

einfacheren Verfahren gewonnen werden, den Pomaden gegenüber keine Vortheile, weil die Ausnutzung des theuren Blütenmaterials obiger Berechnung entsprechend bei der Enfleurage viel rationeller ist, als bei der Extraction.

Auch der Indolgehalt macht die Pomade für den Parfümeur werthvoller. Die alkoholischen Auswaschungen der Jasminpomaden (Jasmin-extraits) finden bekanntlich ihre Hauptanwendung darin, dass sie zu Parfümmischungen zugesetzt werden, um den Gemischen eine gewisse Abrundung und Frische zu ertheilen. Nun hat aber, wie ich bereits früher¹⁾ dargelegt habe, gerade das Indol die Eigenschaft, den manchmal etwas stumpf riechenden Riechstoffmischungen einen frischen, natürlichen Geruch zu verleihen, weil der Geruch des sehr sorgfältig gereinigten Indols flüchtig, frisch und durchdringend ist. Der Indolgeruch ist aber auch sehr lange haftend, und das Indol wirkt daher als sehr gutes Fixirmittel.

Ich will an dieser Stelle auf die Wichtigkeit der Thatsache, dass das Indol erst in den abgepflückten Jasminblüthen sich entwickelt, insbesondere für die physiologischen Vorgänge in der Blüthe vorläufig nicht näher eingehen, da ich diese Studien zunächst mit anderen Blüthen, z. B. auch Orangenblüthen, fortzusetzen gedenke.

Leipzig, den 28. Mai 1900. Chem. Laborat. von Heine & Co.

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

L. Die drei Natriumnitrophenolate.

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

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Derivate des Orthonitrophenols²⁾.

K. Auwers und K. Haymann³⁾ war es nicht gelungen, die Natriumverbindung des *o*- und *p*-Nitrophenols mit Monochlor- oder Dichlor-Essigester in gewünschter Weise in Reaction zu bringen. In den folgenden Versuchen wurde das nach Fritzsche⁴⁾ dargestellte, bei 120—130° getrocknete Natriumsalz in fein gepulvertem Zustand verwendet. 8.05 g gaben mit 9.05 g Brompropionsäureäthylester nach 4 Stunden Wasserbadhitze nur 2.13 pCt. Umsetzung, mit den homologen Bromfettsäureestern gar keine. Dagegen waren die Umsetzungen von 33.2 g mit 74 g Brompropionsäure- (A), 80 g Brombuttersäure- (B),

¹⁾ Diese Berichte 32, 2612.

²⁾ Vorläufige Mittheilung: diese Berichte 27, 1494.

³⁾ l. c. 27, 2802.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 110, 153.

80 g Bromisobuttersäure- (D), 88 g Bromisovaleriansäure-Aethylester (D) nach 4 Stunden bei 160° erkennbar. Eine Gewichtsabnahme der Reaktionsmasse war nicht zu beobachten. Die Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle enthalten.

	A	B	C	D
NaBr } ber.	20.6 g	20.6 g	20.6 g	20.6 g
} gef.	20.5 g	28.1 g	30.89 g	30.5 g
Proc. Br statt 77.67	77.25	20.2	5.7	6.4
Mithin NaBr	20.39 g	7.3 g	2.27 g	2.51 g
Proc. der Umsetzung	99	35	11	12
Rohöl } ber.	85.58 g	91.6 g	91.6 g	99.6 g
} gef.	89 g	87.85 g	88.09 g	83.83 g
—100°	5.21	7.39	12.45	8.08
100—110°	0.4	0.8	1.3	0.25
110—120°	0.32	0.63	1.03	0.3
120—130°	0.35	0.8	1.0	0.38
130—140°	0.59	0.55	1.45	0.42
140—150°	0.75	0.8	1.95	0.7
150—160°	6.60	1.08	10.5	0.52
160—170°	10.86	3.06	45.2	5.0
170—180°	5.6	41.43	5.15	4.52
180—190°	4.56	11.7	1.0	52.87
190—200°	3.6	4.43	0.79	5.86
Rückstand	48.43	14.25	4.89	3.97
Destillirt bei	9 mm	12 mm	—	—
—100°	4.4	1.74	—	—
100—110°	0.39		—	—
110—120°	0.5	0.27	—	—
120—130°	0.7		—	—
130—140°	0.68		—	—
140—150°	0.2	0.24	—	—
150—160°	0.35		—	—
160—170°	0.30	0.23	—	—
170—180°	0.35	0.15	—	—
180—190°	0.3	0.13	—	—
190—200°	4.2	0.8	—	—
200—210°	35.87	8.8	—	—
210—220°		1.1	—	—
Rückstand	1.2	0.65	—	—
Verlust	1.72	1.07	1.38	0.96

