

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-Akademie<sup>1)</sup>.

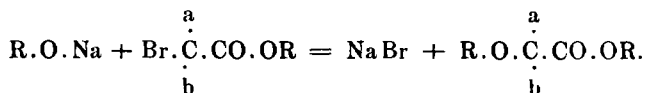
613. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LXVI. Umsetzungen der  $\alpha$ -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«<sup>2)</sup> nähern sich ihrem Abschluss. Mit dieser und den folgenden drei Abhandlungen (LXVI—LXIX) werden die Reactionen der  $\alpha$ -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

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2616 [1895].

werden, ebenso über die Verkettungen, die sich mit halogenirten Malonsäureestern und Natriumarylaten erzielen liessen.

Die als Ausgangsmaterial nöthigen Bromfettsäure-arylester wurden aus den käuflichen Bromiden durch Umsetzung mit den freien Phenolen, in einzelnen Fällen jedoch auch mit Hülfe der Natrium-arylate dargestellt. Die Muttersubstanzen der hier beschriebenen Körper, das Phenyl-chloracetat (I) bezw. den Phenyl-glykolsäure-phenylester (II),

I.  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , II.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  
hat schon A. Morel<sup>1)</sup> genauer studirt.

### I. Phenylderivate.

$\alpha$ -Brompropionsäure-phenylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

50 g  $\alpha$ -Brom-propionylbromid wurden mit 100, 22.5 g Phenol mit 55 ccm Benzol verdünnt und 3 Stunden im Wasserbade am Kühler unter Chlorcalcium-Verschluss erhitzt. Die Bromwasserstoff-Entwicklung nahm allmählich an Lebhaftigkeit ab, und die Farbe der Lösung wurde dunkler. Das Benzol wurde im Vacuum abdestillirt, der Rückstand zur Entfernung von nicht in Reaction getretenem Material mit kalter, verdünnter Natronlauge geschüttelt, nach dem Scheiden mit etwas Aether verdünnt und mit geglühter Pottasche getrocknet. Der Aether hinterliess 55.5 g (ber. 53 g) Rohester. Bei der Rectification unter vermindertem Druck betrug der Vorlauf etwa ein Drittel. Der Rückstand war nicht bedeutend. Ausbeute aus 3 Portionen: 109 g. Sdp. 151—154° bei 34 mm.

Farbloses Oel, Sdp. 153° bei 34 mm, 126° bei 12 mm, 248—249° bei 765 mm. Spec. Gew. 1.412 bei 15°.

Bei der Destillation unter Luftdruck trat nur minimale Bromwasserstoff-Entwicklung auf. Die Bromzahl a) wurde bei dem nur im Vacuum, die Zahl b) bei dem an der Luft destillirten Präparat durch Kochen mit alkoholischem Kali und Titration nach Volhard ermittelt.

0.3238 g Sbst.: 0.5582 g  $\text{CO}_2$ , 0.1190 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — a) 0.2831 g Sbst.: 12.3 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ag $\text{NO}_3$ . — b) 0.250 g Sbst.: 10.9 ccm  $\frac{n}{10}$ -Ag $\text{NO}_3$ .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ . Ber. C 47.16, H 3.93, Br 34.93,

Gef. » 47.03, » 4.11, » a) 34.76, b) 34.76.

$\alpha$ -Brombuttersäure-phenylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Darstellung wie zuvor. Ausbeute aus 150 g Bromid nach dreistündigem Kochen 105 g, Sdp. 156—159° bei 31 mm. Sdp. 157° bei

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 21, 964 [1899].

31 mm (Analyse a), 263–264° bei 765 mm (Analyse b). Spec. Gew. w. o. 1.373. Das an der Luft destillierte Präparat war etwas hellgelb gefärbt, rauchte aber fast garnicht.

a) 0.1284 g Sbst.: 0.2321 g CO<sub>2</sub>, 0.0528 g H<sub>2</sub>O. — 0.4902 g Sbst.: 19.95 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>. — b) 0.3083 g Sbst.: 12.59 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 49.39, H 4.52, Br 32.92.

Gef. » 49.31, » 4.60, » a) 32.56, b) 32.66.

