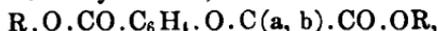


225. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

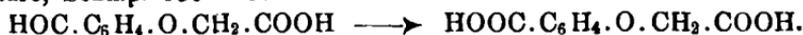
XLIX. Derivate der drei Oxybenzoesäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 30. April.)

Derivate der Salicylsäure,



sind bisher wenige bekannt geworden. A. Rössing¹⁾ erhielt bei der Oxydation der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure die Salicyloxyessigsäure, Schmp. 186—187°.

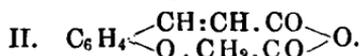
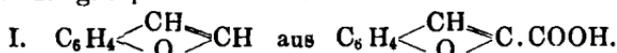


Aus der letzteren Säure wurde mittels Alkohol und Salzsäure der Diäthylester



dargestellt, welcher weder krystallisirbar noch unzersetzt destillirbar war.

Als Abkömmlinge der Aldehydphenoxyessigsäure (I) bzw. der *o*-Cumaroxyessigsäure (II) kommen noch folgende, von Rössing dargestellte Ringkörper in Betracht:

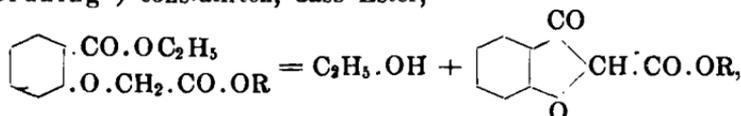


Ferner erhielten K. Auwers und K. Haymann²⁾ aus Gaultheriaöl, Natrium und Monochloressigester bei der Verseifung des Umsetzungsproductes neben Salicylsäure die Salicyloxyessigsäure, Schmp. 190°. Der Versuch, den primär erwarteten Ester,



zu destilliren, ist nicht gemacht worden.

Endlich kommen noch zwei Patente in Betracht. L. Limpach³⁾ gewinnt aus Salzen des Salicylamids und des *o*-Oxybenzonnitrils durch Umsetzung mit Monochloracetaten Körper, die bei der Verseifung zur Salicyloxyessigsäure führen. Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning⁴⁾ constatirten, dass Ester,



bei der Einwirkung von Natriummetall im Sinne dieser Gleichung in Ketocumaran-carbonsäureester übergehen.

Der zu den folgenden quantitativen Versuchen benutzte Natrium-salicylsäureäthylester wurde nach Freer⁵⁾ dargestellt. Die

¹⁾ Diese Berichte 17, 2995.

²⁾ l. c. 27, 2802.

³⁾ D. R. P. 93110.

⁴⁾ D. R.-P. 105200.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 47, 240.

Ausbeuten sind quantitativ. Aus 33.2 g Salicylsäureester erhalten 37.46; 37.25; 37.30; 37.68 g Na-Verbindung, ber. 37.6 g. Der Salicylsäureester siedet von 226—227°. Bei der Umsetzung des Na-Salzes mit 2 Mol. = 74 g Brom-Propionsäure- (A); 80 g -Buttersäure- (B); 80 g -Isobuttersäure- (C); 88 g -Isovaleriansäureäthyl-Ester (D) wurden nach vierstündigem Erhitzen auf 160° die in folgender Tabelle aufgeführten Zahlen erhalten. Die Masse reagierte nach der Reaction neutral und hatte ihr Gewicht nicht verändert.

	A	B	C	D
Proc. d. Umsetzung:	100	100	96	99
Rohöl berechnet	91	97	97	104.99
» gefunden	93.15	99.45	99.6	111.0
—100°	6.3	6.09	6.48	6.15
100—110°	0.35	0.6	1.41	0.84
110—120°	0.44	0.6	1.4	1.03
120—130°	0.42	0.65	1.07	1.07
130—140°	0.57	1.78	1.56	0.72
140—150°	1.32	1.05	2.79	0.65
150—160°	10.3	1.45	4.71	0.78
160—170°	8.71	5.68	12.21	1.74
170—180°	6.8	11.2	7.74	6.1
180—190°	2.96	9.18	4.93	13.44
190—200°	4.09	7.55	6.13	16.38
Vorlauf gefunden	42.26	45.83	50.43	48.9
» berechnet	37.8	41	41	46.2
Rest bei:	12 mm	9 mm	5 mm	9 mm
—100°	3.37	2.85	5.3	7.57
100—110°	0.48	0.75	0.85	7.78
110—120°	0.35	1.17	1.2	4.68
120—130°	0.26	0.97	1.53	4.10
130—140°	0.45	1.27	2.82	2.5
140—150°	0.55	0.99	2.05	2.25
150—160°	0.61	1.05	1.55	1.3
160—170°	1.17	1.10	1.8	1.49
170—180°	2.22	2.10	2.65	1.45
180—190°	9.50	2.5	15.42	1.95
190—200°	16.42	27.62	7.43	6.3
200—210°	} 11.14	7.07	2.2	10.7
210—220°		—	—	2.52
Rückstand	2.05	2.25	1.4	1.92
Verlust	0.18	1.46	0.6	3.68
Verkettungsproduct { gef.	48.75	53.15	46.8	60.15
ber.	53.2	56	56	58.79

