

Stücken identisch mit dem später zu beschreibenden Reductionsproduct der reinen Orthonitrophenoxypropionsäure.

Aus dem ersten Filtrat dieser Substanz, welches das Natriumsalz der *p*-Amidophenoxypropionsäure enthalten musste, schieden sich auf Salzsäurezusatz anfangs rothbraune Flocken aus, dann nach Hinzufügung von Natriumacetat eine rosafarbige, sandartige Masse. Letztere wurde durch Kochen mit Wasser und Thierkohle entfärbt und gelöst. Beim Erkalten des Filtrates fiel die reine *p*-Amidophenoxypropionsäure



vom Schmp. 219° aus.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.73.

Gef. » 59.37, » 6.23, » 7.62.

Die nadelförmigen Krystalle sind in heissem Wasser schwer, in kaltem fast garnicht löslich. Nach den angestellten Beobachtungen verlief also die Nitrirung der Phenoxypropionsäure im Sinne des bekannten Substitutionsgesetzes: Hauptmenge: Para-, geringere Menge: Ortho-Verbindung.

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

XLIII. α -Phenoxy-Buttersäure, -Isobuttersäure und -Isovaleriansäure und deren Ester.

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

(Eingegangen am 26. März.)

α -Phenoxybuttersäureäthylester,



wurde von A. Luchmann¹⁾ aus Phenolnatrium und α -Brombuttersäureäthylester dargestellt, unter Anwendung von überschüssigem Phenol (200 g statt 46 g). Die Darstellung gelingt aber, wie die unten gegebenen Zahlen zeigen, auch mit der theoretisch berechneten Menge Natriumphenolat. Der Ester siedet bei 41 mm von 175—180°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.

Gef. » 68.83, » 7.71.

Die Verseifung kann statt durch alkoholisches Kali (Luchmann), auch durch wässriges bewirkt werden, indem man 40 g Ester, 15 g Kalihydrat und 80 g Wasser kocht, bis Alles klar gelöst ist. Die wie

¹⁾ Diese Berichte 29, 1421.

üblich isolirte Säure schmilzt bei 82—83° (Luchmann: 96—99°).
Sie krystallisirt aus Ligroin in schönen, achtseitigen, gestreckten Tafeln.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.
Gef. » 66.22, » 6.77.

Ihre Affinitätsconstante hat Hr. Dr. Centnerszwer bestimmt.

$$K = 0.0682.$$

Sie ist, wie zu erwarten war, etwas kleiner als die der Phenoxypropionsäure.

Als 4 g Säure der Destillation an der Luft unterworfen wurden, war die von Luchmann angegebene Abspaltung von Phenol (Sdp. 183°) nicht bemerkbar. Es wurden aufgefangen:

220—250°: 0.3 g	258—260°: 0.6 g
250—258°: 1.6 »	Rückstand: 0.2 »
258°: 1.3 »	Verlust: 0.0 »

Der Siedepunkt liegt mithin bei 258°. Die sämtlichen Fractionen erstarrten und schmolzen bei 82°.

Zum Vergleiche mit den in der vorhergehenden Mittheilung enthaltenen Umsetzungen des Brompropionesters wurden folgende Versuche angestellt:

Im Vacuum bei 120° zu constantem Gewicht getrocknetes Natriumphenolat (23.2 g) wurde mit 2 Mol.-Gew. Brombuttersäureäthylester (I, II) und mit 1 Mol.-Gew. Ester (III, IV) vier Stunden auf 160° erhitzt. Die Reaction war neutral.

