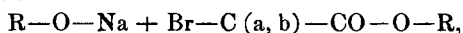
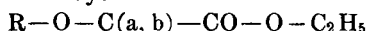


ergab qualitativ nur insofern Unterschiede, als die Bromfettsäurethymylester glatt und rein aus den Säurebromiden und Thymol gewonnen werden können, beim Carvacrol aber die Verwendung des Natriumsalzes notwendig erscheint. Für die Bildung des Verkettungsproducts:



sind vorläufig quantitativ keine grossen Unterschiede unter den gewählten Versuchsbedingungen aufgetreten; die früher bei Carvacryl und Thymyl<sup>1)</sup> für die Systeme



gefundenen Differenzen werden sicher wieder bei den noch zu bringenden Zahlen des zeitlichen Verlaufs auftreten.

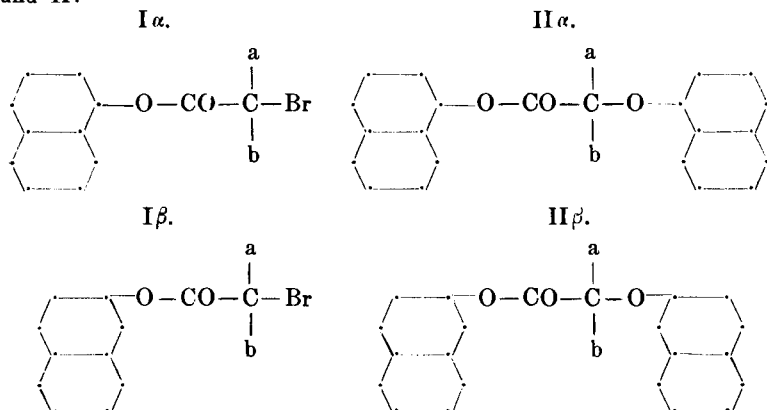
### 615. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

#### LXVIII. Umsetzungen der $\alpha$ -Bromfettsäure-Naphtyl- und -Guajaoyl-Ester mit Natrium-Naphtolaten und -Guajacolaten.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laborat. d. Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 31. October 1906.)

Der Vergleich der beiden Naphtylreste in den Systemen I und II:



ergab, dass von I $\alpha$  das Isovalerderivat aus  $\alpha$ -Naphtol, das Propion- und Butyr-Derivat aus Natrium- $\alpha$ -naphtolat erhalten werden, das Isobutylderivat aber wegen der Tendenz, Bromwasserstoff abzuspalten, vorläufig nicht rein dargestellt werden konnte. Die dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1275 [1900].

System I $\beta$  entsprechenden 4 Körper wurden alle in guter Ausbeute gewonnen. Von den Verkettungsproducten gelang es, für II $\alpha$  nur das Propion- und Butyr-Derivat darzustellen, das Isobutyr- und Isovaler-Derivat nicht, trotzdem die Bromnatriummenge 91 bezw. 85 pCt. der Theorie betrug. Die dem System II $\beta$  entsprechenden Körper wurden leicht rein erhalten. Bei ihrer Bildung tritt in wechselnden Beträgen (27—65 pCt) Abspaltung von  $\beta$ -Naphthol ein.

#### $\alpha$ -Naphtylderivate von Hrn. M. Gussew.

Vorversuche hatten ergeben, dass man aus Naphtol und den Bromfettsäurebromiden nur den  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure- $\alpha$ -naphtylester rein darstellen kann, da er verhältnissmässig leicht krystallisirt. Die niedrigeren Homologen aber konnten von den Nebenproducten nicht durch Rectification befreit werden; selbst im Vacuum traten Zersetzungen ein. Es wurden daher die Säurebromide mit Natrium-naphtolat umgesetzt. Das Salz war 98-procentig und mittels Natriumalkoholat hergestellt worden. Es empfiehlt sich nicht, zu grosse Mengen auf einmal in Arbeit zu nehmen.