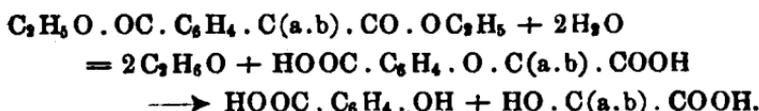
Um zu erfahren, ob sich bei der Reaction Salicylsäureäthylester zurückgebildet hatte, und um die zur Verseifung zu verwendenden Verkettungsester frei von dieser Verbindung zu erhalten,

wurde bei der Wiederholung der Versuche die Hälfte (1 Mol.) der Bromfettsäureester verwendet. Es ergaben sich die folgenden Zahlen:

	A		B		C		D	
Neutral nach Erhitzt auf Proc. d. Umsetzung	1-1½ Stdn. 160°		4-5 Stdn. 180°		1-2 Stdn. 190°		2-3 Stdn. 210°	
	100		98		98.5		100	
Rohester ber. • gef.	53.2 g 51.7 g		56 g 54.5 g		56 g 55.2 g		58.79 g 58.2 g	
-100°	0.3		2.2		2		2	
110-120°	0.5		0.3		0.8		1.2	
120-130°	0.6		0.2		1.3		1.2	
130-140°	0.4		0.2		1.1		1.2	
140-150°	0.8		0.4		0.9		1.9	
150-160°	0.7		0.9		0.7		2.0	
160-170°	0.5		1.5		0.7		1.5	
170-180°	0.6		1.9		0.7		2.0	
180-190°	0.3		1.2		0.9		2.3	
190-200°	0.5		2.5		1.3		2.3	
Vorlauf	5.2		11.3		10.4		18.6	
Rest bei 5 mm	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
-100°	—	—	—	—	—	—	2.1	1.5
100-105°	—	—	—	—	—	—	1.0	0.5
105-110°	1.2	—	1.5	1.5	2.0	1.2	1.0	0.4
110-115°	—	1.7	—	0.9	—	1.4	—	0.8
115-120°	2.4	2.0	2.1	1.9	2.8	2.4	1.9	2.3
120-125°	—	1.1	—	2.1	—	1.1	—	3.5
125-130°	3.5	1.0	1.1	1.9	3.8	0.7	6.5	2.0
130-135°	—	2.0	—	1.1	—	1.0	—	1.9
135-140°	3.7	1.1	2.1	0.8	2.7	0.7	2.5	1.7
140-145°	—	0.7	—	0.5	—	0.4	—	1.2
145-150°	4.4	3.4	2.9	0.9	1.6	0.5	1.6	0.8
150-155°	—	3.1	—	1.4	—	0.7	—	0.3
155-160°	13.3	12.6	5.0	9.8	1.2	0.9	1.1	0.6
160-165°	—	1.6	—	2.3	—	1.7	—	0.9
165-170°	7.1	2.0	10.7	5.0	7.4	2.9	1.7	2.2
170-175°	—	3.7	—	2.8	—	16.1	—	2.4
175-180°	4.7	5.3	8.7	1.1	15.7	3.0	5.2	4.3
180-185°	—	1.2	—	4.1	—	—	—	8.9
185-190°	3.7	0.9	6.3	—	4.8	—	10.1	—
190-200°	—	—	—	—	—	—	2.3	—
Rückstand	2.3	0.4	2.8	0.9	3.6	1.8	3.4	0.2
Verlust	1.0	0.5	—	1.4	—	2.8	—	0.3
Verkettungsproducte	46.5	33.8	43.2	27.4	44.8	25.8	39.7	19.3