Aus dem titrimetrisch ermittelten Bromnatriumgehalt berechnen sich folgende Werthe:

	Procente Um- setzung	Estergemisch		-100°	100—110°	Verkettungs- product berechnet
		berechnet	gefunden			
		g	g	g	g	g
I.	98	82.6	70.28	30.8	34.62	41.6
II.	99	82.6	76.1	30.9	35.17	41.6
III.	82	42.6	42.1	3.85	32.47	41.6
IV.	86	42.6	33.0	4.4	26.16	41.6

Die Rectification der Verkettungsproducte im Vacuum gab folgende Fractionen:

b in mm	I.	II.	III.	IV.	b in mm	I.	II.	III.	IV.
	4	8	4	6		4	8	4	6
100—110°	4.45	4.0	1.03	1.03	140—150°	13.3	1.63	0.96	—
110—120°	1.80	2.5	1.65	0.77	150—160°	0.86	—	—	—
120—130°	1.75	2.03	4.65	0.47	Rückstand	2.8	1.69	1.58	2.0
130—140°	12.36	25.01	24.68	23.89	Verlust	2.16	8.13	4.2	0.44

α -Phenoxyisobuttersäureäthylester,
 $C_6H_5O.C(CH_3)_2.CO.O C_2H_5$.

Die quantitativ verfolgten Umsetzungen zwischen trockenem Phenolnatrium (23.2 g) und α -Bromisobuttersäureäthylester (I und II 2 Mol., III und IV 1 Mol.) zeigten nach vierstündigem Erhitzen auf 160°, wobei neutrale Reaction eintritt, folgendes Bild:

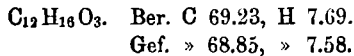
	Procente Um- setzung	Estergemisch		-100°	100-150°	Verkettungs- product berechnet g
		berechnet g	gefunden g			
I.	97	82.6	79.18	37.33	32.24	41.6
II.	98	82.6	84.6	49.97	27.52	41.6
III.	90	42.6	48.2	3.8	30.04	41.6
IV.	83	42.6	40.54	4.56	30.65	41.6

Die Rectification der Verkettungsproducte im Vacuum ergab:

b in mm	I.	II.	III.	IV.	b in mm	I.	II.	III.	IV.
	3	6	7	4		3	6	7	4
100-110°	2.43	1.03	1.45	2.95	130-140°	1.74	14.45	0.56	1.0
110-120°	2.66	3.01	6.15	7.75	140-150°	0.76	0.68	—	—
120-130°	24.65	2.35	21.88	18.95	Rückstand	2.08	2.1	2.7	2.2
					Verlust	7.53	5.01	11.66	3.13

Wie man sieht, ist der Unterschied, ob eine oder zwei Mol.-Gew. Bromester zugesetzt wurden, bei den gebromten Buttersäureestern viel geringer als beim Brompropionsäureester.

Der α -Phenoxyisobuttersäureäthylester siedet unter 7 mm Druck zwischen 160-165°.



Zur Verseifung wurde der Ester mit der anderthalbfachen Menge des theoretisch erforderlichen Kalis, gelöst in der doppelten Menge Wasser, am Rückflusskühler bis zum Klarwerden gekocht. Beim Eindampfen krystallisirte das Kaliumsalz der Säure in grossen, wasserhaltigen, farblosen, rechtwinkligen Prismen aus, die im Exsiccator verwitterten. Die wässrige Lösung dieses Salzes gab auf Zusatz von verdünnter Salzsäure eine lockere, schneeweisse, krystallinische Fällung. (Ausbeute an Säure 95 pCt. der Theorie.) Die Phenoxyisobuttersäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadelaggregaten, bei langsamem Verdunsten in bis zu 1 cm langen, prismatischen, theilweise kreuzartig verwachsenen Säulen, Schmp. 97.5-98.2°.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.
Gef. » 66.42, » 6.78.

Die Destillation an der Luft ergab folgende Fractionen aus 5 g Säure.

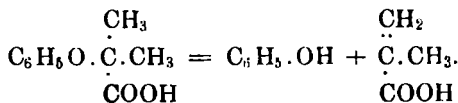
160—180°: 1.9 g	190—200°: 1.5 g
180—190°: 1.0 »	Rückstand: 0.5 »
	Verlust: 0.1 »

Die Säure war mithin vollständig zersetzt. Bei der Rectification dieser Fraction gingen a) $\frac{2}{3}$ von 160—170° (Sdp. ca. 165°), b) $\frac{1}{3}$ von 170—190° über.