Die Tabelle lehrt Folgendes: Brompropionsäureester setzt sich in normaler Weise um. Brombuttersäureester liefert ein Gemisch aus Bromnatrium und unzersetzttem Nitrophenolnatrium. Entsprechend dem geringen Umsatz (35 gegen 99 pCt.), ist auch die Hauptfraction des Verkettungsproductes geringer (8.8 g gegen 35.87 g). Die beiden Bromisofettsäureester setzen sich so unbedeutend um, dass von einer

quantitativen Fractionirung der Verkettungsproducte abgesehen werden musste. Nebenreactionen finden nicht statt: neben unzersetztem Nitrophenolnatrium enthalten die Fractionen bei 200° an der Luft die nicht in Reaction getretenen Mengen des Bromisobuttersäure- (110—200°: 69.37 g, angewandt 80 g) und Bromisovaleriansäure-Aethylesters (110—200°: 70.82 g, angewandt 88 g). Die HHrn. stud. Fränkel und Gohs studirten die folgenden Verbindungen:

o-Nitrophen- α -oxypropionsäureäthylester,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Schüppchen, aus starkem in langen Nadeln. Auch aus dem Schmelzfluss erstarrt er zu Nadeln; Schmp. 48°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser. Aus der Eisessiglösung scheidet Wasser den Ester wieder ab.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_5$. Ber. C 55.24, H 5.44.

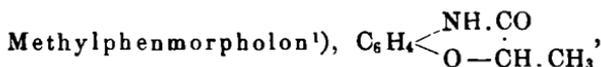
Gef. » 55.37, » 5.47.

Die Verseifung mit concentrirter Kalilauge verlief glatt. Die Säure wurde aus Benzol unter Zusatz von Aceton, zuletzt aus heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, umkrystallisirt. Schwach gelblich gefärbte Nadeln, Schmp. 157—159°, schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem und heissem Benzol und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_5$. Ber. C 51.18, H 4.27, N 6.64.

Gef. » 49.75, » 4.7, » 7.06.

Die Reduction des Esters (20 g) mit Salzsäure (270 ccm, spec. Gewicht 1.11) und Zinkstaub (65 g) unter Zusatz von etwas Alkohol war nach 2—3 Stunden beendet. Das obenauf schwimmende Harz wurde rasch abgeschöpft; das beim Erkalten der Reaktionsmasse sich Ausscheidende wurde mehrfach aus 40-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Weitere Antheile lassen sich durch Ausschütteln mit Aether gewinnen. Das



krystallisirt in kleinen Nadeln, Schmp. 143—144°, die in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind, weniger leicht in kaltem Benzol und Ligroïn. In concentrirten Säuren ist der Körper gleichfalls löslich und wird durch Kalilauge wieder ausgeschieden.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.59.

Gef. » 66.02, 66.43, » 5.36, 5.65. » 8.76, 8.48.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 33, 930.

o-Nitrophen- α -oxybuttersäureäthylester,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Krystallart und Löslichkeit ähnlich der Propionverbindung.
 Schmp. 40°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Ber. C 56.92, H 5.93, N 5.53.

Gef. » 57.07, » 5.99, » 5.61, 5.70.

