

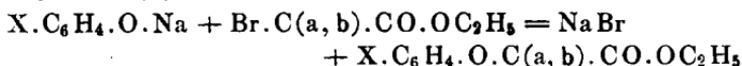
204. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLIV. Die drei Natriumkresolate und α -Bromfettsäureester.

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

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Um den Einfluss der Substituenten auf den quantitativen Verlauf des Processes:



zu erfahren, wurde folgende Methode angewendet.

Das Phenol wurde zu der auf ein Atom Natrium berechneten Menge einer Lösung von Natriummetall in absolutem Alkohol (10-proc.) hinzugefügt und dann der Alkohol im Vacuum bei 150° aus dem Oelbad abdestillirt. Der zu constantem Gewicht erhitzte Trockenrückstand wurde rasch in einer mit Kautschukkappe versehenen Reibschale feinstens zerrieben und im Exsiccator verwahrt. Nachdem durch $\frac{1}{10}$ -Baryt- und Salzsäure-Lösung unter Verwendung von Phenolphthalein der Natriumgehalt in Uebereinstimmung mit der Theorie gefunden war, wurden rasch hinter einander je $\frac{1}{40}$ Mol.-Gew. Natriumphenolat in Grammen abgewogen, mittels Glanzpapier und Pinsel in trockne Kölbchen gebracht, sofort die $\frac{1}{30}$ Mol. entsprechende Menge Bromfettsäureester und 25 ccm Ligroin (Sdp. 65—70°) hinzugebracht und nun eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Sodann wurde jede Portion mit verdünnter Salpetersäure versetzt bis zu schwach saurer Reaction, das Ligroin abgeschieden, Letzteres mit Wasser ausgeschüttelt, bis keine Bromreaction mehr erfolgte, die wässrigen Massen auf 250 ccm verdünnt und je 20 ccm dieser Lösungen mit $\frac{1}{10}$ -Silber-Lösung nach Volhard titirt. Aus dem so ermittelten Bromgehalt wurden dann die obiger Gleichung entsprechenden Procente der Umsetzung berechnet. Bei raschem Abwiegen und Fernhalten jeder Feuchtigkeit wurde genügende Uebereinstimmung analoger Versuche erzielt.

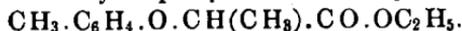
Phenolnatrium.

Na-Gehalt: 19.62 pCt., ber. 19.82.

Je 2.9 g gaben nach obiger Methode mit:

9.05 g α -Brompropionsäureäthylester	91.5 bzw. 92.0 pCt. Umsetzung.
9.75 » α - » butter » » »	87.5 » 88.0 » »
9.75 » α - » isobutter » » »	13.5 » 19.0 » »
10.45 » α - » isovalerian » » »	12.0 » 10.5 » »

Die Schwankungen betragen auch in anderen Fällen 5—6 pCt.

 α -Kresoxy- α -propionsäureäthylester,

Das Natrium- α -Kresolat wurde aus Natriumäthylat und Kresol durch Verjagen des Alkohols bei 120° im Vacuum als farblose,

sehr hygroskopische Masse erhalten. Die Ausbeuten waren stets normal. Bei der Umsetzung mit den α -Bromfettsäureäthylestern fand kein Gewichtsverlust statt. Das nach 4-stündigem Erhitzen auf 160° erhaltene, gegen Phenolphthalein neutral reagierende Reaktionsgemisch war bei Anwendung von Brompropionsäureester farblos, bei Brombutter-säureester rosa, bei Brom-Isobuttersäure- und -Isovaleriansäure-Ester pfirsichroth gefärbt. Das Bromnatrium wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen, an der Luft getrocknet, gewogen und titirt. Das ätherische Filtrat wurde im Wasserbad vom Aether befreit, der Rückstand als »Rohöl« gewogen, dann bei 200° an der Luft und der Rest (»Verkettungsproduct«) im Vacuum destillirt. Die Uebereinstimmung zweier Parallelversuche ist eine genügende, wie folgende Zahlen zeigen.

4.6 g Natrium; 21 g Kresol; 74 g Brompropionester (2 Mol.).