*α*-Bromisobuttersäure-phenylester, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Die Reaction verlief weniger stürmisch als beim Bromnormalbutyryl-derivat, das Fractionsbild ähnelt dem des Propionylkörpers. Ausbeute: Rohester 54 g aus 50 g Bromid; Reinproduct (Sdp. 157–160° bei 41 mm): 103 g aus 150 g Bromid, Sdp. 157° bei 42 mm (Analyse a); spec. Gew. 1.366 (w. o.); Sdp. 248° bei 765 mm unter Zersetzung (Analyse b). Dieses Präparat ist gelb und raucht in Folge von Bromwasserstoff-Abspaltung.

a) 0.2499 g Sbst.: 0.4509 g CO<sub>2</sub>, 0.1076 g H<sub>2</sub>O. — 0.3754 g Sbst.: 15.25 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>. — b) 0.4226 g Sbst.: 16.85 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 49.39, H 4.52, Br 32.92.

Gef. » 49.22, » 4.82, » a) 32.67, b) 31.89.

*α*-Bromisovaleriansäure-phenylester,

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CHBr.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Das Fractionsbild war ganz ähnlich dem vorigen. Ausbeute: 100 g (Sdp. 183–184° bei 33 mm) aus 150 g Bromid.

Farbloses Oel, Sdp. 183° bei 33 mm, spec. Gew. 1.315 (w. o.) (Analyse a). Beim Destilliren an der Luft tritt Gelbfärbung und Rauchbildung (Bromwasserstoff) auf (Analyse b).

a) 0.1409 g Sbst.: 0.2650 g CO<sub>2</sub>, 0.065 g H<sub>2</sub>O. — 0.3866 g Sbst.: 15.0 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>. — b) 0.3302 g Sbst.: 12.20 ccm AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 51.36, H 5.06, Br 31.12.

Gef. » 51.29, » 5.12, » a) 31.04, b) 29.55.

Da Vorversuche ergeben hatten, dass beim Kochen von Natriumphenolat mit den in der 10-fachen Menge Benzol gelösten Bromfett-säurephenylestern nur Umsetzungen im Maximum von 49 pCt. nach 24 Stunden, mit der 10-fachen Xylolmenge aber nach 9 Stunden schon 78–90 pCt. zu erzielen waren, wurden je 25 g Ester mit der entsprechenden Menge Natriumphenolat 20 Stunden in 200 ccm Xylol gekocht. Die Umsetzungen, durch Titration des Bromnatriums ermittelt, bewegten sich zwischen denselben Grenzen wie nach 9 stündigem Kochen, sodass die Verkettungsproducte noch unzersetzten Bromfett-säureester enthielten. Dass das Natriumphenolat nicht zu anderweitigen Umsetzungen verbraucht wurde, geht daraus hervor, dass.

die Bestimmungen der Alkalität keine grösseren Differenzen gegenüber dem Betrage, der aus dem Manco an Bromnatrium sich berechnete, aufwies. Die Ausbeutetabelle zeigt folgendes Bild:

	b:	Propion	Butyr	Isobutyryl	Isovaler
		18 mm	I—III: 30 mm IV—VII: 25 mm	16 mm	26 mm
		g	g	g	g
I.	—150°	0.86	0.64	1.72	2.50
II.	150—170°	0.70	0.40	1.17	0.92
III.	170—180°	0.94	0.35	1.73	1.37
IV.	180—190°	2.50	1.02	3.62	2.57
V.	190—200°	<b>14.50</b>	4.18	<b>8.47</b>	<b>12.24</b>
VI.	200—203°	—	<b>15.77</b>	4.3	0.87
VII.	203—205°	—	1.67	—	—
	Rückstand	1.42	0.57	0.65	0.70
	Verlust	1.08	0.34	0.34	0.27
	Rohöl	22.0	24.94	22.0	21.44
	Theorie	26.4	26.3	26.3	26.3

Die V. Propion-Fraction erwies sich als reiner Phenoxypropion-säure-phenylester. Spec. Gew. 1.147 (w. o.), Sdp. 190° bei 18 mm. Der Ester wurde bald fest. Nadelchen aus Methylalkohol, Schmp. 52°, leicht löslich in organischen Solventien.

0.1316 g Sbst.: 0.3570 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.38, H 5.79.

Gef. » 74.40, » 6.10.

Beim Versuch, den Körper unter Luftdruck zu destilliren, zeigte es sich, dass die Dämpfe Kautschuk stark angriffen. Unter geringer Zersetzung ging oberhalb 300° der Körper als farbloses Oel über.