#### $\alpha$ -Brompropionsäure- $\alpha$ -naphtylester.

Aus 41.5 g Naphtolat, das gerade vom Verdünnungsmittel (Benzol) bedeckt war, und 54 g  $\alpha$ -Brompropionylbromid. Reaction nach schwachem Erwärmen neutral. Vom Bromnatrium wurde abfiltrirt. Das Filtrat wurde rasch in einem Zuge im Vacuum destillirt, da bei Unterbrechung Zersetzung eintrat: 35 g zwischen 250—255° bei 68 mm. Rectificirt: 243—246° bei 65 mm.

Hellgelbes, dickes Oel. Sdp. (corr.) 190° bei 15 mm.

1.27 g Sbst.: 45.5 ccm  $n_{10}^{20}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 28.67. Gef. Br 28.66.

#### $\alpha$ -Brombuttersäure- $\alpha$ -naphtylester.

Aus 41.5 g Naphtolat und 57.5 g  $\alpha$ -Brombutyrylbromid wie zuvor: 34 g zwischen 255—260° bei 85 mm. Rectification: Sdp. 227—230° bei 30 mm.

Hellgelbes, dickes Oel. Sdp. (corr.) 198° bei 15 mm.

0.8420 g Sbst.: 28.5 ccm AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 27.30. Gef. Br 27.08.

#### $\alpha$ -Bromisobuttersäure- $\alpha$ -naphtylester.

Ausbeute aus obigem Ansatz 31 g vom Sdp. 240—245° bei 95 mm; Rectification: Sdp. 215—220° bei 35 mm unter Zersetzung.

Hellgelbes, dickes Oel. Sdp. (corr.)  $186.5^{\circ}$  bei 15 mm unter Zersetzung. Wegen der Abspaltung von Bromwasserstoff entspricht der Bromgehalt nicht der Theorie.

0.7400 g Sbst.: 21 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 27.30. Gef. Br 22.80.

#### $\alpha$ -Bromisovaleriansäure- $\alpha$ -naphthylester.

44 g Naphtol, 75 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäurebromid wurden in Benzol gekocht, wobei 7 Stdn. lang Bromwasserstoff entwich. Der Rohester wurde mit kalter Natronlauge, dann mit Wasser geschüttelt, die Benzollösung geschieden, mit Natriumsulfat getrocknet und schliesslich das Benzol abdestillirt. Das hinterbliebene, dunkelgefärbte Oel wurde in der Kälte fest. Einmal aus Ligroin umkrystallisirt, hatte der Ester (76 g) den Schmp.  $62^{\circ}$ , der nach weiterem Umkrystallisiren auf  $68^{\circ}$  hinaufging. Die farblosen Blättchen sind in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.10 g Sbst.: 3.27 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 26.06. Gef. Br 26.20.

#### $\alpha$ -Naphtoxypropionsäure- $\alpha$ -naphthylester.

16.5 g Brompropionsäurenaphthylester (s. o.) und 9.6 g Natriumnaphtolat wurden mit 100 ccm Xylol 10 Stdn. am Kühler gekocht. Der Bodenkörper reagirte nach dieser Zeit gegen Phenolphthalein neutral. Erhalten Bromnatrium: 5.5 g, ber. 5.6 g, also 98 pCt. Umsetzung. Das Xylol-Filtrat, das an Natronlauge etwa 0.6 g Naphtol abgegeben hatte, hinterliess 18 g braunen, dickflüssigen Rohester, [der nach 2 Tagen zu einem krystallinischen Brei erstarrte. Harzige Beimengungen wurden durch Waschen mit Ligroin und etwas Benzol entfernt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei  $94-96^{\circ}$ , sind löslich in kaltem Aceton, Aether, Chloroform, Benzol, in heissem Alkohol, Ligroin und Eisessig.

0.1740 g Sbst.: 0.5142 g CO<sub>2</sub>, 0.0824 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.71, H 5.27.

Gef. » 80.62, » 5.30.

#### $\alpha$ -Naphtoxybuttersäure- $\alpha$ -naphthylester.

Darstellung wie oben. Aus 7.41 g Bromester, 4.2 g Naphtolat und 100 ccm Xylol nach 10-stündigem Kochen: 2.3 (ber. 2.6 g) Bromnatrium, also 88.5 pCt. Umsetzung. Der Rohester stellte eine sehr dickflüssige, dunkelbraune Masse dar, die nach 2 Tagen fest wurde. Reinigung und Löslichkeit wie oben. Blättchen. Schmp.  $96^{\circ}$ .