Die Analysenresultate und die Siedintervalle deuten auf ein Gemisch von Methacrylsäure, $C_4H_6O_2$, Sdp. 160°, und Phenol, C_6H_6O , Sdp. 183°.

$C_4H_6O_2$.	Ber. C 50.0,	H 4.44.
C_6H_6O .	» 76.59,	» 6.38.
Mittel	» 63.29,	» 5.41.
Gef. a)	C 61.98,	H 6.58.
b)	» 67.10,	» 6.71.

Zum Nachweis wurden die Destillate mit in Wasser suspendirtem Calciumcarbonat neutralisirt, die Masse mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung in der That Phenol isolirt. Die Calciumsalzlösung wurde eingedampft und dabei das polymere Calciummethacrylat erhalten. Dieses löste sich weder in Wasser, noch in verdünnter Salzsäure, wohl aber in Ammoniak und Natronlauge, sowie in 50-procentigem Alkohol. Aus letzterer Lösung schied concentrirte Salzsäure Flocken der polymeren Methacrylsäure ab. Die Destillation verlief mithin im Sinne der Gleichung:



Dass die Phenoxyisobuttersäure sich in der Hitze so verschieden gegenüber der α -Phenoxy-Propionsäure und -Normalbuttersäure verhält, ist nicht etwa darauf zurückzuführen, dass sie eine β -Säure,



ist. Denn erstens destillirt, wie in der vorbergehenden Abhandlung mitgetheilt wurde, die β -Phenoxypropionsäure unzersetzt, und zweitens schliesst sich die beschriebene Phenoxyisobuttersäure in ihrer elektroytischen Leitfähigkeitsconstante $K = 0.0434$ den beschriebenen α -Phenoxyisobuttersäuren an. Wir müssen daher den Zerfall auf die sterisch-dynamische Wirkung der zweiten Methylgruppe zurückführen.

Zur Nitrirung wurden 10 g Säure in kleinen Portionen in 27.8 g unter -5° abgekühlte, rothe, rauchende Salpetersäure einge-

tragen. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden war so eine klare, rothbraune Lösung entstanden, die beim Eingiessen in Eiswasser ein rothbraunes, klebriges Oel lieferte. Durch Ausschütteln mit Aether wurde dasselbe vom Wasser befreit und mittels Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben concentrisch gruppirte Nadeln, die aber durch eine schwer zu entfernende, klebrige Masse verunreinigt waren. Nachdem die verschiedensten Solventien ebensowenig wie die Ueberführung in das Natriumsalz und fractionirtes Ansäuern zur Isolirung der erwarteten Para- und Ortho-Nitrophenoxyisobuttersäuren geführt hatten, wurde das halb feste Gemisch der Spaltung unterworfen, um die beiden Nitrophenole nachzuweisen. Ein Vorversuch mit *o*-Nitrophenoxypropionsäure hatte ergeben, dass diese Säure sowohl nach dem Eindampfen mit concentrirtem Aetzkali, als besonders nach dem Kochen mit Kalihydrat- und Permanganat-Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure das mit Wasserdampf abtreibbare Orthonitrophenol lieferte.

Ebenso lieferte das Nitrirungsproduct der Phenoxyisobuttersäure nach der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung und darauf folgendem Ansäuern mit Schwefelsäure das durch Wasserdampf übergetriebene Orthonitrophenol. Der Rückstand wurde ausgeäthert. Der Aether hinterliess einen Körper, der in Benzol gelöst und durch Ligroïn gefällt hellgelbe, warzenförmige Nadelaggregate vom Schmp. 85—87° darstellte. Der Analyse zu Folge liegt die Mononitrophenoxyisobuttersäure vor.

$C_{10}H_{11}O_5N$. Ber. C 53.33, H 4.88.
Gef. » 53.14, » 5.08.