Erhalten: Natriumkresolat: 25.97 g, ber. 26 g. — Gewicht des Gemisches und des Kolbens vor der Reaction: 181.4 g, nach derselben 181.4 g. — Erhalten Bromnatrium: I. 20.49 g; II. 20.35 g, ber. 20.6 g. Bromgehalt: I. 76.27 pCt., II. 77.47 pCt., ber. 77.67 pCt.

Rohöl: I. 84.1 g; II. 80.75 g, ber. 79.4 g. Vorlauf bei 200°: I. 43.52 g, II. 36.95 g, ber. 37.8 g. Verkettungsproducte: I. 40.58 g, II. 43.8 g, ber. 41.6 g.

Umsetzungen: I. 98 pCt., II. 98.6 pCt.

Die Rectification der »Vorläufe« an der Luft ergab folgendes Bild:

	I.	II.		I.	II.
—100°	5.65	5.75	150—160°	2.0	2.25
100—110°	0.72	0.42	160—170°	8.16	8.8
110—120°	0.94	0.56	170—180°	4.5	5.4
120—130°	1.2	0.75	180—190°	4.6	5.79
130—140°		0.66	190—200°	12.35	4.9
140—150°	1.15	0.52	Verlust	2.25	1.05

Die Rectification der »Verkettungsproducte« erfolgte bei I. unter 2, bei II. unter 13 mm Druck:

	I.	II.		I.	II.
—100°	6.75	4.9	140—150°	—	3.74
100—110°	0.75	0.63	150—160°	—	24.85
110—120°	1.4	0.8	160—170°	—	2.09
120—130°	26.49	1.0	Rückstand	1.55	1.68
130—140°	3.55	0.92	Verlust	0.09	3.20

Der Verlauf der Reaction ist mithin ein ganz normaler. Nebenfractionen, Verseifung treten nicht auf. In Ligroin (Sdp. 65 — 70°) wurden nach 1 Stunde mit je 3.25 g Natriumkresolat und der 2 Mol. entsprechenden Menge Brompropionsäureester folgende Umsetzungsprocente erzielt:

Natrium-*o*-Kresolat. Ber. Na 17.69. Gef. Na 17.36.

Umsetzung: 94.2 bezw. 96.5 pCt.

Der *o*-Kresoxy- α -propionsäureäthylester ist ein farbloses Oel, Sdp. 245 — 246° bei 760 mm; 140° bei 10 mm; Dichte bei 19° gegen Wasser von gleicher Temperatur 1.043.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.

Gef. » 69.03, » 7.71.

Die Verseifung mit wässrigem Kalihydrat ($1\frac{1}{2}$ Mol.) verläuft glatt. Die *o*-Kresoxypropionsäure krystallisiert aus Aether in grossen, würfelförmlichen Krystallen, die schwer löslich sind in Wasser, Schwefelkohlenstoff, sowie in kaltem Ligroin, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, besonders in der Hitze. Schmp. 93°.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.

Gef. » 66.20, » 6.82.

o-Kresoxy- α -buttersäureäthylester,

$CH_3.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO.OC_2H_5$.

Die Mengenverhältnisse bei der Darstellung entsprachen den oben angegebenen.

Umsetzung von 26.1 g Kresolnatrium (ber. 26.0) mit 80 g Brombutterester (2 Mol.), 4 Stunden bei 160°. Gewicht nach der Reaction unverändert, neutral. 20.3 g Bromnatrium (ber. 20.68).

Brom 76.9 pCt., ber. 77.47 pCt. Also Umsetzung: 98 pCt.

Rohöl: 86.94 g, ber. 85.4 g. Vorlauf: 50.29 g, ber. 41.0 g, Verkettungsproduct: 50.29, ber. 44.4 g.

Rectification des Vorlaufes an der Luft:

—100°	3.85	130—140°	0.40	170—180°	3.40
100—110°	0.92	140—150°	0.20	180—190°	10.40
110—120°	0.55	150—160°	0.20	190—200°	13.44
120—130°	0.24	160—170°	0.60	Verlust	2.45

Rectification des Verkettungsproductes bei 7 mm:

—100°	8.27	120—130°	1.79	150—160°	3.30
100—110°	2.31	130—140°	3.19	Rückstand	2.19
110—120°	1.87	140—150°	24.59	Verlust	2.78

Wegen des höheren Siedepunktes des Brombuttersäureesters ist hier die Grenze (200° an der Luft, 100° in Vacuum) zwischen Vorlauf und Verkettungsproduct nicht scharf. Die Tabellen zeigen jedoch deutlicher den normalen Verlauf der Reaction.