0.0587 g Sbst.: 0.1720 g CO<sub>2</sub>, 0.0296 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.91, H 5.62.

Gef. » 80.97, » 5.71.

Die analogen Umsetzungen der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure- $\alpha$ -Naphthylester ergaben zwar nach längerem Kochen in Xylol 91 bzw. 85 pCt. Bromnatrium, es gelang aber trotz wiederholter Versuche nicht, analysenreine Producte zu erhalten. Die harzartigen Körper konnten nicht krystallisirt und auch nicht im Vacuum destillirt werden.

$\beta$ -Naphtylderivate von Hrn. A. Willums.

$\alpha$ -Brompropionsäure- $\beta$ -naphthylester.

84 g 96-procentiges, aus Natriumäthylat hergestelltes Natrium- $\beta$ -naphtolat wurden in 300 ccm Benzol suspendirt und mit 104 g Brompropionsäurebromid allmählich versetzt. Anfangs musste wegen der starken freiwilligen Erwärmung gekühlt werden. Zuletzt wurde eine halbe Stunde am Kühler gekocht, wobei die Reaction des Bodenkörpers (Phenolphthaleïn-Indicator) neutral wurde. Die Masse wurde mit Wasser geschüttelt, die Titration des Broms nach Volhard in der wässrigen Schicht ergab 99.3 pCt. Umsetzung. Die Benzolschicht wurde mit Natronlauge, dann mit Wasser geschüttelt, schliesslich mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtriren von Benzol durch Abdestilliren im Vacuum befreit. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroïn, sowie aus Eisessig lieferte 75 g farbloser, in Warzen gruppirter Kryställchen vom Schmp. 74°. Sdp. 194° bei 15 mm. Sie sind löslich in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigsäureäthylester, in heissem Ligroïn und Eisessig.

0.1162 g Sbst.: 10.35 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 28.71. Gef. Br 28.43.

$\alpha$ -Brombuttersäure- $\beta$ -naphthylester.

Darstellung wie zuvor, Umsetzung 97.7 pCt. Der Benzol-Rückstand wurde erst nach längerem Stehen bzw. Rühren fest. Es blieb verhältnissmässig viel ölige Mutterlauge, die theils auf dem Vacuumfilter, theils auf der Thonplatte abgesaugt wurde. Ein mit ihr angelegter Destillationsversuch im Vacuum ergab stark nach Buttersäure riechende Zersetzungsproducte; von 7 g Oel konnten nur etwa 2.5 g übergetrieben werden. Die Krystalle wurden aus Ligroïn (Sdp. 40—50°) umkrystallisirt. Farblose Blättchen, Schmp. 54°, Sdp. 202° bei 15 mm. Löslichkeit wie oben. Die ölige Mutterlauge ergab nach längerem Stehen noch weitere Krystalle desselben Körpers.

0.789 g Sbst.: 27 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 27.30. Gef. Br 27.09.

Der schlechten Ausbeute wegen wurde der Versuch mit 41 g Natriumnaphtolat, das eben nur von Benzol bedeckt war, und 57.5 g Brombutyrylbromid, das langsam zugegeben wurde, wiederholt. Hier liess sich aus der von Bromnatrium abfiltrirten Benzollösung, wenn rasch im Vacuum in einem Zuge weiterdestillirt wurde, zwischen 255—258° (b = 85 mm) in normaler Ausbeute der Ester als langsam fest werdendes Oel übertreiben.

*α*-Bromisobuttersäure-*β*-naphtylester.

Darstellung wie zuvor: 96.6 pCt. Bromnatrium. Der Benzolrückstand wurde rasch fest. Ausbeute fast quantitativ. Aus Ligroïn farblose Blättchen, Schmp. 97—98°, Sdp. 185° bei 15 mm. Löslichkeit wie zuvor.

0.3327 g Sbst.: 11.2 ccm AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 27.30. Gef. Br 27.04.

*α*-Bromisovaleriansäure-*β*-naphtylester.

Darstellung wie zuvor: 100 pCt. Bromnatrium. Reinigung mittels Ligroïn. Ausbeute quantitativ. Derbe Krystallmasse, Schmp. 51°; Sdp. 205° bei 15 mm. Löslichkeit wie zuvor.