Die Zahlen der Columnen II wurden bei der Rectification von I erhalten, als Verkettungsproducte sind hier nur die Summen der höchst siedenden Fractionen eingetragen, beginnend unmittelbar nach

der Minimalfraction \square . Auffallend erscheint die Zersplitterung, besonders des Nachlaufes bei A, ferner die stark abfallende Ausbeute bei D. Die Ursachen werden bei der Besprechung der einzelnen Verbindungen aufgeklärt werden. Von den Hauptfractionen, A 155—160°, B 155—160°, C 170—175°, D 180—185°, wurden je 5 g der quantitativen Verseifung unterworfen, um zu erfahren, ob bei diesem Process Spaltung in Salicylsäure eintritt:



Es wurde wässrige Kalilauge (spec. Gew. 1.2), entsprechend anderthalb Molekeln, und 3 ccm Alkohol verwendet und gekocht. Nach 10 Stunden war A (Propion), nach 12 Stunden C (Isobutter) mit Wasser klar mischbar, B (Butter) und D (Isovalerian) dagegen auch nach 50 Stunden noch nicht. Letztere Portionen wurden ausgeäthert, sodann alle vier mit Salzsäure (berechnet auf das Kali) versetzt und ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Verdampfen die unten angegebenen Säuremengen. Der Gehalt an Salicylsäure in denselben wurde in der Weise ermittelt, dass calorimetrisch in bekannter Weise mit Eisenchlorid verglichen wurde. Die Uebereinstimmung der Versuche war eine genügende.

	A	B	C	D	Soll
Erhalten Säure . . .	4 g	3.3 g	4 g	3 g	4 g
darin Salicylsäure . . .	0.1512 g	0.3135 g	0.0966 g	0.3962 g	—
oder Procente	3.9	9.6	2.3	13.25	—

Der höhere Gehalt an Salicylsäure bei B und D erklärt die geringere Ausbeute an Gesamtsäure, da die zu erwartenden Oxyssäuren sich nicht gut ausäthern lassen.

Die vorstehenden Versuche hat Hr. stud. O. von Krusenstjern ausgeführt.

α -Salicyloxypropionsäureäthylester,



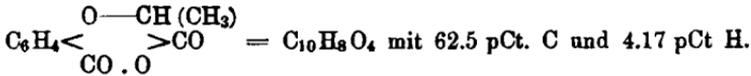
Farbloses Oel; Sdp. 214—215° bei 55 mm (I), 212—214° bei 50 mm (II).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 63.16, H 6.77.
Gef. » (I) 62.65, 62.90; (II) 62.99, » (I) 7.10, 6.88, (II) 7.07.

Wegen der oben erwähnten Zersplitterung in mehrere Fractionen wurden auch andere verbrannt, die meist einen zu niedrigen Kohlenstoff- und stets einen zu niedrigen Wasserstoff-Gehalt ergaben:

Sdp. 155—160°	200°	179—181°	181°
b = 5 mm	17 mm	12 mm	10 mm
C 61.01	62.17, 61.87	61.53, 61.47	63.44, 63.05
H 6.19	6.46, 6.53	6.03, 6.03	6.01, 6.04

Die Letztere war vor der Rectification mit Natronlauge geschüttelt worden. Von Beimengungen kämen in Betracht: Salicylsäureäthylester, $C_9H_{10}O_3$ mit 65.06 pCt. C und 6.02 pCt. H.



Es ist hier nicht gelungen, eine dieser Substanzen zu isoliren, wohl aber die der letzten homologe Verbindung bei der Rectification des Isovalerderivates (s. u.).

α -Salicyloxypropionsäure, $HOOC.C_6H_4.O.CH(CH_3).COOH$.

Zur Verseifung verwendete Hr. stud. Mergenthaler zuerst die Fractionen 175—195° (b = 20 mm). Hieraus resultirte hauptsächlich Salicylsäure. Dagegen lieferten die hochsiedenden Fractionen die erwartete neue Säure, die auf der Thonplatte mit Ligroin und wenig Benzol gewaschen, dann aus Alkohol und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Schmp. 137—139°. Farblose Drusen mit strahlenförmig vorschliessenden, stumpfwinklig endenden Prismen. Schwer löslich in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, kaltem Wasser, Chloroform, löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig.

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 56.90, 57.16, » 4.71, 5.01.

α -Salicyloxybuttersäureäthylester,
 $C_9H_9O.OOC.C_6H_4.O.CH(C_2H_5).CO.OOC_2H_5$.

