

sich mit dem eben beschriebenen Oxydationsproduct als identisch erwies.

0.1552 g Sbst.: 0.4397 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1555 g Sbst.: 17.8 ccm N (16.5°, 734 mm).

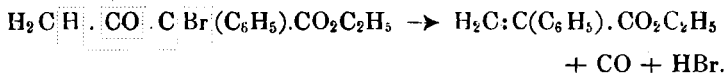
C₂₁H₁₅ON₃. Ber. C 77.54, H 4.62, N 12.95.
Gef. » 77.30, » 4.55, » 13.04.

628. Otto Dimroth und Max Eble: Kohlenoxyd-Spaltung des α -Brom- α -phenyl-acetessigesters.

(Eingegangen am 8. November 1906.)

Vor einiger Zeit wurde mitgetheilt¹⁾, dass der α -Brom- α -phenyl-propionylessigester bei der Destillation mit Wasserdampf unter Austritt von Bromwasserstoff und Abspaltung von Kohlenoxyd in Methyl-atropasäure übergeht.

Ganz analog verhält sich das niedrigere Glied dieser Reihe, der α -Brom- α -phenyl-acetessigester; er zerfällt in Bromwasserstoff, Kohlenoxyd und Atropasäureester:



Doch ist hier die Spaltung weniger glatt: die Ausbeute schwankte bei einzelnen Versuchen bedeutend und betrug im günstigsten Fall 30 pCt. der Theorie.

Der α -Bromphenylacetessigester wurde nach Analogie der Darstellung des α -Bromacetessigesters²⁾ erhalten, indem Phenylacetessigester mit Eis gemischt und langsam die berechnete Menge Brom zutropft wurde. Es ist eine zähflüssige Substanz, die sich bei der Destillation im Vacuum zersetzt und nicht in reinem Zustand gewonnen wurde. Das Rohproduct wurde nach Zusatz der nöthigen Menge Soda mit Wasserdampf destillirt.

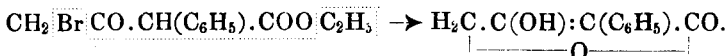
Unter Entwicklung von Kohlenoxyd destillirte ein helles Oel über, das noch schwach bromhaltig war und deshalb ein zweites Mal derselben Behandlungsweise unterworfen wurde. Der Ester wurde verseift und die Atropasäure durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation enthielt, ausser einer in Alkalien unlöslichen, schmierigen Masse, noch 1-Phenyltetrensäure,

¹⁾ Dimroth und Feuchter, diese Berichte 36, 2251 [1903].

²⁾ Conrad, ebenda 29, 1042 [1896].

die ihre Entstehung einer theilweisen Umlagerung des α -Bromesters in γ -Brom- α -phenylacetessigester verdankt:



Die 1-Phenyl-tetronsäure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, aus verdünntem Alkohol in Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, ist aber unlöslich in Aether und Benzol. Schmp. 254⁰.

0.1849 g Sbst.: 0.4626 g CO₂, 0.0728 g H₂O.

C₁₀H₈O₃. Ber. C 68.18, H 4.55.

Gef. » 68.24, » 4.44.

0.1608 g Sbst. verbrauchen zur Neutralisation (Indicator Phenolphtaleïn 9.13 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH. Ber. 9.13 ccm.

Um den Constitutionsbeweis zu führen¹⁾, haben wir die Phenyl-tetronsäure 30 Stunden mit Barytwasser gekocht; sie zerfällt dabei, wie zu erwarten, in Phenyl-essigsäure und Glykolsäure.

629. Eug. Grandmougin: Reduction von Nitro-azokörpern mit Natriumhydrosulfit.

(III. Mittheilung über Hydrosulfite).

(Eingegangen am 12. November 1906).

In einer früheren Mittheilung²⁾ hatten wir gezeigt, dass sich Natriumhydrosulfit sehr gut zum Aufspalten von Azoverbindungen eignet und ebenso wohl zum präparativem Arbeiten wie zu Constitutionsbestimmungen verwandt werden kann. Im letzteren Falle hat man meistens noch den Vortheil, dass sämmtliche Spaltungsproducte leicht zu fassen sind, was bei der älteren Zinnsalz-Methode nicht immer oder nur auf umständliche Weise möglich ist.

Bei weiterem Studium dieser Reducionsmethode erschien es wünschenswerth, festzustellen, wie sich nitrirte Azokörper bei der Spaltung verhalten würden.

Die Nitrogruppe wird, wie wir fanden und wie auch von anderer Seite nachgewiesen wurde³⁾, zur Amidogruppe reducirt; immerhin war es geboten, zu untersuchen, ob thatsächlich aus einem mononitrierten Azokörper das zugehörige Diamin entsteht.

¹⁾ Vergl. Wolff, Ann. d. Chem. 288, 1 [1895]: 291, 226 [1896].

²⁾ Diese Berichte 39, 2494 [1906].

³⁾ J. Aloy, A. Frébault und A. Rabaut, Chem. Centralbl. 1905, I, 1602; II, 229; F. Gaess, diese Berichte 32, 232 [1899].