

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

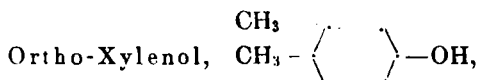
Bei diesen Untersuchungen unterstützten mich die HHrn. Dr. H. Guntrum, Dr. R. Koch und stud. W. Stepkowski auf das Beste.

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:

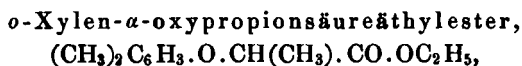
–100°	5.3	130–140°	0.53	170–180°	2.2
100–110°	0.95	140–150°	0.85	180–190°	4.7
110–120°	1.7	150–160°	2.60	190–200°	5.55
120–130°	0.52	160–170°	13.01	• Verlust	1.14

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

Kochen mit 25 ccm Lignoïn (Sdp. 65—70°): 70.5 bezw. 68.5 pCt. Das in normaler Weise entstandene Verkettungsproduct, der



siedet bei 773 mm von 268—273° und stellt ein schwach gelblich gefärbtes Oel von gewürzigem Geruch dar.

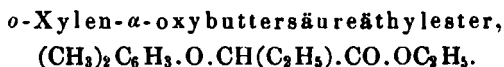
$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 70.27, H 8.11.

Gef. » 70.09, » 8.26.

Die Verseifung mit wässriger Kalilauge vollzieht sich glatt und rasch. Die Säure (8 g aus 10 g Ester, ber. 8.74 g) krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Lignoïn in rechtwinkeligen, fast farblosen, zu Büscheln vereinigten, länglichen Stäbchen und Plättchen. Schmp. 85—88°.

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

Gef. » 68.00, » 7.40.



Umsetzung wie oben nach 4 Stunden bei 160°: 95 pCt.

Rohöl: 92.7 g (ber. 88.2 g); Vorlauf: 34.21 g (ber. 41 g); Verkettungsproduct: 57.7 g (ber. 47.2 g).

Fractionen des Vorlaufs an der Luft:

—100°	5.35	130—140°	0.51	170—180°	1.67
100—110°	0.59	140—150°	0.77	180—190°	11.61
110—120°	0.74	150—160°	0.93	190—200°	7.38
120—130°	0.86	160—170°	3.8	Verlust	0.79

Rest bei 2 mm:

—100°	6.15	130—140°	1.19	170—180°	24.1
100—110°	0.8	140—150°	1.4	180—200°	5.1
110—120°	1.12	160—170°	1.55	Rückstand	2.0
120—130°	1.49	170—180°	4.0	Verlust	8.8

3.6 g Natriumxylenolat ergaben mit 9.75 g Brombuttersäureester nach 1 Stunde in siedendem Lignoïn 69.0 bezw. 59.5 pCt. Umsetzung.

Das Verkettungsproduct ist ein gelbliches, im Geruch etwas an Buttersäure erinnerndes Oel, Sdp. 275—280° bei 773 mm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 71.19, H 8.47.

Gef. » 70.95, » 8.19.

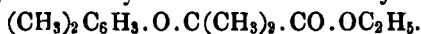
Die Verseifung ging rasch. Die Säure fiel anfangs als hellbraunes, zähes Oel (7.1 g statt 8.81 g) aus; aus Lignoïn-Aether krystallisirten farblose; zu Warzen geordnete Nadeln, leicht löslich in den

gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser. Schmp. 73—76°. Schwefelsäure löst mit rothbrauner, Salpetersäure mit gelbbrauner Farbe.

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

Gef. » 69.20, » 7.76.

o-Xylen- α -oxyisobuttersäureäthylester,



Umsetzung nach 4 Stunden bei 160°: 95 pCt.

Rohöl: 93.4 g (ber. 88.2 g); Vorlauf: 40.79 g (ber. 41 g); Verkettungsproduct: 51.17 g (ber. 50 g).

Fractionen des Vorlaufs an der Luft:

—100°	6.34	130—140°	1.12	170—180°	5.4
100—110°	1.04	140—150°	1.32	180—190°	4.55
110—120°	1.25	150—160°	2.81	190—200°	6.18
120—130°	1.3	160—170°	9.48	Verlust	1.44

Rest bei 4 mm:

—100°	6.84	130—140°	1.79	170—200°	1.85
100—110°	1.35	140—150°	4.43	Rückstand	2.2
110—120°	0.61	150—160°	9.46	Verlust	4.05
120—130°	0.87	160—170°	17.72		

Umsetzung von 3.6 g Natriumsalz mit 9.75 g Bromisobuttersäureester, 1 Stunde in siedendem Ligroin: 5.8 bzw. 5.5 pCt.