Die Verseifung verlief glatt. Die Säure wurde aus heissem Benzol, zuletzt aus heissem Wasser unter Alkoholzusatz umkrystallisiert. Schwach gelbliche Blättchen, Schmp. 99—101°, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Benzol, Ligroin, ferner in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_5$. Ber. C 53.33, H 4.88, N 6.34.

Gef. » 53.47, » 5.38, » 6.55.

Die Reduction des Esters führte unter Einhaltung der oben für die Propionverbindung angegebenen Verhältnisse nicht zu einem einheitlichen Product.

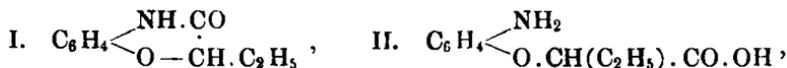
Da die Analyse des zwischen 114—120° schmelzenden Körpers:

I. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. C 67.79, H 6.21.

II. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. » » 61.53, » 6.67.

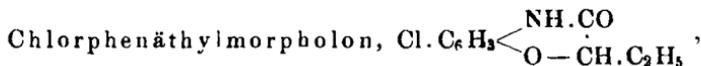
Gef. » 62.54, » 5.46,

es nicht unmöglich erscheinen liess, dass hier der Ringschluss schwieriger eintrat, mithin ein Gemisch des Morpholons (I) mit der Säure (II) vorlag:



wurde die Substanz mit Sodalösung gekocht, der Rückstand heiss abfiltrirt und gewaschen. Er schmolz bei 143—146°. Aus dem Filtrat setzten sich weitere Mengen von gleichem Schmelzpunkt ab. Alle diese Antheile wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie schmolzen schliesslich constant von 144—146° und stellten farblose, zu undurchsichtigen Warzen vereinigte Nadeln dar.

Nach der Analyse liegt hier ein



vor.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$. Ber. C 56.73, H 4.72, Cl 16.74.

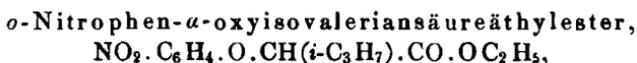
Gef. » 57.22, » 5.29, » 16.31.

Die Einwirkung der Nitrogruppe auf die Salzsäure hatte demnach Chlorirung bewirkt¹⁾. Aus der sodahaltigen Mutterlauge dieses Körpers krystallisierten niedriger schmelzende Antheile, die bei 86—96° schmolzen und chlorfrei waren. Sie dürften das chlorfreie Morpholon enthalten. Der Ringschluss scheint hier nicht so glatt einzutreten,

¹⁾ Vergl. L. Duparc, diese Berichte 20, 1944.

wie bei der Propionverbindung. Als eine andere Menge Nitroester weniger lange reducirt wurde, entstand ein bei 97° schmelzender Körper, dessen Analysenwerthe besser zur Säure (s. o. II) als zum Morphton stimmen: gef. C 66.34, H 6.1 pCt.

Da nach den oben mitgetheilten Verkettungsversuchen keine Aussicht war, den *o*-Nitrophen- α -oxyisobuttersäureester zu gewinnen, wurde noch untersucht, ob in den allerdings sehr geringen Mengen höher siedender Antheile der Umsetzung von *o*-Nitrophenolnatrium mit α -Bromisovaleriansäureäthylester wirklich das normale Verkettungsproduct:



vorhanden war. Es wurden 35 g Nitrophenolnatrium mit 88 g Bromisovaleriansäureäthylester 24 Stunden (Oelbad 190—200°) erhitzt. Durch Zuhülfenahme von Aether wurde vom Bromnatrium getrennt, die Aetherlösung wurde zur Entfernung freigewordenen Nitrophenols mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, geschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Erhalten 21 g Bromnatrium (ber. 22.4 g); Rohester 67 g; Verlust an *o*-Nitrophenol sowie beim Scheiden der Emulsion: 76 g. Von den 67 g gingen an der Luft bei 200° 49.5 g über, der Rest betrug 13.0 g; Verlust 4.5 g (Aether). Der Vorlauf wurde erst von 10 zu 10°, dann von 5 zu 5° destillirt. Er bestand aus einem Gemisch von Dimethacrylsäureäthylester (Sdp. 151°)¹⁾ und α -Bromisovaleriansäureäthylester (Sdp. 185—189°).