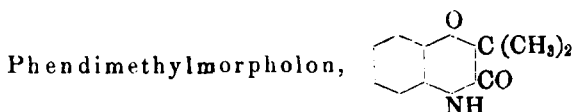
Das Nitrirungsproduct selbst konnte bei schärfster Winterkälte durch eiskalten, entwässerten Aether und durch Ligroïn auf der Thonplatte in ein gelbes, trocknes Pulver verwandelt werden, das zwischen 74—77° undeutlich schmolz und der Analyse nach eine Mononitroverbindung ist.

$C_{10}H_{11}O_5N$. Ber. C 53.33, H 4.88.
Gef. » 53.16, » 4.91.

Da die Para-Nitrophenoxyisobuttersäure, wie später mitgetheilt wird, bei 125° schmilzt, dürften die soeben erwähnten beiden Antheile hauptsächlich aus der Orthoverbindung bestehen.

Als die rohe Nitrosäure, in der das Gemisch von Ortho- und Para-Verbindung zu vermuthen war, mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt wurde, entstand ein chlorhaltiges Product. Es wurde daher der Rest mit Eisenpulver und Essigsäure reducirt. Nachdem die Masse mit Soda übersättigt war, wurde abfiltrirt, die Natriumsalzlösung eingedampft, mit Aether ausgezogen, dann mit Essigsäure angesäuert

und wieder ausgeäthert. Paraamidophenoxyisobuttersäure konnte nicht isolirt werden. Aus dem eisenhaltigen Niederschlag extrahirte Aether eine in farblosen Blättchen krystallisirende Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 161.5° schmolz und der Analyse zu Folge das erwartete



war.

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. C 67.79, H 6.21.
Gef. » 67.34, » 6.37.

Der Rest der Isobuttersäure verhindert mithin die Ringschliessung nicht und scheint den Eintritt der Nitrogruppe in die Orthostellung zu begünstigen, da weder Para-Nitrophenol bei der Oxydation der Nitrophenoxyisobuttersäure, noch Para-Amidophenoxyisobuttersäure bei der Reduction der Nitrosäure erhalten wurde.

α -Phenoxyisovaleriansäureäthylester,
 $C_6H_5O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

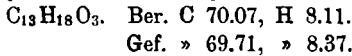
Quantitativer Verlauf der Umsetzungen von 23.2 g trockenem Phenolnatrium mit α -Bromisovaleriansäureäthylester (I und II 2 Mol.; III und IV 1 Mol.), 4 Stunden bei 160°, Reaction neutral.

	Procente Um- setzung	Estergemisch		— 100°	100—170°	Verkettungs- product berechnet
		berechnet	gefunden			
I.	99	90.6	97.1	49.27	34.40	44.4
II.	98	90.6	88.0	52.12	30.26	44.4
III.	91	46.6	46.66	7.03	35.27	44.4
IV.	85	46.6	48.7	9.75	31.39	44.4

Rectification der Verkettungsproducte:

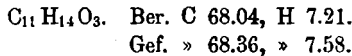
	b in mm				b in mm	b in mm			
	I.	II.	III.	IV.		I.	II.	III.	IV.
	5	8	10	4		5	8	10	4
100—110°	3.25	1.6	1.92	2.66	140—150°	5.56	17.86	17.62	1.07
110—120°	2.87	3.05	3.06	2.45	150—160°	1.01	0.95	6.48	0.99
120—130°	3.99	3.25	1.92	3.85	160—170°	1.0	—	0.67	—
130—140°	16.72	3.55	3.56	20.37	Rückstand	2.11	2.1	2.46	2.55
					Verlust	11.32	3.49	2.04	

Das Analysenpräparat, ein farbloses Oel von schwachem Geruch, entstammt der Hauptfraction vom Sdp. 170—172° bei 30 mm.