α-Phenoxynormalbuttersäure-phenylester, Sdp. 202—203° bei 25 mm, spec. Gew. 1.136 bei 15° (w. o.). Er wurde nach längerem Stehen fest. Prismen (aus Methylalkohol), Schmp. 48—49°, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien.

0.1766 g Sbst.: 0.4859 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.00, H 6.25.

Gef. » 75.01, » 6.30.

Beim α-Phenoxysisobuttersäure-phenylester zeigte die IV. Fraction nur Spuren, die V. und VI. ganz minimale Brommengen bei der Flammenprobe mit Kupferoxyd. Von der Hauptfraction V. war ein Antheil von 194—195° (b = 16 mm) aufgefangen werden, der sich bei der Analyse als der gesuchte Ester erwies.

0.1681 g Sbst.: 0.4616 g CO<sub>2</sub>, 0.0913 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.00, H 6.25.

Gef. » 74.89, » 6.08.

Der Ester erstarrte nach einiger Zeit zu weissen Nadeln, Schmp. 24—26°, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

$\alpha$ -Phenoxyisovaleriansäure-phenylester war in der bei 26 mm von 196—197° übergegangenen Fraction. Er erstarrte bald und lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin vom Sdp. 40—50° farblose, dicke, rhombische Tafeln vom Schmp. 44°, ebenso leicht löslich wie die obigen Körper.

0.1613 g Sbst.: 0.4456 g CO<sub>2</sub>, 0.0922 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.55, H 6.66.

Gef. » 75.36, » 6.39.

Die vorstehenden 8 Körper hat Hr. W. Wachsmuth dargestellt, die im Folgenden beschriebenen 24 Kresylester wurden von den HHrn. J. Bihmann (ortho), K. Smolnikow (meta) und A. Gussew (para) erhalten.

Die Reinheit der Körper wurde durch Brombestimmungen kontrollirt, eventuell wurde weiter fractionirt. Meist genügte 3—6 stündiges Kochen der Säurebromide mit den Kresolen in Benzollösung am Rückflusskühler, um die Bromwasserstoff-Entwicklung zu beenden. Die Ausbeuten bewegten sich in normalen Grenzen. Von genaueren Bestimmungen musste wegen der ungleichen Zersplitterung in Einzelractionen abgesehen werden. Zersetzungen traten bei der Destillation im Vacuum nicht auf. Die sämtlichen Ester sind, frisch destillirt, farblose, dickliche Oele. Die Siedepunkte beziehen sich auf Quecksilber ganz im Dampf. Als Ausbeuten sind die mit Natronlauge und Kaliumcarbonat gereinigten, vom Benzol durch Abdestilliren auf dem Wasserbade befreiten Oele vor der fractionirten Destillation angegeben.

## II. *o*-Kresyl-derivate

$\alpha$ -Brompropionyl-*o*-kresylester, CH<sub>3</sub>.CHBr.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.

I. 60 g aus 50 g Bromid; II. 150 g aus 162 g Bromid. Sdp. 139° bei 12 mm.

I. 0.3577 g Sbst.: 14.52 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.2723 g Sbst.: 11.05 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — II. 0.3650 g Sbst.: 15.2 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 32.92. Gef. Br I. 32.47, 32.50; II. 33.14.

$\alpha$ -Brombuttersäure-*o*-kresylester.

I. 40 g aus 50 g nach 3 Stunden; II. 135 g aus 157 g Bromid nach 6 Stunden. Sdp. 139.5° bei 12 mm.

0.4686 g Sbst.: 18.33 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 31.13. Gef. Br 31.29.

$\alpha$ -Bromisobuttersäure-*o*-kresylester.

106 g aus 162 g nach 6 Stunden. Sdp. 127.5° bei 12 mm, spec. Gew. 1.332 bei 15° gegen Wasser gleicher Temperatur.

0.2801 g Sbst.: 10.90 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 31.13. Gef. Br 31.13.

$\alpha$ -Bromisovaleriansäure-*o*-kresylester, 131 g aus 150 g Bromid nach 6 Stunden. Sdp. 143° bei 12 mm. Spec. Gew. 1.296 (w. o.).

0.2724 g Sbst.: 10.0 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 29.52. Gef. Br 29.36.

