

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

LI. Derivate von gechlorten und gebromten Phenolen und Uebersicht der quantitativen Umsetzungen von Natriumverbindungen einwerthiger Phenole mit α -Bromfettsäureäthylestern.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner).

Die mit Monochlorphenolen, ortho- und para-, angestellten Versuche ergaben anomale Resultate. Der Grund hierfür lag darin, dass die von Schuchardt bezogenen Ausgangsmaterialien nicht rein waren und auch durch fractionirte Destillation nicht zu reinigen waren.

Das Orthochlorphenol erwies sich als ein Gemisch von diesem Phenol mit nicht gechlortem (Cl ber. 27.62; gef. 14.3). Das Verkettungsproduct mit Brompropionsäureäthylester, Fraction 255—256^o bei 766.5 mm, ergab C 59.72; H 6.15; ber. C 57.76; H 5.69; die daraus gewonnene Säure, Schmp. 92^o, war offenbar durch Phenoxypropionsäure, Schmp. 116^o, verunreinigt:

$C_9H_9ClO_3$. Ber. C 52.94, H 4.41.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65.06, H 6.03.

Gef. » 61.89, » 5.90.

Das sog. Orthochlorphenolnatrium reagirte mit α -Bromisobuttersäureester normal, das Product, Sdp. 247—249^o bei 757 mm, war natürlich auch mit Phenoxyisobuttersäureester verunreinigt.

$C_{12}H_{15}ClO_3$. Ber. C 59.38, H 6.18.

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

Gef. » 60.57, » 6.53.

Die durch Verseifung erhaltene Säure, Schmp. 84—86^o, ist nach Analysen und Molekular-Gewichtsbestimmung ein Gemisch von *o*-Chlorphenoxyisobuttersäure mit Phenoxyisobuttersäure (Schmp. 98^o).

$C_{10}H_{11}ClO_3$. Ber. C 55.94, H 5.13, Cl 16.55, Mol.-Gew. 214.4,

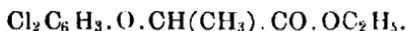
$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67, Cl — Mol.-Gew. 180.

Gef. » 60.25, 60.88, » 5.84, 6.12, » 8.41, » » 187, 181.

Immerhin zeigen diese von Hrn. stud. Herr durchgeführten Versuche, dass Chlor in der Orthostelle nicht den hindernden Einfluss ausübt wie die Nitrogruppe. Das als Parachlorphenol bezeichnete Präparat enthielt einmal 34.71, von einer anderen Sendung: 39.3—40.7 pCt. Chlor; ber. für Monochlorphenol: 27.6, für Dichlorphenol: 43.7 pCt. Die letztere Beimengung verhinderte die Verkettungen nicht, wie Hr. stud. Jentschmen fand. Die höher sie-

denden Fractionen der Einwirkungsproducte sind fast reine Dichlorphenoxykörper. Die Umsetzungen verliefen normal.

Dichlorphen- α -oxypropionsäureäthylester,



Gelbliches Oel, Sdp. 173—176° bei 12 mm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_3$. Ber. C 50.19, H 4.56.

Gef. » 49.58, » 4.61.

Die Säure krystallisirt aus Aceton in grossen, langgestreckten Prismen, Schmp. 117—118°. Schwer löslich in Wasser, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aceton, Alkohol, Aether, heissem Benzol.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_3$. Ber. C 45.95, H 3.40.

Gef. » 45.84, » 3.54.

Dichlorphen- α -oxyisobuttersäureäthylester,



Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_3$. Ber. C 51.98, H 5.05.

Sdp. 160—165° bei 10 mm. Gef. » 52.61, » 5.62.

» 165—170° » 10 » » 51.04, » 4.95.

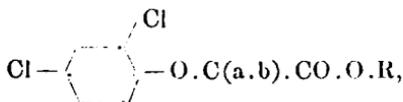
Die durch Verseifung gewonnene, mit Aether ausgeschüttelte Säure hinterblieb ölig und ist auch nun nach 5 Jahren nicht erstarrt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_3$. Ber. C 48.19, H 4.01.