—150°	3.5	165—170°	5.8	185—190°	5.6
150—155°	1.4	170—175°	5.4	Rückstand	0.5
155—160°	3.9	175—180°	7.8	Verlust	0.3
160—165°	4.6	180—185°	8.2		

Der Nachlauf ergab schliesslich eine bei 8 mm von 198—208° siedende, braune, dicke, ölige Flüssigkeit, die der Analyse nach den gesuchten Ester darstellt:

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_5$. Ber. C 58.42, H 6.36, N 5.24.

Gef. » 58.66, » 6.84, » 5.03.

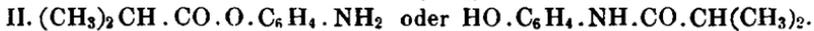
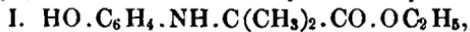
Die Verseifung führte zu einer zähflüssigen, dunkelgefärbten Masse, die nach längerem Durchrühren wachsartig erstarrte. Sie wurde mit Ligroin behandelt, wobei ein Theil der Schmiere in Lösung ging. Der Rückstand wurde in Alkohol und Wasser gelöst. Nach längerem Stehen in der Kälte schieden sich lange Nadeln ab (wenig neben Oel). Letzteres wurde allmählich fest. Schliesslich gelang es, durch langsames Verdunsten einer kalt hergestellten Ligroin-Aetherlösung, die Säure in wenig gefärbten, radial geordneten Nadeln vom

¹⁾ M. Weiny, Ann. d. Chem. 281, 252.

Schmp. 83—85° zu erhalten, deren Menge aber zur Analyse nicht ausreichte.

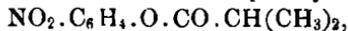
Der hindernde Einfluss der Orthonitrogruppe zeigte sich noch bei einer anderen Reaction, die hier angeführt werden soll.

Es ist früher¹⁾ mitgetheilt worden, dass *o*-Amidophenol mit α -Bromisobuttersäureäthylester anomal reagirt und dass statt der Verbindung I, wahrscheinlich Isobutyryl-*o*-aminophenol (II) entsteht.



Um behufs eventueller Identificirung den ersten der sub II formulirten Körper darzustellen, liess Hr. stud. Preedit Isobutyrylchlorid auf trocknes Orthonitrophenolnatrium einwirken. Während ein Parallelversuch mit Acetylchlorid sofortige Umsetzung ergab, indem die rothe Farbe des Natriumsalzes verschwand, reagirte Isobutyrylchlorid bei 15° fast garnicht. Es wurden daher die in 100 ccm Benzol gelösten 10.59 g des letzteren Chlorids mit 16.1 g *o*-Nitrophenolnatrium 2 $\frac{1}{2}$ —3 Stunden am Rückflusskühler unter Chlorcalciumverschluss gekocht. Die rothe Farbe war verschwunden. Die Benzollösung wurde vom Chlornatrium durch Filtration getrennt, dann mit verdünnter Salzlösung geschüttelt, geschieden, mit Natriumsulfat getrocknet, bei 100° an der Luft und dann im Vacuum destillirt. Der Vorlauf (120—140°) enthielt Orthonitrophenol. Die Hauptfraction stellt den

Isobuttersäure-*o*-nitrophenylester,



dar. Gelbes, ziemlich dünnflüssiges Oel, Sdp. 163—164° bei 9 mm. Ausbeute 80 pCt. der theoretischen Menge.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Ber. C 57.44, H 5.54, N 6.69.

Gef. » 57.28, 57.52, » 5.26, 5.31, » 6.93.