Die Verseifung mit Kalihydrat führte zur Säure, die anfangs ölig ausfiel, bald aber erstarrte. Aus Aether und dann aus Ligroin umkrystallisirt, stellt die Substanz farblose, zu Büscheln vereinigte, seidenglänzende, lange Nadeln dar vom Schmp. 81.5—82.3°. Sie ist in allen organischen Solventien leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

α -Phenoxyisovaleriansäure.

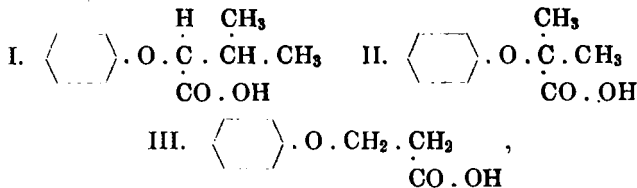


Die von Hrn. Dr. Centnerszwer bestimmte Leitfähigkeit ergab $K = 0.0466$. Es liegt also eine α -Säure vor.

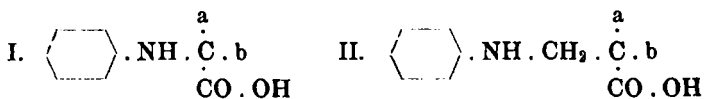
Beim Destilliren an der Luft ging die Säure fast unzersetzt über: Aus 3.5 g Säure wurden unterhalb 200° nur wenige Tropfen erhalten, in denen die Eisenchloridreaction Spuren von Phenol nachwies.



Die Destillate erstarrten und schmolzen wie die ursprüngliche Säure bei 80°, bezw. 81.5°. Die Säure destillirt demnach bei 250°. Vergleicht man ihre Constitution mit der bei der Destillation vollständig zerfallenden Phenoxyisobuttersäure.



so erkennt man, dass der Zerfall durch die dreifache Verzweigung der letzten Säure hervorgerufen wird. Beziffert man diese Kohlenstoff-Sauerstoff-Kette, indem man den Ring mit 1, das Sauerstoffatom mit 2 u. s. w. bezeichnet, so erscheint I = 1:4.4:5:5 dynamisch begünstigter als II = 1:4.4.4. Auch III = 1:4:5 zerfällt nicht. Ganz anders lagen, wie früher¹⁾ mitgetheilt wurde, die Verhältnisse bei den Anilido-(Toluido)-säuren:

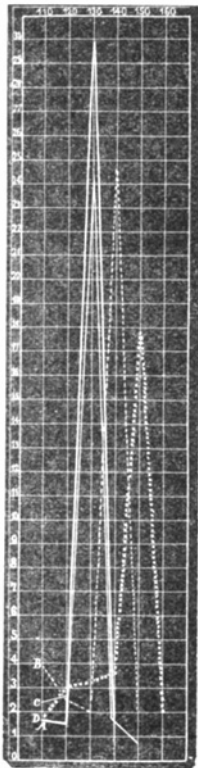


¹⁾ Diese Berichte 25, 2330.

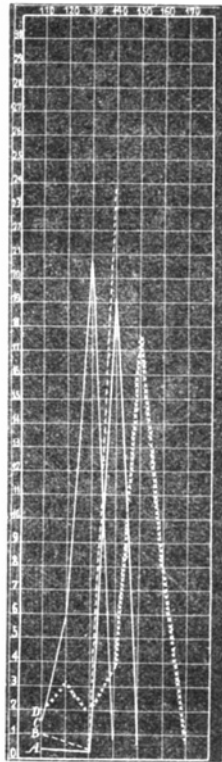
Die α -Säuren (I) gaben bei raschem Erhitzen alle Kohlensäure ab, die β -Säuren (II) dagegen spalteten Anilin ab. Man

kann also bei diesen Reaktionen nicht davon sprechen, dass der analoge Bau die spezifischen Unterschiede zwischen Sauerstoff und der Iminogruppe ausglich.