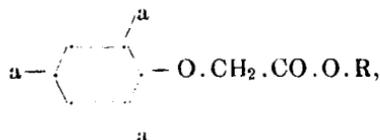
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$. Ber. C 55.94, H 5.13.

Gef. » 49.78, » 4.64.

Der Analyse zu Folge besteht die Säure fast nur aus der Dichlorverbindung. In diesem Körper liegen offenbar Derivate des 2,4-Dichlorphenols vor:



sodass auch hier kein hindernder Einfluss des Orthosubstituenten zu Tage trat. Von Hrn. stud. Ssyrotschkin wurden die folgenden Derivate des Trichlor- und Tribrom-Phenols,



dargestellt.

20 g Trichlorphenol wurden mit einer 2.3 g Natrium enthaltenden alkoholischen Natriumäthylatlösung im Vacuum bis zum constanten Gewicht erhitzt. Die restirende Masse wurde mit 13 g Monochloressigsäureäthylester 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es trat neutrale Reaction ein. Der mit Aether vom Chlornatrium getrennte Ester (ber. 24.9 g) destillirte bei 8 mm in folgenden Fractionen :

80–120°: 0.7 g, 170–185°: 16.6 g,
120–170°: 1.1 », bei 180°: 5.3 ». Summe 23.7 g.

Die Hauptfraction erstarrte vollständig. Die farblosen Krystalle (Nadelbüschel aus Alkohol) schmelzen bei 41°. (Sdp. 180° bei 8 mm). Sie sind nicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ebenso in Aether, Ligroin, Chloroform, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff.

Trichlorphenoxyessigsäureäthylester,



$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_3$. Ber. C 42.33, H 3.17.

Gef. » 42.30, » 3.11.

Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, verfilzten, farblosen Nadelchen, Schmp. 177°, die in Wasser, Ligroin, Schwefelkohlenstoff auch in der Hitze, in kaltem Benzol und Chloroform schwer, in Aether, Aceton und heissem Alkohol leicht löslich sind.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$. Ber. C 37.57, H 1.96.

Gef. » 37.90, » 2.26.

Tribromphenoxyessigsäureäthylester,



Der analog dem vorigen Ester dargestellte Körper hinterbleibt aus der ätherischen Lösung krystallinisch. Aus Ligroin bildeten sich farblose Nadeln, Schmp. 81°.

Löslich in Alkohol, Aether, besonders in der Hitze, ferner in kaltem Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}_3$. Ber. C 28.78, H 2.15.

Gef. » 28.92, » 2.22.

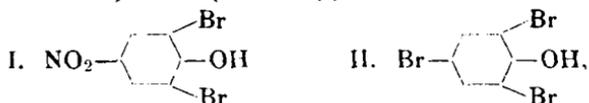
Die Säure wurde aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt. Nadeln, Schmp. 200°. Schwer löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroin auch in der Hitze, wenig löslich in kaltem Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, besonders in der Wärme.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_3$. Ber. C 24.68, H 1.28.

Gef. » 25.54, » 1.49.

Ganz anders als die Trihalogenphenole verhält sich Trinitrophenolnatrium (Pikrat). Dasselbe trat unter keinen Umständen mit Brompropionsäureester in Reaction.