Um die Nitrogruppe zur Amidogruppe zu reduciren, wurde activirtes Aluminium angewendet. In alkoholischer Lösung trat keine Einwirkung ein, auf tropfenweisen Wasserzusatz schied sich nach mehreren Stunden ein dunkelbrauner Körper ab, der, aus heissem Alkohol und aus Benzol umkrystallisirt, bei 260° schmolz und vermuthlich ein Azoderivat ist. Versuche mit Eisessig und Zink, bezw. Natriumamalgam führten zu verschiedenen roth gefärbten Körpern, die näher untersucht wurden. Als schliesslich mit Zinn und concentrirter Salzsäure langsam reducirt, die Masse mit Soda übersättigt und mit Aether extrahirt wurde, resultirten dunkelbraune Tafeln, die, durch Umkrystallisiren aus Aceton und Ligroin entfärbt und gereinigt, bei 170° schmolzen und nach der Analyse *o*-Amidophenol sind.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$. Ber. N 12.84. Gef. N 12.64, 12.9.

Es war also bei der Reduction gleichzeitig Verseifung eingetreten.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2728.

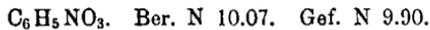
Derivate des Meta-Nitrophenols.

Die Natriumverbindung¹⁾ wurde aus Natriumäthylat und einer alkoholischen Lösung des Phenols hergestellt. Da sie mit Brompropionsäureester bei 100° nur 1.3 pCt. Umsetzung gab, wurden die Vergleiche bei 160° nach vierstündigem Erhitzen vorgenommen. — Die erhaltenen Salze, mittels Aether (bei C II mittels Aceton) vom Oel getrennt, erwiesen sich als viel reicher an Bromnatrium als die oben beim Ortho-nitrophenol aufgeführten. 32.2 g Natriumnitrophenolat sollten bei 100 pCt. Umsetzung 20.6 g Bromnatrium geben.

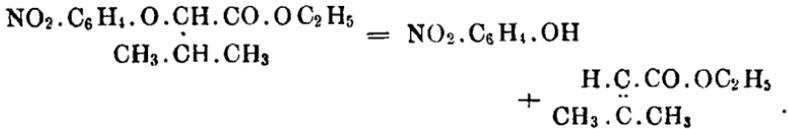
	A	B	C		D
			I	II	
NaBr Gef.	20.18 g	20.39 g	19.44 g	19.77 g	21.0 g
Proc. Br statt 77.67	75.58	76.1	73.58	77.91	72.67
Proc. der Umsetzung	97	97	96	97	95
Rohöl berechnet	85.58	91.6	91.6 g		99.6
» gefunden	89.32	97.6	109.9	109.13	106.7
—100°	6.92	8.11	19.41	13.3	6.83
100—110°	0.68	0.38	1.3	3.2	1.03
110—120°	0.46	0.73	1.13	3.1	0.83
120—130°	0.53	0.6	1.85	2.3	0.9
130—140°	0.78	0.8	1.02	3.5	1.16
140—150°	0.8	0.85	2.06	5.35	1.23
150—160°	9.19	1.19	10.44	10.73	1.79
160—170°	10.04	4.15	14.7	13.83	2.59
170—180°	4.1	13.25	4.0	3.23	11.03
180—190°	1.87	6.5	3.79	2.4	16.33
190—200°	3.55	6.92	3.22	5.15	8.8
Verlust	1.12	1.52	1.88	0.85	1.4
Rückstand	45.28	52.6	45.1	42.19	52.78
Destillirt bei	7 mm	5 mm	4 mm	25 mm	6.5 mm
—100°	1.45	5.69	3.78	1.98	8.83
100—110°	0.37	0.8	0.28	2.9	2.22
110—120°	0.23	0.51			1.55
120—130°	0.05	0.45	0.66		
130—140°	—	—	0.43		
140—150°	—	—	0.57		
150—160°	—	—	0.3		
160—170°	—	—	0.19		
170—180°	—	—	28.2	9.55	
180—190°	33.84	33.41	6.09	30.98	20.01
190—200°	3.1	7.72	1.25		5.1
200—210°	1.05	1.23	1.3	1.2	—
210—220°	1.25			—	—
Rückstand	3.28	2.3	3.4	4.49	3.2
Verlust	0.66	0.49	0.05	0.64	0.17

¹⁾ P. Alexejew und E. Werner, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 21, 479.