1.028 g Sbst.: 32.9 ccm AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. Br 26.06. Gef. Br 26.63.

*β*-Naphth-*α*-oxypropionsäure-*β*-naphtylester.

15 g Brompropionsäurenaphthylester und 9 g Natrium-*β*-naphtolat (99-proc.) wurden 12 Std. mit 100 ccm Xylol am Kühler gekocht. Der Bodenkörper reagirte mit Phenolphthaleïn neutral 5.57 g (ber. 5.67); das Natriumbromid wurde abfiltrirt. Die Xylollösung wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der Lauge wurden nach dem Ansäuern durch Aether 2.5 g *β*-Naphthol (rectificirt) ausgeschüttelt, mithin 32 pCt. Spaltung. Die mit Wasser geschüttelte Xylollösung wurde geschieden und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Xylol wurde im Vacuum möglichst abdestillirt. Der Rückstand, eine harzige, dunkelgefärbte Masse, wurde nach 3 Tagen fest: 14.5 g harziger Krystallbrei. Beim Reiben mit Aether ging das Harz in Lösung. Die hinterbleibenden Krystalle: 5.7 g wurden zweimal aus Eisessig umkrystallisirt. Feine Nadeln, Schmp. 95—96°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in kaltem Benzol, Aceton und Chloroform, in heissem Aether, Alkohol und Eisessig.

0.1209 g Sbst.: 0.3572 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.71, H 5.27.

Gef. » 80.60, » 5.20.

$\beta$ -Naphth- $\alpha$ -oxybuttersäure- $\beta$ -naphthylester.

15 g Brombuttersäurenaphthylester gab mit der äquimolekularen Menge Naphtolat nach 4-stündigem Kochen mit 100 ccm Toluol: 3.6 g Bromnatrium, 4.5 g  $\beta$ -Naphtol, also 65 pCt. Spaltung. Der Toluol-Rückstand wurde fest. Nach dem Reiben mit Aether konnten aber nur 1.5 g Krystalle abgesogen werden. Aus Eisessig krystallisirten Blättchen. Schmp. 80—82°.

Unlöslich in Ligroin, löslich in kaltem Benzol, Chloroform, Aceton, in heissem Alkohol, Aether und Eisessig.

0.1519 g Sbst.: 0.4514 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.91, H 5.62.  
Gef. » 81.06, » 5.64.

 $\beta$ -Naphtoxyisobuttersäure- $\beta$ -naphthylester.

15 g Bromester wie zuvor in 100 ccm Xylol bis zu neutraler Reaction des Bodenkörpers gekocht: 4.97 g (ber. 5.61 g) Bromnatrium, 3.5 g rect. Naphtol, also 47 pCt. Spaltung. Der harzige Xylolrückstand, von dem etwa 3 g verloren gegangen waren, lieferte 13 g halbkrySTALLINISCHE Masse. Der Aether hinterliess 5.1 g Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig rein waren. Derbe Nadeln, Schmp. 100°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei dem obigen Isomeren.

0.1423 g Sbst.: 0.4221 g CO<sub>2</sub>, 0.0739 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.91, H 5.62.  
Gef. » 80.89, » 5.81.

 $\beta$ -Naphtoxyisovaleriansäure- $\beta$ -naphthylester.

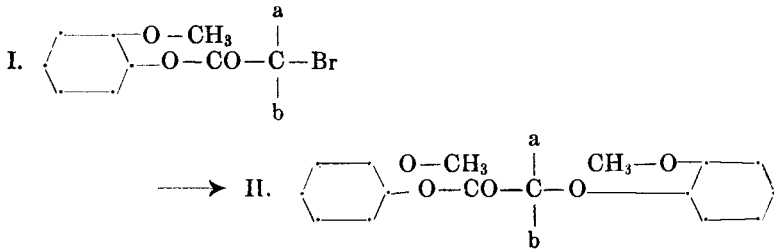
15 g Ester wie zuvor gaben 4.9 g (ber. 5.0 g) Bromnatrium und 1.9 g Naphtol, also Spaltung: 27 pCt. Die Aufarbeitung des Xylolrückstandes (14 g Krystallbrei) lieferte als in Aether unlöslich 9.1 g Krystallpulver, das zweimal aus heissem Eisessig umkrystallisirt wurde. Derbe, prismatische Nadeln, Schmp. 106°. Löslichkeit wie oben.