Der Ester ist schwach gelblich gefärbt, besitzt einen charakteristischen Geruch und siedet bei 774 mm von 263—268°.

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

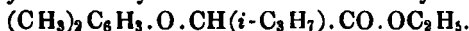
Gef. » 71.14, » 8.46.

10 g Ester waren mit 7 g Aetzkali und 8 ccm Wasser nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad verseift und ergaben 7.3 g Rohsäure (ber. 8.81 g). Die Säure ist anfangs ein bräunliches Oel, geht aber beim Verdunsten ihrer Ligroinlösung in sehr schwach gelblich gefärbte, blättrige, grosse Krystalle über, die bei 86° zu schmelzen beginnen und bei 90.5° vollständig klar geschmolzen sind. Löslichkeit wie bei der vorigen isomeren Säure.

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

Gef. » 69.00, » 7.47.

o-Xylen- α -oxyisovaleriansäureäthylester,



Umsetzung nach 4 Stunden bei 160°: 95 pCt.

Rohöl 101.6 g (ber. 96.2 g); Vorlauf: 33.94 g (ber. 46.2 g); Verkettungsproduct: 65 g (ber. 50 g).

Der Grund für dieses Missverhältniss ist in dem höheren Siedepunkt des Bromisovaleriansäureesters zu suchen.

Vorlauf an der Luft:

-100°	5.25	130—140°	0.37	170—180°	1.77
100—110°	0.8	140—150°	0.29	180—190°	9.15
110—120°	0.5	150—160°	0.35	190—200°	14.4
120—130°	0.4	160—170°	0.66	Verlust	2.66
Rest bei 2 mm:					

-100°	7.45	130—140°	1.6	170—180°	15.7
100—110°	4.02	140—150°	1.8	180—230°	3.4
110—120°	2.0	150—160°	3.69	Rückstand	1.65
120—130°	2.3	160—170°	11.47	Verlust	9.92

Die Umsetzung von 3.6 g Salz mit 10.45 g Bromisovaleriansäureester, 1 Stunde in siedendem Ligroïn, betrug 4.5 pCt.

Der Ester siedet als farbloses Oel unter 744 mm bei 275—283°.

$C_{15}H_{23}O_3$. Ber. C 72.00, H 8.80.

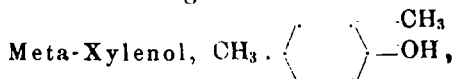
Gef. » 71.92, » 8.90.

Die Verseifung von 10 g Ester dauerte $1\frac{3}{8}$ Stunden. Rohsäure, die erst nach längerem Stehen fest wurde: 8.2 g (ber. 8.88 g). Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn wurden sternförmig geordnete Prismen erhalten, die nach dem Zerdrücken auf der Thonplatte hart wurden und bei 49.5—52° schmolzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Chloroform, Ligroïn.

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

Gef. » 70.05, » 8.20.

Das von Kahlbaum bezogene



siedete von 209—211°.

m-Xylen- α -oxypropionsäureäthylester,
 $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

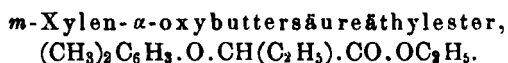
Die Natriumverbindung des *m*-Xylenols wurde nach der oben angegebenen Methode in theoretischer Ausbeute erhalten. Die Umsetzung von 28.9 g mit 74 g Brompropionsäureester betrug nach 4 Stunden bei 160° 98 pCt.; bei 3.6 g Natriumverbindung (Na = 15.25 pCt., ber. 15.97 pCt.) 1 Stunde in siedendem Ligroïn: 97.5 bzw. 98.5 pCt. Das Verkettungsproduct (Ausbeute s. u.) siedet bei 771 mm bei 264.5°.

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

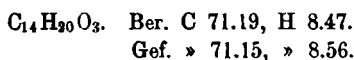
Gef. » 70.15, » 8.09.