Aus der Fraction 170—180° bei 6.5 mm von D war viel, aus 180—190° wenig *m*-Nitrophenol, Schmp. 96°, zu isoliren.

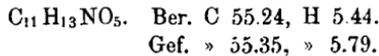


Es muss mithin bei der Umsetzung oder bei der Destillation eine Spaltung eingetreten sein:

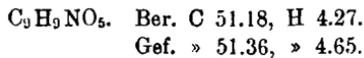


m-Nitrophen- α -oxypropionsäureäthylester,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5.$

Bräunliches, schweres Oel von stechendem, zwiebelartigem Geruch. Auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirbar. Sdp. 187° bei 7 mm; 295—296° bei 769 mm.

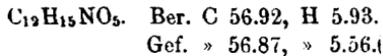


Die Verseifung ging glatt. Die Säure stellt gelbe Nadelchen dar, Schmp. 107—110°. Löslich in Wasser und Ligroin. Zersetzt sich allmählich an der Luft.

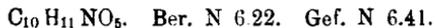


m-Nitrophen- α -oxybuttersäureäthylester,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5.$

Gelbes Oel. Sdp. 184.5° bei 5 mm. Zersetzt sich auch beim Destilliren im Vacuum theilweise. Geruch dem vorigen Ester ähnlich.

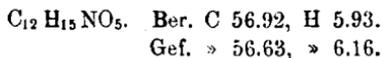


Die Säure krystallisirt aus Aether-Ligroin in schwach gelb gefärbten Nadelaggregaten, die an Kiefernzweige erinnern und sich an der Luft zersetzen. Schmp. 94.5—95.5°.



m-Nitrophen- α -oxyisobuttersäureäthylester,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5.$

Gelbes Oel, zwiebelähnlicher Geruch. Sdp. 175.8 bei 5 mm.



Die Säure krystallisirt aus Aether-Ligroin in schönen, gelb gefärbten, prismatischen Nadeln, die sich an der Luft zersetzen. Schmp. 97.7—98°.

$C_{10}H_{13}NO_5$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.43.

m-Nitrophen- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Gelbbraunes Oel, Sdp. 187° bei 6.5 mm.

$C_{13}H_{17}NO_5$. Ber. C 58.42, H 6.36.

Gef. » 58.54, » 6.45.

Bei der Verseifung trat *m*-Nitrophenol, Schmp. 96°, auf, welches durch Wasserdampf aus der Rohsäure abgetrieben wurde.

$C_6H_5NO_3$. Ber. N 10.07. Gef. N 9.96.

Die *m*-Nitrophenoxyisovaleriansäure selbst fiel aus der eingedampften Natriumsalzlösung als Oel aus, das nach längerem Stehen grösstentheils erstarrte.

$C_{11}H_{13}NO_5$. Ber. N 5.86. Gef. N 5.96.

Auf Thon vom Oel befreit und aus Ligroin umkrystallisirt, erschien die Säure in farblosen, langen Nadeln, vom Schmp. 82°, schwer löslich in Ligroin, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol. Natronlauge löst die Säure ohne Gelbfärbung (Abwesenheit von Nitrophenol).

Derivate des *p*-Nitrophenols.

Die Natriumverbindung, von Fritzsche¹⁾ in wässriger Lösung hergestellt und durch Aussalzen gewonnen, wurde bequemer durch Zusammengiessen einer Lösung von Nitrophenol in 96-procentigem Alkohol und einer gleichen Natriumhydroxydlösung dargestellt. Das im Exsiccator getrocknete Salz stellt gelbe Krystalle dar, die 4 Mol. Wasser enthalten:

$C_6H_4NO_3Na + 4H_2O$. Ber. Na 9.87. Gef. Na 10.12.