3.25 g Natriumkresolat ergaben mit 9.75 g Brombuttersäureester (2 Mol.) nach 1-stündigem Erhitzen in 25 ccm Ligroin (65—75°): 91.0 bzw. 90.5 pCt. Umsetzung.

Der *o*-Kresoxybuttersäureäthylester, ein farbloses Oel, siedet an der Luft bei 254—255°.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.

Gef. » 70.20, » 8.18.

Die Verseifung mit Kali lieferte die *o*-Kresoxybuttersäure, Schmp. 49–52° (aus Ligroin), farblose, warzenförmig zusammengewachsene Nadelchen, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, schwer löslich in Wasser.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.

Gef. » 67.89, » 7.50.

o-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester,



Um sicher zu sein, ob die Verkettung normal geht, wurden mehrere Versuche angestellt, von denen zwei angeführt werden sollen. 25.9 g Kresolnatrium (ber. 26 g), 80 g (2 Mol.) α -Bromisobuttersäureäthylester lieferten nach 4-stündigem Erhitzen auf 160°, wobei das Gewicht der Massen unverändert blieb, also kein Gas weg ging, 20.4 bezw. 20.2 g Bromnatrium (ber. 20.6 g) mit 77.02 bezw. 77.13 pCt. Brom (ber. 77.67 pCt.). Mithin Umsetzungen: 99 bezw. 98 pCt.

Rohöl: 77.5 bezw. 90.41 g (ber. 85.4 g). Vorlauf: 42.26 bezw. 46.28 g (ber. 41 g). Verkettungsproduct: 34.0 bezw. 43.21 g (ber. 44.4 g).

Rectification des Vorlaufs an der Luft:

	I.	II.		I.	II.
–100°	5.2	7.36	150–160°	1.9	2.15
100–110°	1.1	1.0	160–170°	8.65	6.52
110–120°	1.0	1.01	170–180°	6.5	10.05
120–130°	0.8	0.73	180–190°	6.42	6.68
130–140°	0.87	0.7	190–200°	8.92	8.67
140–150°	0.9	1.41	Verlust	1.24	0.92

Rectification des oberhalb 200° Nachgebliebenen. I. bei 5 mm; II. bei 8 mm:

	I.	II.		I.	II.
–100°	8.88	5.31	140–150°	1.55	17.84
100–110°	1.9	2.45	150–160°	—	2.0
110–120°	2.1	2.55	160–170°	—	1.1
120–130°	4.17	2.7	Rückstand	2.0	1.71
130–140°	20.02	3.83	Verlust	2.3	3.72

Bei I waren die 8.92 g, die an der Luft von 190–200° übergegangen waren, mit hinzu genommen worden, was aber nur die Vorfraktionen, nicht die das Verkettungsproduct enthaltenden beeinflusst:

I. 120–140°: 24.19 g; II. 130–150°: 22.67 g.

Die Umsetzung von 3.25 g Kresolat bei 100° ergab nach 1 Std. neutrale Reaction mit 87 pCt., mit 25 ccm Ligroin (65–70°) nach 1 Std. 23.5 bezw. 21.0 pCt.

Der *o*-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester, ein farbloses Oel vom spec. Gewicht 1.032 bei 19°, siedet bei 760 mm von 245—248', bei 39 mm von 147°.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.
Gef. » 70.02, » 8.47.

Die Verseifung führte in normaler Weise zur *o*-Kresoxyisobuttersäure, Schmp. 75—76°. Dicke, kurze, farblose, rechteckige, vierseitige Prismen.

Löslichkeit wie bei der Kresoxypropionsäure, nur etwas geringer in kaltem Alkohol und Eisessig.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.
Gef. » 68.40, » 7.63.

o-Kresoxy- α -isovaleriansäureäthylester,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Die Umsetzung von 25.98 g Natriumkresolat mit 88 g (2 Mol.) α -Bromisovaleriansäureäthylester lieferte unter Constanz des Gewichts nach 4 Stdn. bei 160° 20.65 g Bromnatrium (ber. 20.6) mit 76.1 pCt. Brom (ber. 77.67 pCt.). Umsetzung etwa 98 pCt.