K. Auwers und K. Haymann¹⁾ haben eine glatte Umsetzung erzielt durch die Combination von Natriumäthylat-Lösung mit *o*-Bromphenol und Monochloressigester, während dieser Ester sich mit dem *o,o*-Dibrom-*p*-nitrophenol (I):



nicht verketten liess. Nach dem oben mitgetheilten Verhalten des Tribromphenols (II) kann der hindernde Einfluss nicht von den beiden *o*-Substituenten ausgeübt worden sein, sondern die Schuld muss an der Nitrogruppe liegen. Dass nitrirte Phenole das Natrium sehr fest halten, ist leicht verständlich. Besondere Versuche haben ergeben, dass Natrium-ortho-, -meta- und -para-Nitrophenolat mit α -Brompropionsäureester bei 70° nur eine minimale Umsetzung zeigten: 0–2 pCt. Das Natriumortho-phenolat reagierte ferner bei 100° weder mit α -Brombuttersäure-, noch mit Bromisobuttersäure- und Bromisovaleriansäure-Aethylester. Die Natriumnitrophenolate sind auch die einzigen unter den von mir bisher untersuchten Phenolaten, die luftbeständig sind. Nachdem nunmehr die Verkettungen der einwerthigen Phenole abgeschlossen sind, will ich in der folgenden Zusammenstellung zeigen, wie das Verhältniss der relativen Beständigkeit sich herausgestellt hat und in welche Skala die einzelnen Phenole sich einreihen lassen.

Die Luftbeständigkeit wurde in der Weise ermittelt, dass eine abgewogene Menge (ca. 1 g) des reinen feingepulverten Natriumsalzes in einem breiten Wäagegläschen unter eine Glasglocke neben ein Schälchen mit Wasser gestellt und die Gewichtszunahme nach 48 und nach 96 Stunden ermittelt wurde. Zum Vergleich sind die Gewichtszunahmen auf die Molekulargewichte der Salze umgerechnet worden, sodass die Aufnahme von einer Molekel Wasser die Zahl 18, von zweien 36 etc. hätte ergeben müssen. Natürlich handelt es sich hier nicht um die Aufnahme von Krystallwasser oder den einfachen Zerfall:

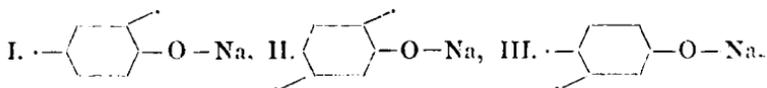


denn die Spaltungsproducte sind ja auch ihrerseits mehr oder weniger hygroskopisch. Zwischen Unbeständigkeit an der Luft und den Verkettungszahlen mit den α -Bromfettsäureestern bestehen keine einfachen Beziehungen. Die dritte Colonne enthält die Umsetzungsprocente mit α -Brompropionsäureäthylester nach einstündigem Kochen in Ligroin (Sdp. 65–70°).

¹⁾ Diese Berichte 27, 2799.

Natriumsalz des:	Zunahme in Grammmolekeln		Verkettungs- zahl:
	nach 2 Tagen:	nach 4 Tagen:	
<i>m</i> -Oxybenzoësäureäthylester .	23 unverändert weiss.	33	29
<i>o</i> -Oxybenzoësäureäthylester .	27 zusammengebacken, weiss.	35	22
Guajacol	37 zusammengebacken, grünlich.	43	40
<i>p</i> -Oxybenzoësäureäthylester .	42 unverändert,	64 farbloses Oel.	15
Phenol	44 fest, grau,	71 braunes Oel.	92
<i>p</i> -Kresol	47 unverändert weiss.	67	62
<i>m</i> -Kresol	51 graubraun,	72 braun, fest.	83
<i>p</i> -Xylenol	52 weiss, bedeckt mit Nadeln.	67	59
<i>o</i> -Xylenol	54—60 weiss, zusammengebacken.	60—64	70
<i>o</i> -Kresol	54 braunes Oel.	80	93
<i>ps</i> -Cumenol	54 unten dunkel, oben weisse Nadeln.	77	44
α -Naphtol	54 zusammengebacken, schwarzbraun.	83	82
β -Naphtol	57 wie voriges.	83	91
<i>m</i> -Xylenol	60—62 theilweise ölig.	90—91	98
Carvacrol	66 dunkelbraunes Oel.	99	92
Thymol	75 ebenso.	94	98