Beim Destilliren an der Luft zersetzen sich die Ester unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Der Bromgehalt einer Fraction des Brompropionsäure-*o*-kresylesters, der nach 7-stündigem Kochen (b = 30.5 mm) auf 29.4 pCt. heruntergegangen war, hatte sich beim 8-stündigem Erhitzen auf 160° unter Luftdruck bis auf 15.47 pCt. erniedrigt. Es war also die Hälfte als Bromwasserstoff entwichen.

Die Umsetzungen der vier Ester mit trockenem, 100-procentigem, aus Natriumäthylat und *o*-Kresol hergestelltem Natrium-*o*-kresolat verliefen normal und betragen nach 12-stündigem Kochen in der 10-fachen Menge Xylol die sub I, nach 15-stündigem Kochen in der dreifachen Menge Xylol die sub II angegebenen Umsetzungsprocente, berechnet durch Titration des entstandenen Bromnatriums. Fast alle Proben zeigten noch kleine Mengen unzersetzten, d. h. alkalisch reagirenden Natriumkresolats.

	A. Propion	B. Butter	C. Isobutter	D. Isovaler
I.	89.2, 92.8	92.3	90.9	84.0
II.	92.6	90.7	88.1	89.0

Die nach dem Abdestilliren des Xylols hinterbliebenen schwarzbraunen Oele wurden bei der Rectification im Vacuum in folgende Antheile zerlegt:

A. *o*-Kres- $\alpha$ -oxypropionsäure-*o*-kresylester: 26 g aus 23.4 g Bromester, ber. 26 g:

Hauptfractionen bei 12 mm: a) 3.39 g (182—185°). — b) 6.39 g (185—188°). — c) 7.56 g bei 188°.

Vorlauf: 4.75 g. Nachlauf: 0.56 g. Rückstand: 1.5 g. Verlust: 1.85 g.

Fraction c) war ein hellgelbes Oel und besass bei 13 mm den Sdp. 188°; spec. Gew. 1.103 ( $\frac{150}{150}$ ).

0.1447 g Sbst.: 0.3994 g CO<sub>2</sub>, 0.0886 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.55, H 6.66.

Gef. » 75.29, » 6.85.

B. *o*-Kres- $\alpha$ -oxybuttersäure-*o*-kresylester. 32 g (ber. 24.7 g) aus 22.38 g Bromester.

Hauptfractionen bei 12 mm: a) 4.6 g (188—189°). — b) 16.0 g (189°).

Vorlauf: 9.6 g. Nachlauf: 2.3 g. Rückstand: 1 g, Verlust: 2.56 g.

Schwach gelb gefärbtes Oel, Sdp. 189° bei 12 mm. Spec. Gew. 1.091 (<sup>150/150</sup>).

0.1282 g Sbst.: 0.3586 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.06, H 7.04.

Gef. » 75.92, » 7.15.

C. *o*-Kres- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-*o*-kresylester: 24 g (bei 26 g) aus 23.6 g Bromester.

Hauptfraktionen bei 12 mm: a) 4.9 g (180—185°); b) 6.54 g (185°).

Vorlauf: 8.7 g. Nachlauf: 2.38 g. — Rückstand 1 g. — Verlust: 1.48 g.

Hellgelbes Oel, Sdp. 185° bei 11 mm. Spec. Gew. 1.092 (<sup>150/150</sup>).

0.1796 g Sbst.: 0.4995 g CO<sub>2</sub>, 0.1146 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.06, H 7.04.

Gef. » 75.78, » 7.13.

D. *o*-Kres- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-*o*-kresylester: 31 g (ber. 27.9 g) aus 25.4 g Bromester.

Hauptfraktionen bei 15 mm: 2.65 g (190—191°). — 6.5 g (191°). — 6.43 g (191—192°).

Vorlauf: 12.14 g. Rückstand: 1.3 g. Verlust: 2 g.

Hellgelbes Oel, Sdp. 191° bei 15 mm. Spec. Gew. 1.073 (<sup>150/150</sup>).

0.1151 g Sbst.: 0.3228 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.51, H 7.38.

Gef. » 76.50, » 7.56.

### III. *m*-Kresylderivate.

#### $\alpha$ -Brompropionsäure-*m*-kresylester.

100 g Brompropionylbromid, 50 g *m*-Kresol, 400 ccm Benzol wurden 15 Stunden gekocht. Robester, mit Natronlauge und Kaliumcarbonat gereinigt: 95 g.

Hauptfraction der II. Destillation: 56 g; Sdp. 137.5° bei 12 mm.