0.1211 g Sbst.: 0.3601 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 81.08, H 5.95.  
Gef. » 81.10, » 5.98.

## Guajacylverbindungen (von Hrn. J. Wielowieyski).

Die Darstellung der Systeme:



stieß weder qualitativ noch quantitativ auf Schwierigkeiten. Höchstens ist der Einfluss von a und b beim Isovalerderivat bemerkbar, wo die Bildung von freiem Guajacol beim Uebergang von I in II zu Tage tritt.

 $\alpha$ -Brompropionsäure-guajacylester.

174 g  $\alpha$ -Brompropionsäurebromid und 100 g Guajacol wurden in 500 ccm Benzol gekocht, bis die Bromwasserstoff-Entwicklung aufhörte, wozu circa 40 Stdn. nöthig waren. Die Benzollösung wurde mit Natronlauge und mit Wasser gewaschen, mit geglühter Pottasche getrocknet und sodann das Benzol im Vacuum abdestillirt. Der Rückstand (147 g) gab bei 30 mm 32 g ( $-160^\circ$ ) und 112 g ( $160-178^\circ$ ). Die letztere Fraction lieferte den reinen Körper, Sdp.  $153^\circ$  bei 12 mm; hellgelbes Oel.

0.2328 g Sbst.: 8.98 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 30.89. Gef. Br 30.79.

 $\alpha$ -Brombuttersäure-guajacylester.

Darstellung wie zuvor. 145 g Rohester (aus 150 g Bromid) gaben bei 30 mm: 38 g ( $-175^\circ$ ) und 105 g ( $175-184^\circ$ ). Die letztere breiähnliche Fraction ergab erst nach zweimal wiederholter Rectification im Vacuum eine farblose Hauptfraction, Sdp.  $159^\circ$  bei 15 mm, mit dem richtigen Bromgehalt.

0.2182 g Sbst.: 8.05 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung. — 0.2369 g Sbst.: 8.7 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 29.30. Gef. Br 29.51, 29.38.

 $\alpha$ -Bromisobuttersäure-guajacylester.

Darstellung wie oben. 132 g Rohester (aus 150 g Bromid) gaben bei 30 mm: 13 g ( $-163^\circ$ ) und 116 g ( $163-169^\circ$ ). — Die Hauptfraction lieferte bei der folgenden Destillation (b = 15–16 mm) folgende

Antheile: 29.5 g ( $-160^{\circ}$ ) + 41 g ( $160^{\circ}$ ) + 13 g ( $160-161^{\circ}$ ) + 29.5 g ( $161-165^{\circ}$ ).

Farbloses, schwer bewegliches Oel, Sdp.  $149.5^{\circ}$  bei 12 mm.

0.2237 g Sbst.: 8.21 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> Br. Ber. Br 29.38. Gef. Br 29.36.

#### $\alpha$ -Bromisoveleriansäure-guajacylester.

Die Darstellung erforderte bei 150 g Bromid 45 Stdn. Der Benzol-Rückstand erstarrte: 95 g. Monokline Prismen aus Ligroin, Schmp.  $69^{\circ}$ . Sdp.  $165-165.3^{\circ}$  bei 12 mm. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.1995 g Sbst.: 6.90 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub> Br. Ber. Br 27.87. Gef. Br 27.67.

#### $\alpha$ -Guajacyloxypropionsäure-guajacylester.

22.8 g Bromester und 12.9 g Natriumguajacolat (99.3-proc.) gaben, mit Xylol bis zu neutraler Reaction gekocht, 94 pCt. Umsetzung. Von den 33 g Rohester gingen bei 14 mm 18 g von  $223-225^{\circ}$  und 5 g von  $225-235^{\circ}$  über. Diese beiden Fractionen erstarrten krystallinisch. Schmp.  $64^{\circ}$  (aus verdünntem Alkohol). Sdp.  $226^{\circ}$  bei 15 mm (corr.)