10 g Ester waren nach 15 Minuten Erwärmen im Wasserbad verseift. Die Säure krystallisirt aus Aether-Ligroïn-Mischung in farblosen, büschelförmig gelagerten Stäbchen und Säulen, Schmp. 82—87.5°; leicht löslich in Aether, Ligroïn, Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefel-

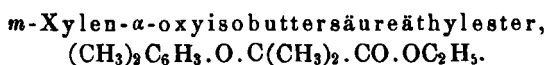
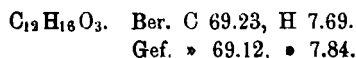
kohlenstoff. Concentrirte Salpetersäure entwickelt rothbraune Dämpfe; in der Wärme zeigt sich eine grüne Färbung; concentrirte Schwefelsäure giebt in der Wärme eine bordeauxrothe Färbung.



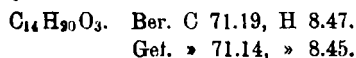
Umsetzung wie oben: 98 pCt.; nach einstündigem Kochen in Ligroin: 98.0 bezw. 99.0 pCt. Ausbeuten s. u. Der Ester ist ein farbloses Oel, riecht nach Buttersäure und siedet bei 769 mm von 267—271°.



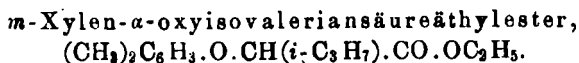
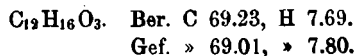
Die Verseifung von 10 g dauerte auf dem Wasserbad 35 Minuten. Die Säure krystallisirt aus Aether-Ligroin in weichen, farblosen Nadelchen, Schmp. 64.3—65.3°. Löslich in den organischen Solventien; concentrirte Salzsäure löst nicht, Salpetersäure mit braungelber Farbe.



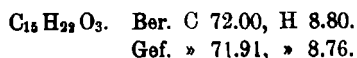
Umsetzungen bei 160°: 97 pCt.; in Ligroin (1 Stunde) 21.5 bezw. 24.0 pCt. Ausbeuten s. u. Der Ester ist farblos, riecht stechend nach Zwiebeln. Sdp. 255—258° bei 769 mm.



Die Verseifung von 10 g dauerte 40 Minuten. Die Aufarbeitung ergab eine ölige Säure. Dieselbe wurde im Vacuum destillirt und da die Analysenresultate nicht stimmten [Hauptfraction 190—200° bei 60 mm: C 67.15, 67.22 pCt. (ber. 69.23 pCt.); H 7.74, 7.79 pCt. (ber. 7.69 pCt.)], wurde das Oel in Sodalösung gelöst, ausgeäthert, mit Salzsäure angesäuert und wieder ausgeäthert. Der Aether hinterliess sodann die Säure als gelbes Oel.



Umsetzung bei 160°: 97 pCt.; in Ligroin nach einstündigem Kochen: 18.5 bezw. 17.25 pCt. Ausbeuten s. u. Der Ester siedet bei 769 mm³ von 267—274°. Farbloses Oel.



Die Säure ist ein gelbliches, zähes Oel, Sdp. 213° bei 42 mm.

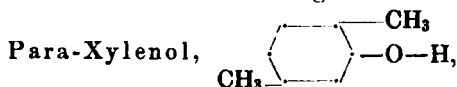
$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.26, H 8.11.

Gef. » 69.80, » 7.85.

Folgende Tabelle zeigt die Ausbeuten, die aus je 28.8 g Xylenolnatrium mit 2 Mol. Brompropionsäure- (A), Brombuttersäure- (B), Bromisobuttersäure- (C) und Bromisovaleriansäure-Aethylester (D) nach vierstündigem Erhitzen auf 160° erhalten wurden:

	A	B	C	D	
Rohöl berechnet	82.2	88.2	88.2	96.2	
» gefunden	85.54	85	92.8	96.68	
—100°	5.3	4.65	6.3	6.14	
100—110°	1.05	0.77	0.88	0.82	
110—120°	0.8	0.66	1.3	0.91	
120—130°	0.45	0.51	1.2	0.75	
130—140°	0.4	0.41	0.82	0.55	
140—150°	0.4	0.5	1.16	0.55	
150—160°	1.99	0.51	2.25	0.6	
160—170°	4.25	0.52	7.7	0.7	
170—180°	5.25	3.27	8.53	1.12	
180—190°	6.75	7.03	5.15	4.1	
190—200°	6.96	10.2	7.45	11.8	
Vorlauf gefunden	33.60	29.03	42.74	28.04	
» berechnet	37.8	41.0	41.0	46.2	
Rest bei:	7 mm	4 mm	4 mm	4 mm	
—100°	7.65	9.8	7.71	9.15	
100—110°	1.05	1.79	0.85	2.53	
110—120°	0.75	1.46	1.4	2.6	
120—130°	0.8	1.3	1.6	2.55	
130—140°	1.23	1.5	4.23	2.59	
140—150°	7.55	3.63	7.7	2.92	
150—160°	25.35	16.03	17.5	7.51	
160—170°	0.26	12.63	} 1.7	11.68	
170—180°	0.2	0.7		9.48	
180—190°	0.55	—	—	1.45	
Rückstand	1.34	1.85	2.0	1.61	
Verlust	1.64	3.21	4.41	14.13	
Verkettungsproduct	ber.	49.37	53.9	49.1	68.2
	gef.	44.4	47.2	47.2	50.0

Das gleichfalls von Kahlbaum bezogene

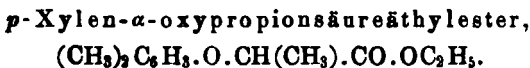


schmolz zwischen 74 und 75°. Natrium-*p*-kresolat: Na = 15.99 pCt. ber. 15.97 pCt. Die Umsetzungen mit den vier α -Bromfettsäure-äthylestern ergaben Folgendes:

	A	B	C	D
Proc.-Umsetzung:				
4 ^h bei 160°	96	99	97	95
4 ^h » 65–70°	57.5; 60.5	58.6; 53.1	7.7; 9.2	11.7; 9.7
Rohöl berechnet	82.2	88.2	88.2	96.2
» gefunden	88.84	85.1	93.2	106.2
–100°	4.3	4.56	4.92	5.56
100–110°	0.9	0.8	0.98	1.03
110–120°	0.9	0.59	1.42	0.94
120–130°	0.64	0.7	1.5	0.53
130–140°	0.5	0.55	1.3	0.3
140–150°	0.75	0.4	2.0	0.35
150–160°	1.43	0.35	3.66	0.18
160–170°	4.8	0.52	5.12	0.3
170–180°	6.75	1.7	6.85	0.9
180–190°	6.9	6.2	5.96	4.22
190–200°	7.4	12.1	7.83	12.63
Vorlauf gefunden	35.27	28.47	41.57	26.94
» berechnet	37.8	41.0	41.0	46.2
Rest bei:	4 mm	6.5 mm	4 mm	4 mm
–100°	7.25	12.23	7.45	12.76
100–110°	0.78	2.60	1.0	3.3
110–120°	0.7	1.4	1.33	2.81
120–130°	1.13	1.2	4.1	2.6
130–140°	23.36	1.23	10.8	3.8
140–150°	10.8	2.7	18.26	8.45
150–160°	—	28.92	1.36	14.4
160–170°	—	1.4	0.35	7.55
170–180°	—	0.43	1.2	1.1
180–190°	—	0.8		
Rückstand	1.64	1.5	1.6	1.75
Verlust	0.8	1.04	2.45	13.86
Verkettungsproduct { gef.	46.46	55.45	49.9	72.38
{ ber.	44.4	47.2	47.2	50

Bei vollständiger Umsetzung sind demnach die Fractionsausbeuten normal und deuten nicht auf Nebenprocesse. Bei den höher siedenden Estern der α -Brombuttersäure und α -Bromisovaleriansäure ist die Grenze 200° nicht die richtige zur Trennung von »Vorlauf« und »Verkettungsproduct«, wie auch sonst beobachtet wurde.

Die einzelnen neuen Verbindungen haben folgende Eigenschaften:

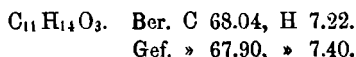


Farbloses Oel, Sdp. 259° bei 782 mm.

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

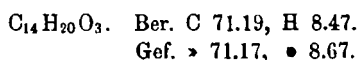
Gef. » 70.09, » 8.10.

Die Ausbeute bei der Verseifung ist normal. Die Säure erschien nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn in viereckigen Säulen und Tafeln, auch in feinen, farblosen Nadelchen. Schmp. 105—106.5°. Concentrirte Schwefelsäure löst erst in der Wärme unter Braunfärbung. Salpetersäure entwickelt braunrothe Dämpfe und erzeugt in der Wärme eine Grünfärbung, ebenso bei den folgenden Homologen.