Rohöl: 85.5 g statt 93.4 g; Vorlauf: 29.82 g statt 46.2 g; Verkettungsproduct: 54 g statt 46.8 g.

Die Grenze von 200° ist hier also wegen des hohen Siedepunkts des Bromisovaleriansäureesters nicht maassgebend: es bleibt dieser Ester in den an der Luft oberhalb 200° siedenden Antheilen nach und wird daher bei der Rectification dieser im Vacuum in den ersten Fractionen auftreten, bezw. bei ungenügender Kühlung einen grösseren Verlust bedingen.

Rectification des Vorlaufs an der Luft:

—100°	4.2	130—140°	0.58	170—180°	1.54
100—110°	0.75	140—150°	0.42	180—190°	5.5
110—120°	0.65	150—160°	0.3	190—200°	15.05
120—130°	0.55	160—170°	0.28	Verlust	1.68

Rectification des Rückstandes bei 4 mm:

—100°	5.84	130—140°	3.75	170—180°	0.40
100—110°	3.79	140—150°	10.86	180—190°	0.9
110—120°	3.0	150—160°	10.26	Rückstand	1.85
120—130°	2.45	160—170°	0.56	Verlust	10.34

Die Umsetzung von 3.25 g Kresolat mit 10.45 g Ester in 25 ccm Ligroin (65—70°) ergab nach 1 Std. 14.5 bzw. 18.5 pCt.

An der Luft siedet der *o*-Kresoxyisovaleriansäureäthylester bei 258—261°. Farbloses Oel.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.
Gef. » 71.07, » 8.71.

Die Säure wurde aus Aether zunächst ölig erhalten, erstarrte aber beim Reiben mit dem Glasstab. Aus Ligroin schied sie sich in farblosen, weichen, sehr feinen Nadelchen aus. Die Löslichkeit entsprach der der niedrigeren Homologen. Schmp. 86—87°. Ausbeute quantitativ.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.01, » 7.88.

m-Kresoxy- α -propionsäureäthylester,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Bei der Umsetzung von 26 g Natrium-*m*-kresolat mit 74 g Brompropionsäureester (2 Mol.) wurden 97—100 pCt. erhalten, nachdem 4 Stdn. auf 160° erhitzt war.

Rohöl: I. 73.38 g; II. 80.7 g; ber. 79.4 g. Vorlauf: I. 35.16 g; II. 35.77 g; ber. 37.8 g. Verkettungsproduct: I. 36.52 g; II. 43.9 g; ber. 41.6 g.

Rectificationen der Vorläufe an der Luft:

	I.	II.		I.	II.
—100°	6.28	4.7	150—160°	1.85	1.10
100—110°	0.5	0.59	160—170°	7.85	12.15
110—120°	0.5	0.7	170—180°	5.7	3.52
120—130°	0.4	0.6	180—190°	5.46	5.25
130—140°	0.22	0.3	190—200°	5.85	6.5
140—150°	0.55	0.6	Verlust	1.70	1.03

Verkettungsproducte bei I. 1.5; II. 4 mm:

	I.	II.		I.	II.
—100°	4.95	6.15	140—150°	14.8	23.56
100—110°	0.66	1.2	150—160°	0.95	0.7
110—120°	0.75	1.0	Rückstand	1.28	1.9
120—130°	3.7	2.2	Verlust	2.95	1.14
130—140°	6.48	6.05			

Der Verlauf ist mithin ein normaler. Die Umsetzung von 3.25 g Natriumkresolat (Na = 17.5 pCt., ber. 17.69 pCt.) mit 9.05 g Brompropionsäureester, 1 Stunde in 25 ccm Ligroin (65—70°), ergab 85.5 bzw. 82.0 pCt. Der *m*-Kresoxypropionsäureäthylester, ein farbloses Oel, siedet unter 743 mm Druck bei 252°.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.24, » 7.81.

Die Säure, auf dem üblichen Weg gewonnen, krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in farblosen Blättchen und sternförmig angeordneten Nadelchen, aus Benzol in sehr dünnen, ein-

zelen Nadelchen; leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Schmp. 106—108°. Salpetersäure erzeugt beim Erwärmen eine violette Färbung.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.
Gef. » 66.62, » 6.69.

m-Kresoxy- α -buttersäureäthylester.