Farbloses Oel. Sdp. 199—201° bei 17 mm.

$C_{15}H_{20}O_5$. Ber. C 64.29, H 7.14.
Gef. » 65.39, » 7.29.

Die Fraction 155—160° bei 5 mm ergab auch hier abweichende Zahlen: C 65.39, H 6.31 pCt.

Die von Hrn. stud. Belakowski vorgenommene Verseifung in alkoholischer Lösung führte zu einer öligen, im Eisschrank fest werdenden Säure, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmp.

130°. Farblose Aggregate, aus dünnen, sechsseitigen, langgestreckten Blättern bestehend. Die Löslichkeit entspricht der vorigen Säure.

$C_{18}H_{12}O_5$. Ber. C 58.93, H 5.36.

Gef. » 58.92, » 5.43.

α -Salicyloxyisobuttersäureäthylester,
 $C_2H_5O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Farbloses Oel. Sdp. 170—175° bei 6 mm (I), 193° bei 21 mm (II).

$C_{15}H_{20}O_5$. Ber. C 64.29, H 7.14.

Gef. » (I) 64.80, (II) 63.93, (I) » 7.11, (II) 7.14.

Die bei 21 mm von Hrn. stud. Rzychowski erhaltenen, niedriger siedenden Fractionen (145—183°) ergaben bei der Verseifung hauptsächlich Salicylsäure, in deren Mutterlauge die erwartete Säure sich befand. Dagegen ergaben die Fractionen 183—193° die letztere rein. Aus dem ätherischen Auszuge krystallisirte sie in gelblichen, sternförmig gruppirten Nadeln. Auf der Thonplatte mit Ligroin gewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt, war die Säure rein. Schmp. 108—109°. Die Löslichkeit ist ähnlich der der vorigen Isomeren.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58.93, H 5.36.

Gef. » 58.42, 58.76, » 5.20, 5.67.

α -Salicyloxyisovaleriansäureäthylester,
 $C_2H_5O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Hr. stud. Ronthal beobachtete bei der Darstellung grösserer Mengen, dass die hochsiedenden Fractionen beim Stehen theilweise fest wurden. Der Ester selbst siedet als hellgelbes Oel bei 185—190° bei 4 mm.

$C_{16}H_{22}O_5$. Ber. C 65.31, H 7.48.

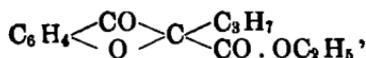
Gef. » 64.69, » 7.36.

Die in den höchsten Fractionen ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Ligroin umkrystallisirt, sie schmolzen dann bei 77—78° und erschienen als lange farblose Nadeln.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67.74, H 6.45.

Gef. » 67.58, 67.48, » 6.56, 6.85.

Die Formel löst sich mit Berücksichtigung des oben erwähnten Patentes auf zu



Isopropylketocumarancarbonsäureäthylester.

Die Muttersubstanz (statt $C_3H_7:H$) schmilzt bei 66°.

Die Verseifung des öligen Esters führte zunächst zu einem rothbraunen Oel. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung entstanden feine Nadeln, die mittels Benzol von öligen Beimengungen getrennt

wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol wurden die Krystalle farblos. Schmp. 129—130°.

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. C 60.50, H 5.88.

Gef. » 60.37, » 6.17.

Die Salicyloxyisovaleriansäure ist schwer löslich in kaltem und heissem Ligroin und Schwefelkohlenstoff, kaltem Wasser und Benzol (löslich in der Hitze); ferner leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig.

Die aus Natriumäthylat und Salicylester gewonnene Natriumverbindung hatte einen Gehalt von 12.3 pCt. titrirbarem Natrium (ber. 12.23 pCt.).

Die Umsetzung der Natriumverbindung des Salicylsäureäthylesters (4.7 g) mit der 2 Mol. entsprechenden Menge der Bromfettsäureester nach 1 Stunde Sieden in 25 ccm Ligroin (65—70°) betrug nach der durch Titration (Volhard) ermittelten Bromnatriummenge:

Propion	Butter	Isobutter	Isovaler
21.55, 23.05	8.25, 9.1	1.8, 2.5	0.6, 0.6 pCt.

