

0.1424 g Sbst.: 23.3 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 18.0. Gef. N 18.4.

Benzalverbindung. Ein Gemisch von Hydrindon, Aldehyd und 50-prozentiger Natronlauge erstarrt beim Schütteln sofort zu einem dicken, orangefarbigem Brei. Säuert man nach einiger Zeit mit Salzsäure an, so scheidet sich eine ölige Substanz ab, die beim Verreiben mit Alkohol fest wird und daraus umkrystallisiert werden kann.

Glasglänzende, gelbliche, flache Nadelchen vom Schmp. 114°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Ligroin, schwerer in Äther. Löslich in Alkalien.

0.1884 g Sbst.: 0.5669 g CO_2 , 0.1061 g H_2O .

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81.8, H 6.1.

Gef. > 82.1, > 6.3.

Greifswald, Chemisches Institut.

401. J. v. Braun und H. Deutsch: Über neue Halogen-Verbindungen der normalen Butan-Reihe.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.)

(Eingegangen am 11. November 1911.)

In der ersten Abhandlung über die Spaltung quartärer Ammoniumhydroxyde¹⁾ hat der eine von uns gezeigt, daß die Richtung des Zerfalls bei Verbindungen $X.N(CH_2)_3.OH$, worin X eine beliebige Kohlenwasserstoffkette bedeutet, nicht beeinflußt wird, wenn X an seinem Ende eine Substitution erleidet, und daß insbesondere phenoxylierte quartäre Ammoniumhydroxyde, $C_6H_5O.(CH_2)_x.N(CH_2)_3.OH$, beim Zerfall fast im selben Umfang wie die phenoxylfreien Verbindungen Trimethylamin und Wasser abspalten unter gleichzeitiger Bildung ungesättigter Äther, $C_6H_5O.C_xH_{2x-1}$. Über die Konstitution dieser letzteren wurde die Vermutung geäußert, daß sie wohl, in Analogie mit den Zerfallsprodukten andersartig substituierter Ammoniumhydroxyde, die Doppelbindung am Ende ihrer Kohlenstoffkette tragen, $[C_6H_5O.(CH_2)_{x-2}.CH:CH_2]$; diese Annahme bedurfte aber noch der experimentellen Begründung. Wir haben uns bemüht, diesen Beweis zu erbringen, und wählten unter mehreren sich bietenden Wegen einen, dessen Durchforschung zugleich eine ganz neue synthetische Verwendbarkeit der ungesättigten Phenoläther versprach: Er besteht in ihrer Behandlung zunächst mit Brom, wobei die Doppelbindung abgesättigt wird, und dann mit Bromwasserstoff,

¹⁾ A. 382, 1 [1911].

wobei unter Abspaltung von Phenol ein drittes Atom Brom in das Molekül eingefügt wird $[\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_{x-2} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}]$. Ein solches Tribromid muß nun, ganz analog dem kürzlich von J. v. Braun und W. Sobecki¹⁾ aus α -Pipicolin dargestellten 1.4.5-Tribromhexan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, mit Magnesium unter Verlust der zwei benachbarten Bromatome in das Magnesium-Derivat des ungesättigten Bromids $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_{x-2} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ übergehen und somit den ungesättigten Rest $-(\text{CH}_2)_{x-2} \text{CH} : \text{CH}_2$ als Baustein für eine Reihe von Umsetzungen liefern.

Wir haben diese Reihe von Reaktionen am Beispiel des Phenoxy-butylens, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_7$, aus [Phenoxy-butyl]-trimethyl-ammoniumhydroxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$, genau untersucht und konnten über das Dibromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_2$ und das Tribromid $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_3$ zum Magnesium-Derivat des Brom-butylens, $\text{Br} \cdot \text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_7$, gelangen, das sich u. a. in Allyl-essigsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, verwandeln ließ, woraus die 1.3.4-Stellung der Bromatome im Tribromid, $[\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}]$, und die von vornherein vermutete Endstellung der Doppelbindung im Phenoxy-butylen, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2]$, hervorgeht.

