-Tolylazinesters nach Kjeldahl ergab 16.48 pCt. N statt 16.73 pCt., die für C₁₁H₁₃N₃O₄. berechnet sind.

o-Tolyl-azdioxdiazin.

Die Verseifung obigen Esters erfolgt etwas schwieriger als die des Phenylazinesters. Sie wird aber auf dieselbe Weise, mit mehr als

¹⁾ Diese Berichte 35, 157 [1902].

²⁾ Diese Berichte 31, 3036 [1898].

2 Mol. $\frac{1}{10}$ -Alkalilösung, ausgeführt. Das ausgeschiedene *o*-Tolyazin muss zur Reinigung in Säuren aufgenommen werden; aus der filtrirten Lösung wird es dann von Alkalien in Form eines voluminösen, flockigen Niederschlags gefällt. Von seinem es immer begleitenden Monoalkalisalze wird es durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser befreit und so in blassgelben Nadeln erhalten.

Frisch gefällt, löst es sich leicht in verdünnten Säuren, ziemlich in Alkohol, weniger in Aether und fast garnicht in Alkalien. Von 240° an beginnt es sich zu schwärzen, und gegen 254° zu schmelzen, um sich gleich darauf zu zersetzen. Aus siedender, alkoholischer oder wässriger Lösung erhält man durch Zusatz von Silbernitrat ein gelbes, gelatinöses Silbersalz, dessen Silbergehalt, ohne Zweifel aus denselben Gründen wie beim Phenylazin, stets geringer war, als einem Atome Silber entspricht.

Beim Kochen mit Säuren verwandelt sich das *o*-Tolylderivat, entsprechend dem Phenylazin, in eine weisse, in Nadeln krystallisirende Substanz, die bei 254° schmilzt und mit Alkalien sich intensiv gelb färbt.

o-Tolyl-dioxy-hydradioxidiazin.

Durch Kochen des *o*-Tolylazins oder seines Esters mit mehr als 6 Mol.-Gew. $\frac{1}{10}$ -Alkalilösung, bis nach dem Erkalten der tiefroth gefärbten Lösung keine Ausscheidung mehr eintritt, und darauf folgendes Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure erhält man diese Verbindung als dunkelgelben Niederschlag. Kohlensäure ist nicht im Stande, das gebildete Alkalisalz zu zersetzen, es ist also beständiger als das des Phenylazinderivates. Umkrystallisirt aus heissem Wasser, bildet es feine, goldgelbe Schuppen, die bei 178° schmelzen.

Eine Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl ergab 19.52 pCt. Stickstoff statt 19.71.

In siedendem Alkohol ist es ziemlich löslich, viel weniger in Aether und garnicht in kalten Säuren. Beim Kochen mit diesen verwandelt es sich ebenfalls in die bei 254° schmelzende, weisse Verbindung. Mit Alkalien giebt es Monosalze und Bisalze, aus denen die Silbersalze resultiren. Im übrigen zeigt es ein ganz ähnliches Verhalten wie sein niedrigeres Homologes.

m-Tolyl-azidioxidiazin-carbonsäureester.

Auch der *m*-Tolylisonitrosoglykocoll ester giebt mit salpetriger Säure, wie beschrieben, einen entsprechenden *m*-Tolylazinester, wenn auch mit bedeutend schlechterer Ausbeute. Es entsteht auf seine Kosten meistens eine Schmiere oder ein öliges Product. Ich hatte sehr wenig von dem Ausgangsmaterial, aber immerhin so viel, dass ich den erhaltenen *m*-Tolylazinester auf seine Eigenschaften prüfen und seine vollkommene Analogie mit den Homologen feststellen konnte.

Mit dem *p*-Tolyllisonitrosoglykocolester, von dem ebenfalls nur wenig zur Verfügung stand, gelang es nicht, die Azdioxdiazin-Bildung mit Sicherheit nachzuweisen; es entstand lauter Schmiere.

m-Xylyl-azdioxdiazin-carbonsäureester.

Schliesslich lieferte auch *m*-Xylyllisonitrosoglykocolester mit salpetriger Säure den entsprechenden Xylylazinester, dessen Bildung aus der violetten, bezw. rothen Farbe des mit Alkalien behandelten, nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebenen Rückstandes festgestellt wurde.

Es wäre wünschenswerth, an Stelle von Alphylen die Alkyle einzuführen, um einen Vergleich zwischen aromatischen und aliphatischen Azdioxdiazinen zu ermöglichen.

Belgrad. Chemisches Laboratorium der Königl. Serb. Militär-Akademie¹⁾.

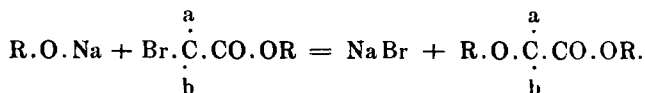
613. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LXVI. Umsetzungen der α -Bromfettsäure-Phenyl- und -Kresyl-Ester mit Natrium-Phenolat und -Kresolaten.

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

(Eingegangen am 31. October 1906.)

Die von mir im Jahre 1895 begonnenen »Studien über Verkettungen«²⁾ nähern sich ihrem Abschluss. Mit dieser und den folgenden drei Abhandlungen (LXVI—LXIX) werden die Reactionen der α -Bromfettsäure arylester mit Natriumarylaten qualitativ, quantitativ und z. Th. auch schon zeitlich erledigt:



Als R fungirten Phenyl, die drei Kresyle, Carvacryl, Thy-myl, Guajacyl, die beiden Naphtyle und die drei Nitrophenyle. Ueber Reactionen der Bromfettsäureester aromatischer Alkohole, sowie der zweiwerthigen Phenole wird später berichtet

¹⁾ Dies ist ein ganz primitives Laboratorium. Es genügt zu sagen, dass ich nicht in der Lage bin, Elementaranalysen auszuführen, weshalb ich mich mit Silber-Bestimmungen und mit Stickstoff-Bestimmungen nach Kjeldahl begnügen musste.

²⁾ Diese Berichte 28, 2616 [1895].