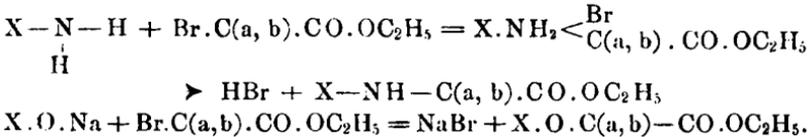
Die Skala ist mithin nach 4 Tagen dieselbe wie nach 2 Tagen. Die luftbeständigsten Glieder sind diejenigen Phenolate, die in der Seitenkette Sauerstoff enthalten. Sie schliessen sich in dieser Hinsicht, wie in den Verkettungszahlen, den Nitrophenolaten an. Der Einfluss der Ortsisomerie zeigt sich bei den Kresolen in der Weise, dass die Ortho-Verbindung sich am stärksten verkettet und, wenigstens nach 4 Tagen, stärker zersetzt ist als die Para- und Meta-Verbindung. Bei den Xylenolen ist die sogen. Meta-Verbindung (I) am hygroskopischsten und am günstigsten zur Verkettung:



während »Para« (II) und »Ortho« (III) dem Wasserdampf gegenüber keine Unterschiede zeigen, bei der Verkettung aber III sich günstiger als II erweist.

Die beiden Naphtole und das Isomerenpaar Carvacrol-Thymol zeigen keine grosse Unterschiede. Schliesslich muss auf das Pseudocumenol aufmerksam gemacht werden. Der Hygroskopicität nach schliesst es sich dem *o*-Kresol an, der Verkettungstendenz nach aber ist es das ungünstigste unter allen alkylirten Phenolen.

Nachdem ich schon den Einfluss der Kohlenwasserstoffreste auf den Verkettungsprocess der Natriumphenolate mit den vier α -Bromfettsäureestern charakterisirt habe ¹⁾, will ich hier noch auf das Verhältniss dieser Reaction zu den früher beschriebenen Umsetzungen mit den aromatischen Basen hinweisen. Ein directer Vergleich erscheint mir deswegen unzulässig, weil letztere Reaction offenbar als Additions-, erstere als Substitutions-Vorgang aufgefasst werden muss:



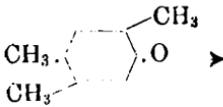
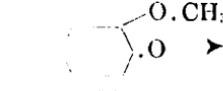
Damit muss es wohl zusammenhängen, dass der Einfluss des Methylortes bei den Toluidinen ein anderer ist als bei den Kresolen:

	Propionsäurerest	Isobuttersäurerest ²⁾
Toluidine	meta \approx para > ortho	m > p > o
Kresole	o > m > p	o > m > p.

Auch die früher ³⁾ geschilderten Valenzwinkelverhältnisse lassen einen störenden Einfluss des Orthomethyls bei den Basen erwarten.

Der Einfluss der Nitrogruppe äussert sich gleichmässig beim
 Anilin m > p > o
 und Phenol m > p > o.

Was schliesslich die Substituenten betrifft, die Sauerstoff und Kohlenstoff in der Seitenkette enthalten, so schliesst sich das Guajacol noch am engsten an das schlechteste alkylirte Phenol, das *ps*-Cumenol, an:

	Prop.	Butt.	Isobutt.	Isoval.
	44	49	10	5
	40	28	3	3

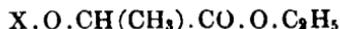
¹⁾ Diese Berichte 33, 1275. ²⁾ l. c. 31, 3025. ³⁾ l. c. 33, 939.