Daß auch die beim Zerfall homologer phenoxylierter Ammoniumhydroxyde entstehenden Phenyl-alkylenäther die Doppelbindung am Ende ihrer aliphatischen Kette tragen, halten wir aus Analogiegründen für recht sicher, und ebenso bestimmt erwarten wir, daß die nunmehr in zwei Fällen glatt durchgeführte Bildung ungesättigter Verbindungen aus Olefin-Phenoläthern und Tribromiden sich noch in vielen anderen Fällen wird anwenden lassen. Das erschließt aber die Aussicht auf die Synthese einer langen Reihe von ungesättigten Verbindungen, um so mehr, als für die Darstellung der Alkylen-phenoläther sich, wie wir demnächst zeigen werden, mehrere neue Methoden bequem in Anwendung bringen lassen.

Wie das Brom, so addiert sich auch Bromwasserstoff an das Phenoxy-butylen; das hierbei resultierende 1-Phenoxy-3-brombutan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{Br}$, ist ähnlich reaktionfähig, wie das lange bekannte 1-Phenoxy-3-brompropan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Br}$, so daß die mit Hilfe dieses letzteren durchgeführten Synthesen (z. B. die des Pyrrolidins²⁾, des Phenoxy-butylchlorids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Cl}$ ³⁾, des 1.8-Dijod-octans⁴⁾ sich ohne weiteres auf das methylreichere Ausgangsprodukt werden übertragen lassen.

¹⁾ B. **44**, 1039 [1911]. ²⁾ Gabriel, B. **21**, 3231 [1888].

³⁾ J. v. Braun und Beschke, B. **39**, 4357 [1906].

⁴⁾ J. v. Braun, B. **42**, 4541 [1909].

Darstellung des Phenoxy-butylens.

Das für die Darstellung des Phenoxy-butylens als Ausgangsmaterial dienende [Phenoxy-butyl]-trimethyl-ammoniumhydroxyd wird am einfachsten durch Methylierung des aus Trimethylen-chlorobromid, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$, sehr leicht zugänglichen ¹⁾ δ -Phenoxy-butylamins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$, gewonnen. Beim Behandeln mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung geht die Base, auch wenn Mengen von 100 g auf einmal verarbeitet werden, mit fast quantitativer Ausbeute in das bei 169° schmelzende Phenoxy-butyltrimethylammoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}$, über, welches J. v. Braun vor kurzem ²⁾ aus Phenoxy-butyljodid und Trimethylamin gewonnen hat. Die Verbindung braucht zur Reinigung bloß mit etwas kaltem Alkohol, der sie fast gar nicht löst, gewaschen zu werden.

Das dem Jodid entsprechende quartäre Hydroxyd liefert, wie seinerzeit ²⁾ angegeben wurde, bei seinem Zerfall 43 % Phenoxy-butylen und 55 % [Phenoxy-butyl]-dimethyl-amin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Will man das Ausgangsmaterial gut ausnutzen, so steht die verschiedene Säurelöslichkeit der Zerfallsprodukte als bequemes Mittel zur Verfügung. Man versetzt das Destillat von [Phenoxy-butyl]-trimethyl-ammoniumhydroxyd mit Äther und verdünnter Säure, schüttelt durch, trennt die ätherische Schicht (A) von der sauren, macht die letztere alkalisch und nimmt das Gemenge von Trimethylamin und [Phenoxy-butyl]-dimethyl-amin mit Äther auf. Beim Abdestillieren des Äthers verflüchtigt sich das Trimethylamin so gut wie vollständig, und das zurückbleibende höhermolekulare Amin kann ohne weitere Reinigung durch Behandlung mit Jodmethyl in reines [Phenoxy-butyl]-trimethyl-ammoniumjodid zurückverwandelt werden. Dieses liefert eine neue Menge (A₁) Phenoxy-butylen neben [Phenoxy-butyl]-dimethyl-amin, welches noch beliebig oft demselben Kreisprozeß unterworfen werden kann. Die ätherischen Lösungen A, A₁, usw. werden über Chlorcalcium getrocknet und hinterlassen nach dem Verjagen des Äthers ein Öl, welches fast vollständig beim Siedepunkt des Phenoxy-butylens (208 — 210° unter gewöhnlichem Druck, 94 — 95° unter 16 mm) übergeht; nur bei den letzten paar Tropfen pflegt das Thermometer schnell zu steigen, und wenn man die Destillation unterbricht, so erstarrt der Rückstand; er erweist sich als Diphenoxybutan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$, (Schmp. 99°) und verdankt seine Entstehung offenbar irgend einer Nebenreaktion; diese ist aber so gering-