Die Natriumverbindung des Metaoxybenzoësäureäthylesters (Sdp. 211° bei 65 mm, Schmp. 72°) wurde mittels Natriumäthylat dargestellt. Hierbei war, wie die Titration des Natriumgehaltes mittels $\frac{n}{10}$ -norm. Barylösung und Phenolphthalein ergab, keine Verseifung eingetreten: Na gef. 12.22, ber. 12.23 pCt.

Die Umsetzung von je 4.7 g mit der 2 Mol. entsprechenden Menge der α -Bromfettsäureäthylester ergab nach einstündigem Kochen in Ligroin vom Sdp. 65—70° folgende Procentzahlen:

Brompropionsäureester	28.0, 29.8
Brombuttersäureester	12.0, 13.3
Bromisobuttersäureester	2.55, 2.9
Bromisovaleriansäureester	2.85, 3.14.

Paraoxybenzoësäureäthylester¹⁾ lieferte, in Alkohol suspendirt, beim Einrühren in eine durch Schnee und Kochsalz gekühlte Natriumäthylatlösung ein dunkelgelbes Oel. Nachdem der Alkohol zum grössten Theil im Vacuum abgedunstet war, wurde durch Zusatz von viel wasserfreiem Aether die Natriumverbindung fest. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, stellt sie ein staubfeines, fast farbloses, ungemein hygroskopisches Pulver dar. Für die beabsichtigten

¹⁾ C. Gräbe, Ann. d. Chem. 139, 146.

quantitativen Umsetzungen war es erforderlich, den Gehalt an reactionsfähigem Natrium zu bestimmen:

$\text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Na 12.23 pCt. (alkalimetrisch titrirbar).

Wenn mithin bei der Titration zu wenig gefunden wurde, musste es eine Folge eingetretener Verseifung zu *p*-oxybenzoësaurem Natrium sein.

Als Indicator erwies sich Phenolphthaleïn am geeignetsten. Der Natriumgehalt schwankte bei den Präparaten verschiedener Darstellung von 8.19 bis 9.92 pCt. Diese Methode lieferte also keine für die quantitativen Versuche genügend reine Verbindung. Immerhin liess sich mit ihr der qualitative Verlauf der Verkettung ermitteln. 39 g Natriumparaoxybenzoësäureester von 9.1 pCt. Natrium wurden mit 31 g α -Brompropionsäureäthylester bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht, sodann die Reactionsmasse mit siedendem Aether extrahirt. Der feste Rückstand wog 30.8 g, bei 100-procentiger Umsetzung hätten 15.7 g Bromnatrium entstehen müssen. Es war mithin noch organische Substanz im Rückstand. Durch weiteres Auskochen mit Aether wurden noch einige Gramm *p*-Oxybenzoësäureäthylester, Schmp. 112° statt 116°, isolirt. In der wässrigen Lösung des in Aether unlöslichen Antheils erzeugten verdünnte Mineralsäuren einen schmierigen Niederschlag, der mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben farblose, durch eine gelbe Schmiere verunreinigte Krystalle. Ihre Menge betrug nach dem Abpressen und Trocknen 5.35 g (aus 23 g des oben erwähnten ätherunlöslichen Antheils). Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Aus Letzterem krystallisirten schöne farblose Nadeln, die vacuumtrocken bei 103° schmolzen. Der Körper löst sich in Sodalösung unter Aufbrausen und wird durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt. Der Analyse zufolge liegt der saure Ester der *p*-Carboxyphenoxypropionsäure,

1. $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$
 - oder
 2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$
- vor.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. C 60.50, H 5.88.
Gef. » 60.70, » 6.00.

Es war also entweder (1) die Dinatriumverbindung der *p*-Oxybenzoësäure in Reaction getreten, oder es ist (2) ein Theil des normalen Verkettungsproductes verseift worden.

Die in Aether löslichen Antheile der Verkettungsreaction wurden nach dem Abdestilliren des Aethers an der Luft (I), der Rest im Vacuum (II) rectificirt.

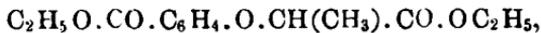
I	bei 760 mm	II	bei
—100°	2.6 g	0 g	21 mm
100—110°	0.13	0	21 »
110—120°	0.15	0	20 »
120—130°	0.28	0	20 »
130—140°	0.30	0.01	19 »
140—150°	0.25	0.02	18 »
150—160°	0.23	0.38	18 »
160—170°	0.14	0.31	19 »
170—180°	0.15	0.13	18 »
180—190°	0.20	0.03	17 »
190—200°	0.54	2.42	16 »
200—210°	—	24.5	17 »
Rückstand	29.93	1.8	
Verlust	0.10	0.33	
Summa	34.9	29.93	

Es war mithin keine nennenswerthe Menge Brompropionsäureester unangegriffen geblieben. Die beiden höchsten Fractionen schieden in der Kälte Krystalle aus. Zu ihrer Isolirung wurden diese Fractionen in Aether gelöst und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Die alkalische Schicht gab beim Ansäuern mit Salzsäure *p*-Oxybenzoesäureäthylester, Schmp. 116° (4.2126 g).