Aus 26 g Natriumkresolat und 80 g α -Brombuttersäureäthylester wurden nach 4 Stdn. bei 160° unter 95.6 pCt. Umsetzung 89.24 g Rohöl (ber. 85.4 g), 32.87 g Vorlauf (ber. 41 g), 54.94 g Verkettungsproduct (ber. 44.4 g) erhalten, die sich auf folgende Fractionen vertheilten:

Vorlauf an der Luft:

—100°	7.1	130—140°	0.26	170—180°	8.7
100—110°	0.56	140—150°	0.3	180—190°	5.14
110—120°	0.55	150—160°	0.36	190—200°	8.45
120—130°	0.55	160—170°	1.1	Verlust	1.43

Verkettungsproduct bei 4 mm:

—100°	11.85	130—140°	3.56	170—180°	0.50
100—110°	1.51	140—150°	7.8	Rückstand	1.69
110—120°	1.25	150—160°	17.65	Verlust	7.1
120—130°	1.65	160—170°	0.65		

Die Umsetzungen von 3.25 g Natriumkresolat mit 9.75 g Brombutterester in 25 ccm Ligroin (65—70°) ergaben 79.0 bezw. 78.5 pCt. nach einstündigem Kochen.

Der Kresoxy- α -buttersäureäthylester siedet als farbloses Oel bei 745 mm zwischen 262—263°.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.
Gef. » 70.11, » 8.15.

Die Säure wurde nahezu in theoretischer Ausbeute erhalten. Sie krystallisirt aus Ligroin in farblosen, sammetweichen Nadelchen, die zu Warzen und Sternen vereinigt sind.

Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, schwer in Wasser. Salpetersäure färbt in der Wärme violett, Schwefelsäure orangeroth. Schmp. 72—74°.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.
Gef. » 68.00, » 7.00.

m-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester,

Umsetzung von 26 g Natriumkresolat mit 80 g α -Bromisobuttersäureäthylester nach 4 Stdn. bei 160°: 99 pCt.

Rohöl 83.7 g (ber. 85.4 g); Vorlauf 41.44 g (ber. 41 g); Verkettungsproduct 40.5 g (ber. 44.4 g).

Fractionen des Vorlaufs an der Luft:

—100°	5.92	130—140°	0.97	170—180°	6.87
100—110°	0.63	140—150°	1.3	180—190°	4.58
110—120°	0.9	150—160°	2.6	190—200°	6.9
120—130°	1.05	160—170°	9.72	Verlust	1.76

Verkettungsproduct bei 4 mm:

—100°	6.9	120—130°	3.95	150—160°	0.63
100—110°	1.05	130—140°	20.31	Rückstand	1.6
110—120°	1.45	140—150°	4.5	Verlust	0.11

3.25 g Natriumkresolat gaben mit 9.75 g Bromisobuttersäureester nach einstündigem Kochen mit 25 ccm Ligroin: 17.5 bzw. 18.5 pCt. Umsetzung.

Der *m*-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester siedet bei 253° (b = 745 mm). Farbloses Oel.

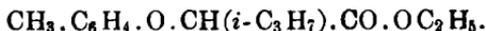
$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.

Gef. » 70.16, » 8.16.

Die Säure wurde wie üblich gewonnen und zweimal aus Ligroin umkrystallisirt, Ausbeute normal. Schmp. 66.5—67.5°. Farblose, quadratische Tafeln, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol in der Kälte. Salpetersäure färbt in der Wärme violett, Schwefelsäure kanariengelb.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.

Gef. » 67.97, » 7.21.

m-Kresoxy- α -isovaleriansäureäthylester,

26 g Natriumkresolat und 88 g α -Bromisovaleriansäureäthylester gaben nach vierstündigem Erhitzen auf 160°: 99.7 pCt. Umsetzung.

98.78 g Rohöl (ber. 93 g); 30.39 g Vorlauf (ber. 66.2 g); 66.58 g Verkettungsproduct (ber. 46.8 g).