¹⁾ B. 24, 3231 [1891]; 39, 4119 [1906].

²⁾ A. 382, 34 [1911].

³⁾ A. 382, 34 [1911].

fällig, daß erst bei Verarbeitung von 100 g quartärem Jodid eine zur Analyse und Schmelzpunktsbestimmung genügende Menge des Körpers isoliert werden konnte. Was die Ausbeute an ungesättigtem Phenoläther betrifft, so beträgt sie 35 g aus je 100 g quartärem Jodid, wenn die bei der ersten Destillation gewonnene tertiäre Base noch dreimal in der oben beschriebenen Weise verarbeitet wird; das entspricht aber einer Gesamtausnutzung von rund 80 % aller im Ausgangsmaterial enthaltener Phenoxy-butylgruppen.

1-Phenoxy-3.4-dibrom-butan, $C_6H_5O.(CH_2)_2.CHBr.CH_2Br$.

Das Phenoxy-butylen nimmt glatt zwei Atome Brom auf, und der Reaktionsverlauf ist, wenn man in ätherischer Lösung und unter Eiskühlung arbeitet, ein ganz quantitativer. Das Dibromid stellt nach dem Trocknen ein farbloses und ziemlich geruchloses Öl dar, das auch bei wochenlangem Stehen nicht erstarrt, sich aber — wenigstens in kleineren Mengen — im luftverdünnten Raum ohne Zersetzung destillieren läßt; fast die Gesamtmenge geht unter 13 mm bei 191—194° über.

0.2569 g Sbst.: 0.3160 g AgBr.

$C_{10}H_{12}OBr_2$. Ber. Br 51.92. Gef. Br 52.35.

1.3.4-Tribrom-butan, $Br.(CH_2)_2.CHBr.CH_2Br$.

Weniger einfach wie die Addition von Brom gestaltet sich die Ablösung des Phenols durch Bromwasserstoffsäure in dem gebromten Phenoläther.

Wird bei Temperaturen über 130° und mit rauchender wäßriger Bromwasserstoffsäure gearbeitet, so ist zwar nach mehreren Stunden die Abspaltung des Phenols eine vollständige, aber das mitgebildete Tribromid erleidet eine nicht unbedeutende Zersetzung. Wird die Temperatur von 130° innegehalten, so sind bei fünfständigem Erhitzen sekundäre Zersetzungserscheinungen nur in ganz geringem Grade zu beobachten, aber nicht einmal die Hälfte der Phenoxygruppen wird durch Brom ersetzt. Bleibt man dagegen längere Zeit bei 130°, so wird zwar die Phenol-Abspaltung vollständiger, eine ziemlich weitgehende Verharzung macht sich aber bemerkbar. Nachdem auch die Anwendung von Eisessig-Bromwasserstoffsäure uns keine besseren Resultate geliefert hat und nachdem sich gezeigt hat, daß auch bei Temperaturen um 120° bei zu lange fortgesetztem Erwärmen unliebsame Zersetzungen eintreten können, haben wir uns entschlossen, mit der Temperatur noch weiter herunterzugehen, dafür aber eine längere Erhitzungsdauer anzuwenden.