Bei 120° wird das Salz wasserfrei und zeigt die von Fritzsche angeführte ziegelrothe Farbe. — 32.2 g, aus Natriumäthylat und Nitrophenol durch Erhitzen im Vacuum und Waschen mit Aether gewonnen (Ausbeute theoretisch), wie bei den isomeren Nitrophenolen umgesetzt, ergaben folgende Zahlen nach 4 Stdn. bei 160°. (In Ligroin, Sdp. 65—70°, war bei Brompropionsäureester keine Umsetzung eingetreten.)

¹⁾ Ann. d. Chem. 110, 156.

	A		B	C	D
NaBr gef.	20.2 g		23.7 g	28.25 g	30.6 g
pCt. Br. statt 77.67	70.27		28.5	10.2	7.8
» Umsetzung	92		42	18	15
Rohöl berechnet	85.58 g		91.6 g	91.6 g	99.6 g
» gefunden	87.28	93.1	92.48	86.5	95.67
—100°	7.93	13.57	9.62	8.58	8.45
100—110°	0.7	0.91	0.75	0.96	0.97
110—120°	0.6	0.74	0.5	0.95	0.5
120—130°	0.39	0.76	0.67	0.94	0.6
130—140°	0.9	0.65	0.56	1.3	0.6
140—150°	0.55	1.47	0.74	1.93	1.59
150—160°	13.45	9.85	0.89	10.2	0.49
160—170°	15.95	8.93	3.68	45.43	1.33
170—180°	4.1	5.07	36.6	3.65	4.6
180—190°	2.03	2.88	10.53	1.5	54.43
190—200°	2.34	2.1	3.64	1.85	11.85
Verlust	1.66	2	1.52	1.61	0.27
Rückstand	36.68	44.17	22.78	7.6	9.99
Destillirt bei	4 mm	3 mm	10 mm	—	13 mm
—100°	0.85 g	—	2.83	—	2.51 g
100—110°	—	—	—	—	0.17
110—120°	—	1.3	—	—	0.33
120—180°	—	—	—	—	—
180—190°	0.4	31.73	0.15	—	—
190—200°	28.84	4.17	0.5	—	—
200—210°	2.09		15.42	—	—
210—220°	1.54	—	1.4	—	—
Rückstand	2.77	4.9	2.33	—	—
Verlust	0.19	2.07	0.15	—	—

Bei D ging von 180—190° sehr wenig Oel über. Der Rest war für die weitere Fractionirung zu gering. Im Kühlrohr hatten sich Krystalle abgesetzt, die als *p*-Nitrophenol erkannt wurden. Die Isolirung des Nitrophenoxyisovaleriansäureesters ist trotzdem bei einer anderen Portion gelungen, wie unten mitgetheilt wird.

Die folgenden Verbindungen wurden von Hrn. stud. Wengel dargestellt.



Die Hauptfraction erstarrte bald. Umkrystallisiren aus Alkohol lieferte fast farblose, kleine, flechtenartig in einander gewachsene Nadelchen vom Schmp. 59—61.5°; leicht löslich in den organischen Solventien. Sdp. 195.5° bei 4 mm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_5$. Ber. C 55.24, H 5.44, N 5.86.

Gef. » 54.98, » 5.77, » 5.85, 5.86.

Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Aether und heissem Benzol gereinigt. Farblose, verfilzende Nadelchen. Schmp. 142.5—143°. Schwer löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, kaltem Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig.

$C_9H_9NO_5$. Ber. C 51.18, H 4.27, N 6.24.
Gef. » 50.66, 50.88, » 4.85, 4.61, » 6.37.

p-Nitrophen- α -oxybuttersäureäthylester,
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Hellgelbes Oel, Sdp. 207—208° bei 18 mm.

$C_{12}H_{15}NO_5$. Ber. C 56.92, H 5.93, N 5.53.
Gef. » 56.45, 56.65, » 6.09, 6.14, » 5.41.

Die normal verlaufende Verseifung lieferte die aus heissem Wasser in Blättchen, bei langsamem Erkalten in Nadeln krystallisirende Säure, Schmp. 116°. Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem und heissem Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig.