Die Temperatur 200° ist hier natürlich wiederum nicht die richtige zur Trennung, wie obige Zahlen sowie die Fractionirung zeigen.

Vorlauf an der Luft:

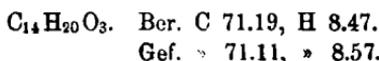
—100°	5.55	130—140°	0.5	170—180°	1.69
100—110°	1.2	140—150°	0.62	180—190°	4.91
110—120°	0.41	150—160°	0.55	190—200°	13.63
120—130°	0.58	160—170°	0.75	Verlust	1.81

Verkettungsproduct bei 4 mm:

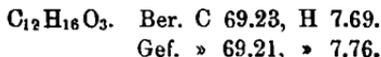
—100°	14.35	130—140°	3.9	170—195°	1.98
100—110°	3.87	140—150°	22.75	Rückstand	1.48
110—120°	2.75	150—160°	5.85	Verlust	6.34
120—130°	2.66	160—170°	0.65		

3.25 g Natriumkresolat mit 10.45 g Bromisovaleriansäureester gaben nach einstündigem Kochen mit 25 ccm Ligroin 17.0 bzw. 18.5 pCt. Umsetzung.

Unter 745 mm siedet der *m*-Kresoxyisovaleriansäureäthylester bei 265—266° als farbloses Oel.



Die Säure wurde in nahezu theoretischer Ausbeute aus Ligroin in farblosen, zuweilen sternförmig gelagerten Prismen vom Schmp. 61—63.5° erhalten. Löslichkeit wie bei der vorigen. Salpetersäure färbt in der Wärme violett, Schwefelsäure orange-gelb.



p-Kresoxy- α -propionsäureäthylester,
 $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.O.CH(CH}_3\text{).CO.O C}_2\text{H}_5$.

25.73 g Natriumkresolat (ber. 26 g) mit 74 g α -Brompropionsäureäthylester ergaben nach vierstündigem Erhitzen auf 160°: 96 pCt. Umsetzung.

80.45 g Rohöl (ber. 79.4 g); 36.55 g Vorlauf (ber. 37.8 g); 40.37 g Verkettungsproduct (ber. 41.6 g).

Vorlauf an der Luft:

—100°	3.8	130—140°	0.7	170—180°	4.94
100—110°	0.8	140—150°	0.96	180—190°	6.05
110—120°	0.6	150—160°	2.26	190—200°	8.47
120—130°	0.74	160—170°	7.23	Verlust	1.15

Verkettungsproduct bei 4 mm:

—100°	6.65	130—140°	7.73	170—180°	0.45
100—110°	0.45	140—150°	20.90	180—195°	1.35
110—120°	0.58	150—160°	1.1	Rückstand	1.45
120—130°	0.76	160—170°	0.4	Verlust	0.93

3.25 g Natriumkresolat (Na = 17.48 pCt., ber. 17.69 pCt.) und 9.05 g Brompropionsäureester mit 25 ccm Ligroin 1 Stunde gekocht ergaben 57.5 bezw. 65.5 pCt. Umsetzung. Der *p*-Kresoxy- α -propionsäureäthylester siedet bei 760 mm von 255—256°, bei 33 mm von 150—151°. Die Dichte des farblosen Oels ist bei 19° 1.043 gegen Wasser von 4°.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.
Gef. » 69.08, » 7.72.

Die Säure wurde mit 97 pCt. der berechneten Menge in Form weisser, langer, glänzender Nadeln gewonnen, Schmp. 100—101°. Die Löslichkeit entspricht der isomeren Ortho-Verbindung.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.
Gef. » 66.23, » 6.82.

p-Kresoxy- α -buttersäureäthylester,
 $CH_3.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO.O C_2H_5$.

26 g Natriumkresolat, 80 g α -Brombuttersäureäthylester ergaben nach vierstündigem Erhitzen auf 160° neutrale Reaction, 98 pCt. Umsetzung:

88.85 g Rohöl (ber. 85.4 g); 32.11 g Vorlauf (ber. 41 g); 54.1 g Verkettungsproduct (ber. 44.4 g).