Wir fanden z. B., daß bei 60-stündigem Behandeln des gebromten Äthers in der Wasserbadkanone mit dem vierfachen Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure über 75 % in reines Tribromid übergehen, während der Rest so gut wie unverändertes Ausgangsmate-

rial darstellt und nach dem Abdestillieren des Tribromids von neuem der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure unterworfen werden kann. Vielleicht wird sich sogar eine noch länger ausgedehnte Behandlung mit Bromwasserstoff bei 100° anwenden und so eine noch vollständigere Phenol-Abspaltung in einer Operation durchführen lassen¹⁾.

Das 1.3.4-Tribrom-butan siedet unter 10 mm Druck bei 115–117°, läßt sich demnach bequem und leicht von unverändertem Phenoxydibrombutan trennen, und stellt eine ganz farblose, angenehm und zwar dem 1.4-Dibrom-butan ähnlich riechende Flüssigkeit dar. Soweit wir bisher beurteilen können, ist es völlig unverändert haltbar.

0.1954 g Sbst.: 0.1197 g CO₂, 0.0464 g H₂O. — 0.1024 g Sbst.: 0.1917 g AgBr.

C₄H₇Br₃. Ber. C 16,30, H 2,38, Br 81,31.

Gef. » 16,70, » 2,65, » 79,70.

1.3.4-Tribrom-butan und Magnesium.

In absolutem Äther setzt sich Tribrom-butan mit Magnesium in außerordentlich lebhafter Weise um, und zwar findet die Umsetzung nach der Gleichung:



statt, also ganz entsprechend der Umsetzung beim 1.4.5-Tribromhexan. Der Unterschied zwischen den beiden Tribromiden besteht

¹⁾ Alkoxyreste werden bekanntlich in der Regel leichter als Phenoxygruppen durch Halogenwasserstoffsäuren abgespalten; wir versuchten infolgedessen, ob sich nicht die dem [Phenoxy-butyl]-trimethyl-ammoniumjodid entsprechende Äthyl- oder Amyl-Verbindung [C₂H₅O.(CH₂)₃.N(CH₃)₃.J und C₅H₁₁O.(CH₂)₄.N(CH₃)₃.J] bequem darstellen lassen, da bei ihnen dann die weiteren Operationen natürlich denselben Verlauf, wie bei dem phenoxyhaltigen Körper nehmen mußten. Leider zeigte sich aber, daß die Synthese der äthyl- und amyloxyhaltigen Verbindungen eine noch weniger glatte, wie die der phenylhaltigen ist; versucht man, vom Trimethylen-chlorobromid ausgehend, zum Äthoxy- resp. Amyloxy-chlorid [C₂H₅O.(CH₂)₃.Cl und C₅H₁₁O.(CH₂)₄.Cl] zu gelangen, um dann, entsprechend der Überführung des Phenoxy-propylchlorids, C₆H₅O.(CH₂)₃.Cl, in Jodid, Nitril, C₆H₅O.(CH₂)₃.CN, und Base C₆H₅O.(CH₂)₄.NH₂, die Amine C₂H₅O.(CH₂)₄.NH₂ und C₅H₁₁O.(CH₂)₄.NH₂ zu erhalten, so findet man, daß schon die Behandlung von Trimethylen-chlorobromid mit einem Mol.-Gew. Natriumäthylat resp. Natriumamylat in äthyl- resp. amyloxyhaltiger Lösung die Produkte der einseitigen Kondensation in einer so mangelhaften Ausbeute liefert (15–25% der Theorie gegenüber 80% in der Phenyl-Reihe), daß an eine praktische Verwendung für die Tribrom-butan-Darstellung gar nicht gedacht werden kann. Das etwas längere Erhitzen von Dibrom-phenoxy-butan mit Bromwasserstoff erscheint als kleiner Nachteil gegenüber den riesigen Mengen Trimethylen-chlorobromid, die man in der Äthyl- und Amyl-Reihe zum Ausgangsmaterial nehmen müßte.

nur darin, daß die beim höheren Homologen recht bedeutende synthetische Wirkung des Magnesiums beim Butanderivat stark abnimmt und demnach auf 1 Mol. des Tribromids fast volle 2 Atome Magnesium verbraucht werden. Die komplexe Magnesium-Verbindung scheidet sich zum Schluß in fester Form ab.