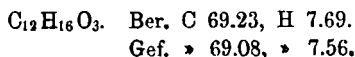


p-Xylen- α -oxybuttersäureäthylester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{O}.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5.$

Farbloses, nach ranziger Butter riechendes Oel, Sdp. 265—266° bei 765 mm.

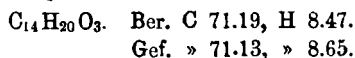


Die Verseifung ging normal. Die Säure wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn, zuletzt aus Aether-Ligroïn-Mischung in warzenförmig gelagerten, weichen, farblosen Nadelchen erhalten, die bei 87—90° schmolzen. In Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton auch in der Kälte sehr leicht löslich.

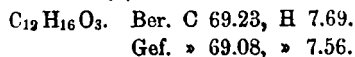


p-Xylen- α -oxyisobuttersäureäthylester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{O}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5.$

Farbloses Oel, Sdp. 265—266° bei 767 mm.



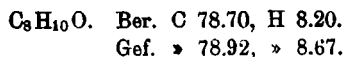
Die Säure krystallisirt aus Aether-Ligroïn in sehr schönen viereckigen Tafeln, Schmp. 114° (geringes Erweichen am Rande bei 108°. Löslichkeit wie zuvor.)



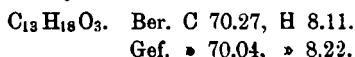
p-Xylen- α -oxyisovaleriansäureäthylester
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{O}.\text{CH}(i\text{-C}_3\text{H}_7).\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5.$

Farbloses Oel, Sdp. 270° bei 769 mm.

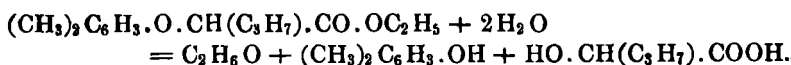
Bei der Verseifung trat eine Abweichung von dem sonst Beobachteten ein. Die anfangs ölige Säure schied nach einiger Zeit Krystalle aus, die aus Ligroïn umkrystallisirt wurden. Sie schmolzen bei 78° und gaben bei der Analyse Zahlen, die auf *p*-Xylenol, Schmp. 75°, deuten.



Es wurde daher die ölige Mutterlauge mit Wasserdampf behandelt, so der Rest des Xylenols abgetrieben und im Destillat nachgewiesen. Der Destillationsrückstand wurde in Soda gelöst, ausgeäthert, mit verdünnter Salzsäure ölig gefällt und die Fällung mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat ein hellgelb gefärbtes Oel, welches als die *p*-Xylen- α -oxyisovaleriansäure zu betrachten ist.



Da der *p*-Xylen- α -oxyisovaleriansäureester unter allen oben beschriebenen Estern am höchsten siedet und sonst in keinem Fall bei der Verseifung Xylenol constatirt wurde, so ist nicht an eine Verunreinigung des Esters zu denken, sondern an einen partiellen Zerfall bei der Verseifung:



Aehnliches wurde noch beim *m*-Nitrophenoxyisovaleriansäureäthylester beobachtet.

Bei der Ausführung obiger Versuche hatte ich mich der vorzüglichen Hülfe der HHrn. Dr. Koch, Dr. Guntrum und stud. A. Schiemann zu erfreuen.

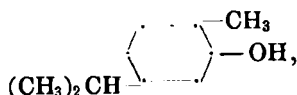
206. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLVI. Carvacrol-, Thymol-, Pseudocumenol-Natrium und α -Bromfettsäureester.

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

(Eingeg. am 17. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Das verwendete Carvacrol,



ging bei 754 mm von 231—232° über.

Die Umsetzung von 34.4 g der auf dem gewöhnlichen Weg aus Natriumäthylatlösung erhaltenen Natriumverbindung ergab mit dem α -Brom-Propionsäure (A), -Buttersäure (B), -Isobuttersäure (C) und -Isovaleriansäure-Aethylester (D), von denen die 2 Mol. entsprechenden Mengen verwendet wurden, nach vierstündigem Erhitzen auf 160° folgende Zahlen: Carvacrolnatrium, Na = 13.24 pCt. ber. 13.37 pCt