Das Missverhältniss liegt an der Fractionirungsgrenze, da die Fraction —100° bei 4 mm eigentlich zum Vorlauf gehört:

an der Luft:

—100°	4.2	130—140°	0.56	170—180°	5.42
100—110°	0.66	140—150°	0.46	180—190°	7.34
110—120°	0.4	150—160°	0.47	190—200°	10.51
120—130°	0.52	160—170°	1.57	Verlust	2.64

Rest bei 4 mm:

—100°	10.35	130—140°	1.85	170—180°	0.61
100—110°	1.85	140—150°	7.73	180—210°	2.78
110—120°	1.3	150—160°	21.15	Rückstand	1.3
120—130°	1.45	160—170°	1.25	Verlust	2.48

3.25 g Kresolat und 9.75 g Brompropionsäureester 1 Std. mit 25 ccm Ligroin gekocht ergaben 47.7 bezw. 49.0 pCt. Umsetzung. Der *p*-Kresoxybuttersäureäthylester siedet unter 743 mm bei 266.5°. Farbloses Oel.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.
Gef. » 70.02, » 8.12.

Die Säure wurde aus Ligroin in viereckigen Tafelchen, Schmp. 62—64°, und in Stäbchen, Schmp. 63—65°, erhalten; aus Benzol krystallisirten farblose Nadelchen vom Schmp. 63—65.2°. Um zu

sehen, ob hier etwa zwei Modificationen zu erhalten wären, wurde eine höher siedende Fraction des Esters getrennt verseift. Sie lieferte aus Lignoïn farblose Nadelchen und Stäbchen vom Schmp. 63—65°. Es scheint also nur eine Säure aufzutreten. Löslichkeit wie bei den Isomeren (s. o.).

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.

Gef. » 67.98, » 7.20.

p-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester,



Umsetzung von 26 g Natriumkresolat, 80 g α -Bromisobuttersäureäthylester nach 4 Stunden bei 160°: 99 pCt.

89.1 g Rohöl (ber. 85.4 g); 42.23 g Vorlauf (ber. 41 g); 44.6 g Verkettungsproduct (ber. 44.4 g).

Vorlauf an der Luft:

—100°	6.06	130—140°	0.8	170—180°	7.05
100—110°	0.85	140—150°	0.95	180—190°	4.25
110—120°	0.6	150—160°	2.25	190—200°	8.22
120—130°	0.81	160—170°	10.39	Verlust	2.27

Rückstand bei 5 mm:

—100°	6.85	130—140°	6.58	170—180°	0.73
100—110°	1.35	140—150°	20.4	180—200°	1.6
110—120°	1.05	150—160°	1.78	Rückstand	1.5
120—130°	2.11	160—170°	0.68	Verlust	0

3.25 g Kresolat und 9.75 g Bromisobuttersäureester 1 Stunde mit 25 ccm Lignoïn gekocht ergaben 6.8 bzw. 8.5 pCt. Umsetzung. Der *p*-Kresoxy- α -isobuttersäureäthylester ist ein farbloses Oel, Sdp. 254—258° bei 760 mm; 150° bei 39 mm; Dichte bei 19°: 1.032.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.

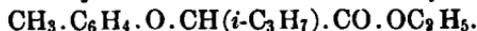
Gef. » 70.55, » 8.20.

Die Säure krystallisirt aus heissem Lignoïn in grossen, dicken, sechs- und acht-seitigen Tafeln. Schmp. 71—72°. Löslichkeit wie bei den Isomeren.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.

Gef. » 67.92, 67.99, » 7.11, 7.17.

p-Kresoxy- α -isovaleriansäureäthylester,



26 g Natriumkresolat, 88 g α -Bromisovaleriansäureäthylester ergaben, wie zuvor erhitzt, 99.5 pCt. Umsetzung.

97.55 g Rohöl (ber. 93 g); 30.6 g Vorlauf (ber. 46.2 g); 64.45 g Verkettungsproduct (ber. 46.8 g).

Gründe für das Missverhältniss wie oben bei der *m*-Kresoxy-isovalerianverbindung.