Die drei Oxybenzoesäureester stellen die Uebergangsglieder zu den Nitrophenolen dar:

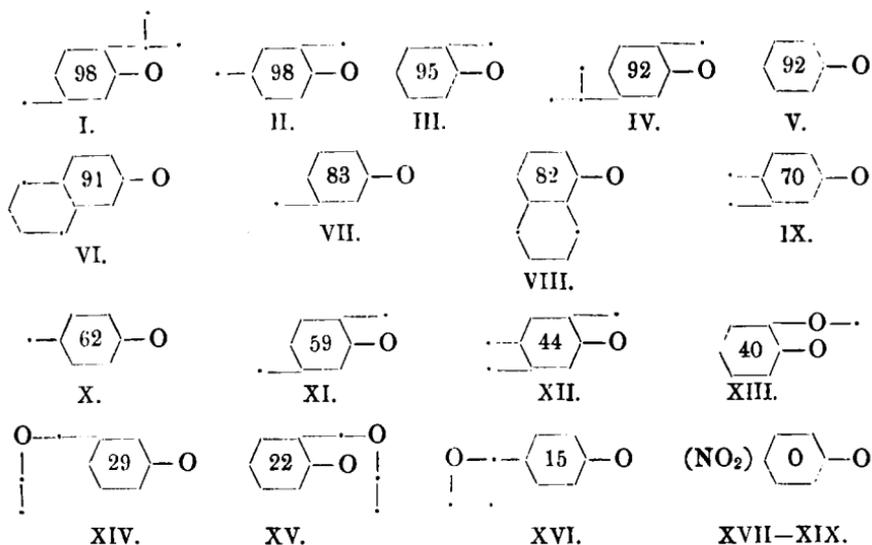
$O.CO.O.C_2H_5$				
	▶	29	13	3
$O.CO.O.C_2H_5$				
	→	22	9	2
$O.CO.O.C_2H_5$				
	→	15	12	3
NO_2				
	▶	0	—	—

Da bei den 96 quantitativ verfolgten Umsetzungen von Natriumphenolaten mit den vier α -Bromfettsäureestern sich stets das Verhältniss:

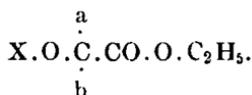
Propion- > Butter- > Isobutter- > Isovalerian-Säureester ergeben hatte, will ich zum Schluss noch die Skala für den ersten Ester, also den Typus



zusammenstellen, wobei die nach einstündigem Kochen in Ligroin vom Sdp. 65–70° erzielten »Verkettungsproducte« in die Formel eingeschrieben sind.

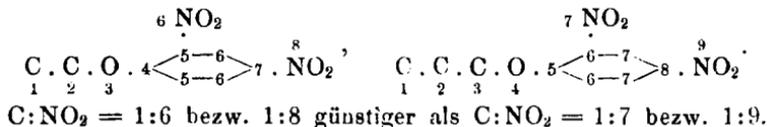


Sauerstoffhaltige Reste deprimiren (XIII – XIX), ebenso Kohlenwasserstoffreste, falls eine Meta- oder Para-Stelle besetzt ist (VII–XII).

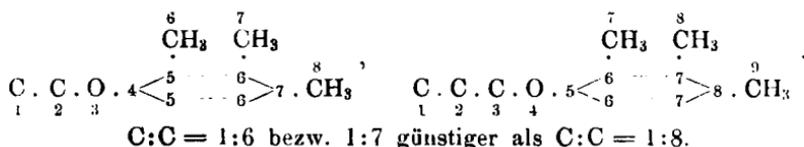


Was den Einfluss der Substituenten a und b anlangt, so ist, falls
a = H, b = CH₃ oder C₂H₅,

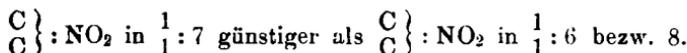
der grösste Abfall von Methyl zu Aethyl beim *o*-Nitrophenol (64) und beim *p*-Nitrophenol (50) beobachtet worden. 9–16 pCt. betrug er beim *p*-Kresol, Carvacrol, Guajacol, Salicylsäure- und *m*-Oxybenzoësäure-Ester. Bei allen übrigen Phenolaten fällt die Differenz in die Versuchsfehler. Sollten die grossen Differenzen auf die Anzahl der Kettenglieder zurückzuführen sein, so hätte man für diese heterocatenen Gebilde das Verhältniss der Nitrokörper:



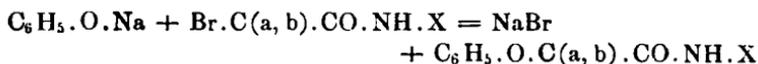
Bei den Kresolen aber wäre:



Kommt dadurch, dass a und b 2 Methylene repräsentiren (Isobuttersäureester) oder dadurch, dass a = H, b = CH(CH₃)₂, eine weitere Verzweigung der Seitenkette hinzu, so ist der Abfall gegenüber den obigen Fällen fast überall sehr stark, während der spezifische Unterschied der beiden letzten Fälle nirgends auffallend gross ist. Auffallend ist indess auch hier das abweichende Verhältniss bei den Nitrophenolen, da selbst nach der Umsetzung bei 160° die Metaverbindung auch den Verzweigungen gegenüber sich indifferent zeigt, die *o*- und *p*-Verbindungen aber eine Differenz zwischen Propionsäure- und Isobuttersäure-Rest von 88 bezw. 74 pCt. hervorrufen. Den obigen Kettenziffern entsprechend erscheint:



Diese Umkehr der Einflüsse von analogen Stellungen aus veranlasste mich zu einer neuen Versuchsreihe, die sich auf das Schema



bezieht. Da Phenyl am Sauerstoff und X (z. B. auch Phenyl) am Stickstoff sich in der Position 1:6 befinden, darf man mit Sicherheit auf einen deutlichen Einfluss der für X variirten Reste auf den Verkettungsverlauf rechnen.

**256. Carl Friedheim und C. Castendyck:
Ueber Silicovanadinmolybdate.**

(Eingegangen am 30. Mai.)

[I. Mittheilung.]

Unter Silicovanadinmolybdate werden im Folgenden bislang unbekanntere Verbindungen verstanden, welche neben Wasserstoff, Ammonium und event. Kalium, Silicium, Vanadin, Molybdän und Sauerstoff enthalten und ihrer Entstehung nach als wasserhaltige Salze von verschiedenen, bisher nicht isolirten, condensirten Silicovanadinmolybdänsäuren betrachtet werden können.

Veranlassung zu ihrer Darstellung gaben die von dem Einen von uns, z. Th. in Gemeinschaft mit Mitarbeitern, angestellten Untersuchungen über sogenannte complexe Verbindungen, welche sich von Säuren der allgemeinen Formel X_2O_3 und XO_3 ableiten¹⁾.

Dieselben hatten zu folgenden Endergebnissen geführt²⁾: »Bei den sich von den Säuren X_2O_3 und XO_3 ableitenden sogenannten complexen Verbindungen steht deren Zusammensetzung in inniger Abhängigkeit von derjenigen der sauren Salze, die beide Säuren zu bilden im Stande sind, und von dem mehr oder weniger basischen Charakter des betreffenden Trioxyds.

Eine Durchmusterung der gut durchforschten, übrigen »complexen« Verbindungen zeigt, dass ähnliche Gesetzmässigkeiten auch dort obwalten müssen.

In chemischer Beziehung kann über die Natur sämmtlicher hierher gehörender Körper überhaupt ein Zweifel kaum noch obwalten: ob die »freie Säure« existirt oder nicht, ist für die Beurtheilung der Natur derselben ganz gleichgültig; sie gehören sämmtlich in eine Kategorie. Hat das eine Säureanhydrid dem andern gegenüber einen ausgesprochenen basischen Charakter, so ist, unter Zuhülfenahme der Elemente des Wassers — nicht nur bei Gegenwart von Basis — der Zusammentritt beider zu salzartigen Verbindungen möglich, wobei,

¹⁾ Diese Berichte 23, 1505, 1530, 2600; 24, 1173. Zeitschr. für anorgan. Chem. II, 314; IV, 279; V, 437; VI, 11, 27, 273.

²⁾ Vergl. Zeitschr. für anorgan. Chem. VI, 300.