Leitet man Kohlensäure ein und verarbeitet das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise, so erhält man eine flüssige Säure, die nach dem Trocknen völlig konstant bei 187—188°, also beim Siedepunkt der Allyl-essigsäure, $\text{CH}_2\text{:CH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$, übergeht (die isomere Äthyliden-propionsäure, $\text{CH}_3\text{CH:C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, siedet bei 193—194°, die Propyliden-essigsäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH:CHCO}_2\text{H}$, bei 194—196°), und die auch die erwartete Zusammensetzung besitzt.

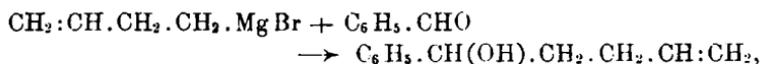
0.1377 g Subst.: 0.3019 g CO_2 , 0.1041 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 60.0, H 8.0.

Gef. » 59.8, » 8.4.

Daß man es in der Tat mit der Allyl-essigsäure zu tun hat, konnten wir ferner durch Oxydation einer Probe mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung dartun: nachdem eine 4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Permanganat verbraucht war, konnten wir der vom Braunstein abfiltrierten und stark eingeeengten Flüssigkeit nach dem Ansäuern durch mehrmaliges Behandeln mit Äther bei 185° schmelzende Bernsteinsäure entziehen, die sich als frei von Beimengungen erwies.

Wie mit Kohlendioxyd, so setzt sich die Magnesium-brombutylen, $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_3\text{CH:CH}_2$, enthaltende ätherische, aus Tribrombutan und Magnesium bereitete Lösung mit sämtlichen Verbindungen um, die mit Grignardschen Lösungen reagieren, so daß man den Homallyl-Komplex, wie man $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{.CH}_3$ — vielleicht am einfachsten bezeichnen kann, in eine ganze Reihe organischer Moleküle einführen kann. Wir sind dabei, eine Anzahl dieser Verbindungen genauer zu studieren und sie namentlich mit den in großer Mannigfaltigkeit bereits bekannten Allyl-Derivaten zu vergleichen, wollen aber ihre Beschreibung auf einen späteren Zeitpunkt verschieben. Um nur auf ein Beispiel wenigstens kurz hinzuweisen, möchten wir erwähnen, daß die Umsetzung mit Benzaldehyd, die ganz in der gewöhnlichen Weise verläuft,



das erwartete Phenyl-butenyl-carbinol in einer Ausbeute von 70% als zähe, farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit liefert, die unter 11 mm Druck völlig konstant bei 125° siedet.

0.1478 g Sbst.: 0.4395 g CO₂, 0.1198 g H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.48, H 8.71.

Gef. » 81.10, » 9.01.

1-Phenoxy-3-brom-butan, C₆H₅O.CH₂.CH₂.CH(CH₂)Br.

Viel schwieriger als Brom lagern sich an die Doppelbindung des Phenoxy-butylens Halogenwasserstoffsäuren an, wie dies ja bei der endständigen Lage dieser Bindung von vornherein zu erwarten war. Mit Chlorwasserstoff konnte bei Zimmertemperatur, auch wenn die unverdünnte Substanz damit gesättigt wurde, keine Spur von Addition selbst nach 8-tägigem Stehen beobachtet werden. Bromwasserstoff wirkt zwar leichter ein, immerhin zeigte sich, daß nach 3-tägigem Stehen von Phenoxy-butylen mit überschüssigem Bromwasserstoff-Eisessig noch reichlich 30% des Ausgangs-Äthers ungesättigt geblieben waren, und erst nach weiteren 3 Tagen war die Absättigung eine vollständige. Das Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukt wurde durch Zusatz von Wasser abgeschieden, in Äther aufgenommen, die Lösung mit Soda gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl siedet unter 9 mm Druck vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 130—131°, ist farb- und geruchlos und erstarrt auch in Eis nicht.