$C_{10}H_{11}NO_5$. Ber. C 53.33, H 4.88, N 6.22.
Gef. » 53.39, » 5.54, » 6.02, 6.04.

p-Nitrophen- α -oxyisobuttersäureäthylester,
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Die bei 17 mm von 190—205° aufgefängene Fraction wurde zum Theil fest. Die abgezogene und aus Alkohol umkrystallisirte Substanz stellt, aus Benzol umkrystallisirt, Nadeln vom Schmp. 114° dar, die nach der Analyse *p*-Nitrophenol sind.

$C_8H_5NO_3$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.31, 10.0.

Bei der Neudarstellung wurde durch sorgfältiges Fractioniren in der unter 13 mm Druck bei 190° übergegangenen öligen Fraction der gesuchte Ester erhalten.

$C_{12}H_{15}NO_5$. Ber. C 56.92, H 5.93, N 5.53.
Gef. » 56.70, 57.09, » 5.99, 5.93, » 5.63, 5.83.

Die Verseifung ging glatt. Die Säure stellt Prismen dar, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Löslichkeit wie die der vorigen Isomeren.

$C_{10}H_{11}NO_5$. Ber. C 54.90, H 4.88, N 6.22.
Gef. » 53.11, » 5.18, » 6.51.

p-Nitrophen- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Die oben gegebenen quantitativen Ausbentezahlen veranlassten, dass zur Isolirung des Esters grössere Mengen verarbeitet werden mussten. Hr. stud. Gohs verfuhr dabei folgendermaassen. 35 g Nitrophenolnatrium, 88 g (2 Mol.) Bromisovaleriansäureäthylester

wurden 10 Stdn. im Oelbad (180–190°) erhitzt. Nach den ersten 5 Stdn. hatte sich die breiige Masse zu einem harten Kuchen zusammengeballt, der nach dem Erkalten zerkleinert wurde. Beim weiteren Erhitzen verminderte sich das Volumen des Nitrophenolnatriums, bis schliesslich auf dem Boden pulveriges, weisses Bromnatrium sich gut absetzte. Die überstehende Flüssigkeit wurde mit Aether aufgenommen und zur Entfernung des Nitrophenols (im Vacuum quantitative Destillation) mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether im Wasserbad abdestillirt. Erhalten: 20 g (ber. 22.4 g) Bromnatrium; 77.2 g Rohester, mithin entferntes Nitrophenol und Verlust: 25.8 g. Der Vorlauf, an der Luft erst von 10 zu 10°, dann von 5 zu 5° destillirt, ergab Dimethacrylsäureester (Sdp. 151°) und Bromisovaleriansäureester:

–150°	3.3	165–170°	4.8	185–190°	11.0
150–155°	0.5	170–175°	6.9	Rückstand	0.6
155–160°	0.6	175–180°	12.8	Verlust	1.7
160–165°	3.1	180–185°	14.2	Rohöl	59.5

Der Nachlauf (16 g) ergab bei 10 mm:

–195°	1.2 g	205–215°	3.5 g
195–205°	9.7 »	Rückstand	0.5 »

Aus der Hauptfraction resultirten schliesslich die Analysenpräparate. I. 5.4 g Sdp. 195–200°; II. 3.9 g Sdp. 200–205°. Gelbe, dickflüssige Oele.

$C_{13}H_{17}NO_5$. Ber. C 58.42, H 6.36, N 5.24.

Gef. » (I) 57.45, (II) 57.78, » 6.44, 6.34, » 5.05 (II).

Die Verseifung mit wässriger Kalilauge lieferte die erwartete Säure, die aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt wurde. Schwach gelb gefärbte Blättchen, Schmp. 134–135°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin sowie in kaltem Benzol, löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform.

$C_{11}H_{13}NO_5$. Ber. C 55.24, H 5.44, N 5.86.

Gef. » 55.36, » 5.88, » 5.74.

Bei einem Theil der im Vorstehenden mitgetheilten Versuche unterstützten mich die HHrn. Dr. Guntrum und stud. Schiemann auf das Beste.