Die ausgelaugte Aetherschicht wurde getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers bei 20 mm rectificirt.

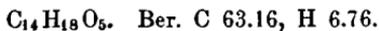
190—195°: 0.23 g	210—215°: 8.56 g
195—200°: 1.7 »	215—217°: 2.09 »
200—205°: 2.15 »	Rückstand: 0.85 »
205—210°: 6.10 »	Verlust: 1.32 »

Das erwartete normale Verkettungsproduct,



p-Carboxyphenoxy- α -propionsäurediäthylester,

ist der Analyse zu Folge in der Fraction 210—215° enthalten und stellt ein dickes farbloses Oel dar.



Gef. » 63.29, » 6.67.

Ein Theil dieser Fraction wurde mit der vorbergehenden und der nachfolgenden gemischt und verseift: 12.5 g Ester, 13 g Kalihydrat, 10 g Wasser und etwas Alkohol. Die Verseifung war, nachdem einige Minuten gekocht war, vollendet.

Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure war in Ligroin unlöslich, in Benzol nur spurenweise, in Alkohol und Aether löslich. Durch Umkrystallisiren aus Aether und heissem Wasser wurden zwei Fractionen erhalten, von denen die bei 211—212° schmelzende bei der Analyse die für

p-Carboxyphenoxypropionsäure,
 $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$,

berechneten Werthe lieferte:

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 57.14, H 4.76.
 Gef. » 56.86, » 4.88.

Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, warzigen Nadelaggregaten. Eine zweite Fraction, die bei 205° schmolz, gab bei der Analyse Werthe, die der obigen Formel sehr nahe kamen, sodass also bei der Verseifung keine Spaltung in *p*-Oxybenzoësäure und Milchsäure eingetreten ist.

Da das nach der oben beschriebenen Methode erhaltene Natriumsalz des *p*-Oxybenzoësäureäthylesters nicht den richtigen Natriumgehalt besass, wurde versucht, dasselbe aus wässriger Natronlange und einer ätherischen Lösung des Esters herzustellen. Dies gelingt nicht, da der Ester in Aether zu schwer löslich ist. Schliesslich wurde das Salz in der gewünschten Reinheit erhalten, als 5 g Ester in Alkohol gelöst mit einer 0.685 g Natrium entsprechenden Menge Natriumäthylatlösung gemischt und im Vacuum bis zu constantem Gewicht erhitzt wurden. Die Titration des Natriumgehaltes mit Phenolphthaleïn als Indicator ergab bei verschiedenen Proben:

11.85, 12.0, 12.1, 12.2 pCt. Na; ber. Na 12.23 pCt.

Die Umsetzung dieser Natriumverbindung mit den Bromfettsäureestern ergab in kochendem Ligroïn (Sdp. $65-70^\circ$) nach 1 Stunde bei:

α -Brompropionsäureester	13.25—16.0 pCt.
α -Brombuttersäureester	11.75—12.5 »
α -Bromisobuttersäureester	1.5 — 3.54 »
α -Bromisovaleriansäureester	2.0 — 3.0 »

Die Natriumverbindungen der drei Oxybenzoësäureäthylester sind nach dem Mitgetheilten noch schwieriger als Natriumguajacolat umsetzbar. Der Einfluss der Carboxäthylgruppe äussert sich mithin, wie zu erwarten, sehr stark in dem Sinne, dass das Natrium fester gehalten wird. Grosse Unterschiede zwischen der Ortho-, Meta-, und Para-Stellung sind hier nicht mehr wahrzunehmen. Nur gegenüber dem Propionsäureesterrest tritt eine Abstufung im Sinne der Skala

Meta > Ortho > Para

auf.

Bei den quantitativen Bestimmungen der vorstehenden drei Abhandlungen erfreute ich mich wieder der bewährten Hülfe seitens der HHrn. Dr. H. Guntram und Dr. R. Koch.