0.1010 g Sbst.: 4.17 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

Br C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 32.92. Gef. Br 33.01.

Vorlauf: 9 g. Nachlauf: 16.5 g (—139°). Rückstand: 8 g.

#### $\alpha$ -Brombuttersäure-*m*-kresylester.

100 g Brombutyrylbromid, 47 g Kresol wie oben 12 Stunden gekocht: 85 g Robester.

Hauptfraction der II. Destillation: 69 g; Sdp. 144° bei 12 mm.

Schwach gelb gefärbtes Oel.

0.1358 g Sbst.: 5.28 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 31.13. Gef. Br 31.09.

Vorlauf: 7.5 g. Nachlauf: 3 g (bis 146°). Rückstand: 1.5 g.

*α*-Bromisobuttersäure-*m*-kresylester.

Ausbeute nach 21-stündigem Kochen wie zuvor: 83 g Rohester.  
Hauptfractionen der II. Destillation bei 18 mm: 62 g (Sdp. 144°);  
Sdp. 134° bei 12 mm, hellgelbliches Oel.

0.100 g Sbst.: 3.92 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 31.13. Gef. Br 31.34.

Vorlauf: 4.8 g. Nachlauf: 7.5 g. Rückstand: 3 g

*α*-Bromisovaleriansäure-*m*-kresylester.

Ausbeute wie zuvor nach 25-stündigem Kochen: 79 g Rohester.  
Hauptfractionen der II. Destillation bei 12 mm: a) 22.5 g (148—149°)  
— b) 20 g (149—150°). — c) 5 g (150°).

Hellgelbes Oel. Sdp. 150° bei 12 mm.

0.1033 g Sbst.: 3.82 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br Ber. Br 29.52. Gef. Br 29.57.

Vorlauf: 18.5 g. Nachlauf: 4 g. — Rückstand: 5 g.

*m*-Kresoxypropionsäure-*m*-kresylester.

Natrium-*m*-kresolat mit der äquimolekularen Menge *α*-Brompropionsäure-*m* kresylester, gelöst in der 10-fachen Menge Xylol, gab folgende Umsetzungen:

Kresolat . . . . .	1.2325 g	1.2865 g	10.3979 g
Kochdauer . . . . .	4	9	9 Stdn
pCt. NaBr . . . . .	90.7	96.0	95.1

Aus dem letzten Ansatz resultirten 20 g (ber. 22 g) Rohester, der sich bei 15 mm auf folgende Fractionen vertheilte:

Vorlauf: 7.5 g. Nachlauf: 1.5 g.

Hauptfraction: 8.3 g. Sdp. 199° bei 15 mm.

Der ein schwach gelb gefärbtes Oel darstellende Ester ist in Wasser unlöslich, in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich.

0.1356 g Sbst.: 0.3736 g CO<sub>2</sub>, 0.0894 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.55, H 6.66.

Gef. » 75.15, » 6.80.

*m*-Kresoxybuttersäure-*m*-kresylester. Umsetzungen wie oben.

Kresolat . . . . .	1.0917 g	1.182 g	0.8282 g	10.1248 g
Kochdauer . . . . .	4	9	21	15 Stdn.
pCt. NaBr . . . . .	82.1	84.8	91.5	95.0.

Das Rohöl des letzten Ansatzes wog 25 g. Fractionen bei 12 mm:

Vorlauf: 7.5 g. Nachlauf: 3.5 g. Hauptfraction: 9 g. Sdp. 202°, bei 15 mm.



0.1325 g Sbst.: 0.3683 g CO<sub>2</sub>, 0.0863 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.06, H 7.04.

Gef. » 75.00, » 7.28.

*m*-Kresoxyisobuttersäure-*m*-kresylester. Umsetzungen wie oben.

Kresolat . . . . .	1.2616 g	1.0684 g	1.2057 g	10.2059 g
Kochdauer . . . . .	4	9	21	20 Stdn.
pCt. NaBr . . . . .	85.2	88.5	92.7	93.9.

Rohöl: 23 g. Fractionen bei 12 mm: Vorlauf: 10 g. Hauptfraction: 10 g. Sdp. 201° bei 15 mm.

0.1586 g Sbst.: 0.4409 g CO<sub>2</sub>, 0.1026 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.06, H 7.04.

Gef. » 75.80, » 7.23.

*m*-Kresoxyisovaleriansäure-*m*-kresylester. Umsetzungen wie zuvor.