0.1760 g Sbst.: 0.4348 g CO<sub>2</sub>, 0.0942 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 67.54, H 5.96.

Gef. » 67.38, » 5.99.

#### $\alpha$ -Guajacyloxybuttersäure-guajacylester.

27.3 g Bromester, 14.6 g Guajacolat mit 100 ccm Xylol 8 Stdn. gekocht, zeigten neutrale Reaction und gaben 98 pCt. Umsetzung. Von den 33 g Rohester gingen 16 g bei  $260^{\circ}$  ( $b = 30$  mm) über. Nach nochmaliger Rectification: Sdp.  $231^{\circ}$  bei 15 mm (corr.). Farbloses Oel, das sehr zähflüssig, aber nicht fest wurde.

0.2362 g Sbst.: 0.5916 g CO<sub>2</sub>, 0.1336 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 68.36, H 6.33.

Gef. » 68.29, » 6.31.

#### $\alpha$ -Guajacylisobuttersäure-guajacylester.

41 g Bromester, 22 g Guajacolat mit 120 ccm Xylol 14 Stunden gekocht, reagirten noch schwach alkalisch. Umsetzung 94 pCt. 35 g Rohester lieferten 15 g vom Sdp.  $250-255^{\circ}$  bei 30 mm. Nach der zweiten Destillation war der corr. Sdp.  $221^{\circ}$  bei 15 mm. Aussehen wie voriger.

0.2513 g Sbst.: 0.6294 g CO<sub>2</sub>, 0.1435 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 68.36, H 6.33.

Gef. » 68.31, » 6.27.



$\alpha$ -Guajacylisovaleriansäure-guajacylester.

35 g Bromester, 19 g Guajacolat mit 120 ccm Xylol nach 14-stündigem Kochen noch schwach alkalisch. Umsetzung 89 pCt. 35 g Rohester, der einen grösseren Vorlauf (abgespaltenes Guajacol) und 14 g vom Sdp. 265—272° bei 35 mm lieferte. Rectificirt: Sdp. 259—262° bei 25 mm; Sdp. 230° bei 15 mm (corr.). Eigenschaften wie oben.

0.1820 g Sbst.: 0.4606 g CO<sub>2</sub>, 0.1095 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 69.08, H 6.67.

Gef. » 69.01, » 6.73.

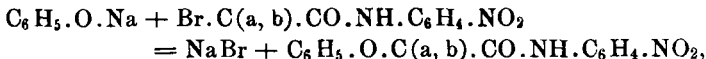
## 616. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LXIX.  $\alpha$ -Bromfettsäure-nitrophenylester.

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

(Eingegangen am 31. October 1906.)

In der vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup>: »Ueber Anomalien bei Verkettungen« ist auch schon der damals ziemlich vereinzelt dastehende Fall erwähnt, dass *o*-Nitrophenolnatrium mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäure-äthylester nicht in Reaction tritt. In der ausführlichen Abhandlung<sup>2)</sup> ist dann gezeigt worden, dass *o*-Nitrophenoxyderivate der Propion-, Butter- und Isovalerian-Säure sowohl als Aethylester wie als Säuren erhalten werden konnten, dass sich ferner vom *m*-<sup>3)</sup> und *p*-Nitrophenyl ausser den genannten noch die Derivate der Isobuttersäure gewinnen liessen. In einer weiteren Mittheilung<sup>4)</sup> ist gezeigt worden, dass die Umsetzung von Natriumphenolat mit sämmtlichen Nitrophenylamiden der  $\alpha$ -Bromfettsäuren:



reagirt, dass aber bei dieser Reaction Isobutyr (a = b = CH<sub>3</sub>) die höchsten Procente der Umsetzung giebt. Es ist sonach bei diesen Verkettungen nicht lediglich eine »sterische Verhinderung« seitens der Methylzweige das Ausschlaggebende, sondern die Haftenergie des

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und P. Walden, diese Berichte 27, 1494 [1894].

<sup>2)</sup> Daselbst 33, 1592 [1900].

<sup>3)</sup> Daselbst S. 1599, Z. 11 v. o. muss es heissen: »durch heisses Wasser entfernt« statt »durch Wasserdampf abgetrieben«.

<sup>4)</sup> Daselbst 34, 2069 [1901].