Zum Schluss bringe ich zwei Diagramme, welche die Fractionscurven enthalten: I. bei der Umsetzung von Phenolnatrium mit 2 Mol. Bromfettsäureester, II. mit 1 Mol. Ester bis zum Eintritt neutraler Reaction. Die Diagramme bringen das schon in der vorhergehenden Mittheilung Erwähnte deutlich zum Ausdruck, dass besonders bei dem Phenoxypropionester die Ausbeute im ersten Falle grösser ist. Die Siedintervalle beziehen sich auf das Vacuum. Vergleicht man diese Diagramme mit

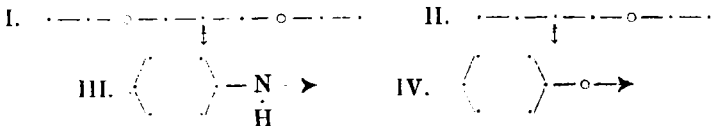


I.



II.

den früher für die Umsetzung der α -Bromfettsäureester mit Natriummalonester¹⁾, mit Natriumacetessigester²⁾ und mit Anilin³⁾ gegebenen, so sieht man, dass der die Verkettung erschwerende Zuwachs an Methylen im Ester (C = Isobuttersäureester; D = Isovaleriansäureester)



am stärksten zu Tage tritt beim Acetessigester (II), dann beim Anilin (III), während die Bilder für Malonester (I) und Phenol (IV) fast ganz übereinstimmen. Worin besteht die Aehnlichkeit dieser bei-

¹⁾ Diese Berichte 29, 983.

²⁾ l. c. 984. •

³⁾ Diese Berichte 30, 2466.

den letzten Gebilde? Jenseits der Verkettungsstellen tritt in beiden völlige Symmetrie zu Tage: es können also offenbar die Verzweigungen im Esterrest gleichmässig nach zwei Seiten noch Ausweichstellen finden, zumal beim Malonester zwei Sauerstoffatome dieses erleichtern. Im Acetessigester aber bietet die links vom Pfeil stehende Kohlenstoffkette ein Hinderniss, und beim Anilin scheint durch die vom ungleichmässig belasteten Stickstoff ausgehenden Valenzrichtungen ein symmetrisches Anpassen nicht möglich zu sein. Auf letztere Verhältnisse werde ich noch bei den später zu bringenden Vergleichen der Kresole mit den Toluidinen zu sprechen kommen.

Bei der Ausführung der in dieser und der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche hatte ich mich der werthvollsten Hilfe seitens der HHrn. Dr. H. Guntrum und Dr. R. Koch zu erfreuen.

152. C. Haeussermann: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. März.)

In der Absicht, die von E. Bauer und mir¹⁾ über das Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin gemachten Angaben zu vervollständigen, habe ich diese Verbindung nochmals in etwas grösserer Menge aus Diphenylaminkalium und *o*-Dichlorbenzol²⁾ hergestellt. Dabei wurde von dem früher beschriebenen Verfahren nur in so weit abgewichen, als der nach dem Abdestilliren des Petrolbenzins hinterbleibende Rückstand nicht mit Alkohol, sondern mit wenig Aceton versetzt wurde. Die hierdurch abgeschiedene, halb feste Masse lieferte dann nach dem Abpressen und nach dem oft wiederholten Umkrystallisiren aus Aceton mikroskopische Nadeln, welche die s. Z. angegebenen Eigenschaften besitzen und — wenn völlig rein — bei 137.5—138° schmelzen³⁾. Die Ausbeute beträgt ca. 5 pCt. der für das Diamin berechneten.

Versetzt man die Lösung dieses Körpers in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit, so nimmt die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Entwicklung von Stick-

¹⁾ Diese Berichte **32**, 1912.

²⁾ Die Ausbeute an *o*-Dichlorbenzol aus *o*-Chloranilin betrug diesmal ca. 70 pCt. der Theorie, gegen 25 pCt. bei dem s. Z. in kleinerem Maassstab ausgeführten Versuch.

³⁾ Auch der Schmelzpunkt des älteren Präparates liess sich durch Umkrystallisiren aus Aceton von 133—134.5° auf 137.5—138° erhöhen.