Kresolat . . . . .	1.2150 g	1.2752 g	1.2545 g	9.7178 g
Kochdauer . . . . .	4	9	21	20 Stdn.
pCt. NaBr . . . . .	83.5	89.7	88.1	88.3

Rohöl: 23 g. Vorlauf: 7.5 g. Nachlauf: 1 g. Hauptfraction: 13 g. Sdp. 202° bei 15 mm.

0.1805 g Sbst.: 0.5050 g CO<sub>2</sub>, 0.1200 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.51, H 7.38.

Gef. » 76.30, » 7.40.

#### IV. *p*-Kresylderivate.

*α*-Brompropionsäure-*p*-kresylester. Sdp. 137° bei 12 mm.

0.5451 g Sbst.: 22.25 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 32.92. Gef. Br 32.65.

*α*-Brombuttersäure-*p*-kresylester. Sdp. 148.5° bei 12 mm.

0.2240 g Sbst.: 8.65 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 31.13. Gef. Br 30.89.

*α*-Bromisobuttersäure-*p*-kresylester. Sdp. 135.2° bei 12 mm; erstarrte zu farblosen Krystallen. Pyramiden aus Ligroin, Schmp. 39°.

0.1295 g Sbst.: 5.05 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 31.13. Gef. Br 31.19.

*α*-Bromisovaleriansäure-*p*-kresylester. Sdp. 154.5° bei 12 mm.

0.2140 g Sbst.: 7.85 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 29.52. Gef. Br 29.34.

*p*-Kresoxypropionsäure-*p*-kresylester.

Die Umsetzungen mit Natrium-*p*-kresolat wie oben gaben in Xylol:

Kresolat . . . . .	0.641 g	1.4826 g	12.1312 g
Kochdauer . . . . .	9	12	15 Stdn.
pCt. NaBr . . . . .	81.0	83.6	93.8

Fractionen der letzten Portion (39 g) bei 40 mm. Vorlauf: 7.5 g Oel (— 200°), Hauptfraction (200—235°): 19 g. Diese erstarrte. Farblose, kleine, warzenförmig gruppierte Nadeln aus Ligroin. Schmp. 90°; Sdp. 200° bei 15 mm.

0.1776 g Sbst.: 0.4917 g CO<sub>2</sub>, 0.1067 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.55, H 6.66.

Gef. » 75.48, » 6.72.

*p*-Kresoxybuttersäure-*p*-kresylester.

Kresolat . . . . .	0.5961 g	1.4450 g	7.5675 g
Kochdauer . . . . .	9	9	9 Stdn.
pCt. NaBr . . . . .	73.1	79.1	87.6

Rohester der letzten Portion: 16.4 g. Vorlauf: 6 g. Hauptfraction: 8.2 g. Sdp. 203° bei 15 mm.

0.1436 g Sbst.: 0.3989 g CO<sub>2</sub>, 0.0908 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.06, H 7.04.

Gef. » 75.77, » 7.07.

*p*-Kresoxybuttersäure-*p*-kresylester.

Kresolat . . . . .	0.8303 g	0.6656 g	12.1827 g
Kochdauer . . . . .	9	9	24 Stdn.
pCt. NaBr . . . . .	60.3	63.5	84.8

Rohester der letzten Portion: 28 g. Vorlauf: 5.89 g. Hauptfraction: 19.2 g. Sdp. 197° bei 15 mm.

0.1791 g Sbst.: 0.4972 g CO<sub>2</sub>, 0.1142 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.06, H 7.04.

Gef. » 75.71, » 7.13.

*p*-Kresoxyisovaleriansäure-*p*-kresylester.

Kresolat . . . . .	0.8129 g	0.6103 g	1.1146 g	10.9655 g
Kochdauer . . . . .	9	9	9	24 Stdn.
pCt. NaBr . . . . .	45.6	46.9	51.3	76.5

Um hier zu einem bromfreien Endproduct zu kommen, musste mehrfach im Vacuum rectificirt und die Darstellung wiederholt werden. Schliesslich wurden aus 14.7 g Kresolat 16.8 g als höchstsiedende Fraction erhalten, die sich bei der Analyse als rein erwies. Farbloses, sehr dickes Oel, Sdp. 215° bei 15 mm.

0.1980 g Sbst.: 0.5550 g CO<sub>2</sub>, 0.1319 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.51, H 7.38.

Gef. » 76.43, » 7.45.