0.1568 g Sbst.: 0.1275 g AgBr.

C₁₀H₁₃OBr. Ber. Br 34.92. Gef. Br 34.60.

Nachdem die endständige Lage der Doppelbindung im Phenoxy-butylen nachgewiesen worden war, konnte es sich beim Bromwasserstoff-Additionsprodukt bloß um die Frage handeln, ob es das Brom in Stellung 4 (I) oder, was wahrscheinlicher war, in Stellung 3 (II) zum Phenoxy enthält:

(I) C₆H₅O.(CH₂)₂.CH₂.CH₂.Br, (II) C₆H₅O.(CH₂)₂.CHBr.CH₃.

Eine Entscheidung war, da die δ-Phenoxy-valeriansäure bekannt ist, leicht zu treffen, und sie fiel zugunsten von II aus.

Behandelt man den gebromten Äther mit Cyankalium, so zeigt sich, daß der Eintritt des Cyans langsamer als bei der ganzen Reihe von Bromiden C₆H₅O.(CH₂)_x.Br¹⁾ erfolgt: nach 8-stündigem Kochen mit 3 Mol. Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung erhält man ein Produkt, das unter 9 mm Druck der Hauptmenge nach bei 145° destilliert und noch recht viel Brom enthält; nach weiteren 5 Stunden steigt der Siedepunkt auf 150—152°, aber der Brom-Gehalt ist noch beträchtlich; erst nach abermals 8-stündigem Kochen wird aus der

¹⁾ Vergl. z. B. Lohmann, B. 24, 2640 [1891]; J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 964 [1905].

alkoholisch-wäßrigen Lösung durch Verdünnen mit Wasser ein Öl abgetrennt, das nur noch Spuren von Brom enthält: es siedet nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat, nachdem bei 120—155° (10 mm. Druck) ein ganz geringer Vorlauf übergegangen ist, fast der gesamten Menge nach bei 156—157°, ist farblos und fast völlig geruchlos und war nicht zum Erstarren zu bringen.

0.2224 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. N 8.0. Gef. N 7.34.

Kocht man das Nitril zehn Stunden mit überschüssigem alkoholischem Kali, entfernt den Alkohol, sowie geringe Mengen eines alkaliumlöslichen Öls und säuert an, so scheidet sich ein schnell erstarrendes Öl ab. Die Substanz löst sich leicht in Äther, schwer in Ligroin und wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von beiden in glänzenden, farblosen Kryställchen erhalten, die bei 79°, also 14° über dem Schmelzpunkt der δ -Phenoxy-valeriansäure, $C_6H_5O.(CH_2)_4.CO_2H$, schmelzen, so daß man es zweifellos mit der isomeren α -Methyl- γ -phenoxy-buttersäure, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$, zu tun hat.

0.1762 g Sbst.: 0.4417 g CO_2 , 0.1161 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.21.

Gef. » 68.36, » 7.32.

Das Silbersalz der Säure scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zu einer kein überschüssiges Ammoniak enthaltenden wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes als weißer, käsiger Niederschlag ab und ist ziemlich lichtbeständig.

0.1722 g Sbst.: 0.0634 g Ag.

Ber. Ag 36.86. Gef. Ag 36.82.

Die verhältnismäßig leichte Zugänglichkeit des Nitrils der α -Methyl- γ -phenoxy-buttersäure ist, wie schon eingangs hervorgehoben wurde, für synthetische Versuche nicht ohne Interesse, da das Reduktionsprodukt des Nitrils — die Base $C_6H_5O.(CH_2)_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2$ — zweifellos alle die Umwandlungen leicht erleiden wird, die mit dem methylfreien δ -Phenoxy-butylamin, $C_6H_5O.(CH_2)_4.NH_2$, teils von Gabriel, teils von mir durchgeführt worden sind.