Vorlauf an der Luft:

—100°	5.9	130—140°	0.55	170—180°	1.2
100—110°	0.85	140—150°	0.38	180—190°	5.5
110—120°	0.75	150—160°	0.5	190—200°	13.77
120—130°	0.6	160—170°	0.6	Verlust	2.5

Rest bei 4 mm:

—100°	12.95	130—140°	2.72	170—180°	0.85
100—110°	3.4	140—150°	19.55	180—200°	2.63
110—120°	2.85	150—160°	1.1	Rückstand	1.63
120—130°	2.19	160—170°	1.55	Verlust	12.1

3.25 g Natriumkresolat, 10.45 g Bromvaleriansäureester 1 Stunde mit 25 ccm Ligroin: 7.1 bezw. 5.7 pCt. Umsetzung.

Der *p*-Kresoxy- α -isovaleriansäureäthylester siedet als farbloses Oel bei 760 mm von 265—271°, bei 55 mm von 145—148°.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.

Gef. » 71.15, » 8.57.

Die Säure, mit 91 pCt. Ausbeute erhalten, krystallisirt aus Ligroin in farblosen, viereckigen Tafeln. Schmp. 81—82°. Löslichkeit wie die der niedrigeren Homologen.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69.23, H 7.69.

Gef. » 68.96, » 7.86.

Werden die Umsetzungen bis zu neutraler Reaction getrieben, so erreicht die Menge des Bromnatriums fast stets die der Theorie entsprechende Procentmenge:

	Propion- säureester	Butter- säureester	Isobutter- säureester	Isovalerian- säureester
<i>o</i> -Kresol	98—98.6	9.8	98—99	98
<i>m</i> -Kresol	97—100	95.6	99	99.7
<i>p</i> -Kresol	96	98	99	99.5

Bei unvollständigem Umsatz (1 Stunde in Ligroin vom Sdp. 65—70°) sind die Unterschiede bedeutender:

	Propion- säureester	Butter- säureester	Isobutter- säureester	Isovalerian- säureester
Phenol	92	88	16	11
<i>o</i> -Kresol	95	91	22	17
<i>m</i> -Kresol	83	79	18	18
<i>p</i> -Kresol	62	48	8	7

Besonders auffallend ist die bei allen vier Bromestern auftretende Depression der Werthe des *p*-Kresols.

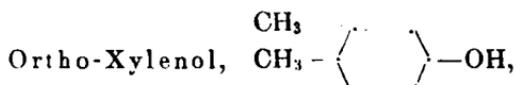
Bei diesen Untersuchungen unterstützten mich die HHrn. Dr. H. Guntrum, Dr. R. Koch und stud. W. Stepkowski auf das Beste.

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

XLV. Natriumxylenolate und α -Bromfettsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Das zu den folgenden Umsetzungen verwendete



wurde von Kahlbaum bezogen. Es schmolz bei 66.5–66.8° (umkrystallisirt). Die Natriumverbindung wurde durch Lösen von Xylenol in alkoholischem Natriumäthylat und Verjagen des Alkohols im Vacuum bei 160° hergestellt. Ausbeute theoretisch. Aus 4.6 g Natrium wurden erhalten 28.91; 28.9; 28.81; 28.79 g Xylenolat (ber. 28.8 g). Nach dem Erhitzen mit 74 g α -Brompropionsäureester auf 160° (4 Stunden) reagirte die Masse neutral. Die Aufarbeitung ergab 20.52 g Natriumbromid (ber. 20.6 g) mit 77.26 pCt. Brom (ber. 77.67 pCt.); mithin Umsetzung: 99.6 pCt.

Rohöl 87.3 g (ber. 82.2 g); Vorlauf (–200°): 37.91 g (ber. 37.8 g); Verkettungsproduct: 48.25 g (ber. 44.4 g).

Fractionen des Vorlaufs an der Luft:

–100°	5.3	130–140°	0.53	170–180°	2.2
100–110°	0.95	140–150°	0.85	180–190°	4.7
110–120°	1.7	150–160°	2.60	190–200°	5.55
120–130°	0.52	160–170°	13.01	• Verlust	1.14

Verkettungsproduct bei 4 mm:

–100°	6.42	130–140°	1.1	170–190°	1.3
100–110°	0.65	140–150°	3.6	Rückstand	1.65
110–120°	0.32	150–160°	16.0	Verlust	3.41
120–130°	0.4	160–170°	13.4		

Die Umsetzung von 3.6 g Natriumxylenolat (Na = 15.34 pCt.; ber. 15.97 pCt.) mit 9.05 g Brompropionsäureester ergab nach einstündigem