

α -Guajacylisovaleriansäure-guajacylester.

35 g Bromester, 19 g Guajacolat mit 120 ccm Xylol nach 14-stündigem Kochen noch schwach alkalisch. Umsetzung 89 pCt. 35 g Rohester, der einen grösseren Vorlauf (abgespaltenes Guajacol) und 14 g vom Sdp. 265—272° bei 35 mm lieferte. Rectificirt: Sdp. 259—262° bei 25 mm; Sdp. 230° bei 15 mm (corr.). Eigenschaften wie oben.

0.1820 g Subst.: 0.4606 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

C₁₉H₂₂O₅. Ber. C 69.08, H 6.67.

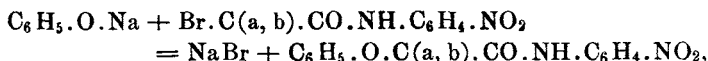
Gef. » 69.01, » 6.73.

616. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.**LXIX. α -Bromfettsäure-nitrophenylester.**

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

(Eingegangen am 31. October 1906.)

In der vorläufigen Mittheilung¹⁾: »Ueber Anomalien bei Verkettungen« ist auch schon der damals ziemlich vereinzelt dastehende Fall erwähnt, dass *o*-Nitrophenolnatrium mit α -Bromisobuttersäure-äthylester nicht in Reaction tritt. In der ausführlichen Abhandlung²⁾ ist dann gezeigt worden, dass *o*-Nitrophenoxyderivate der Propion-, Butter- und Isovalerian-Säure sowohl als Aethyl-ester wie als Säuren erhalten werden konnten, dass sich ferner vom *m*-³⁾ und *p*-Nitrophenyl ausser den genannten noch die Derivate der Isobuttersäure gewinnen liessen. In einer weiteren Mittheilung⁴⁾ ist gezeigt worden, dass die Umsetzung von Natriumphenolat mit sämmtlichen Nitrophenylamiden der α -Bromfettsäuren:



reagirt, dass aber bei dieser Reaction Isobutyr ($\text{a} = \text{b} = \text{CH}_3$) die höchsten Procente der Umsetzung giebt. Es ist sonach bei diesen Verkettungen nicht lediglich eine »sterische Verhinderung« seitens der Methylzweige das Ausschlaggebende, sondern die Haftenergie des

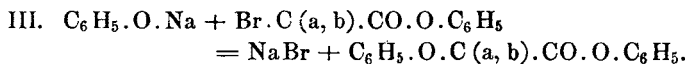
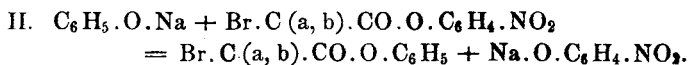
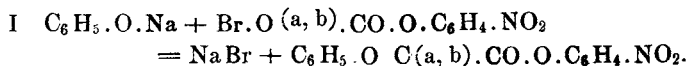
¹⁾ C. A. Bischoff und P. Walden, diese Berichte 27, 1494 [1894].

²⁾ Daselbst 33, 1592 [1900].

³⁾ Daselbst S. 1599, Z. 11 v. o. muss es heissen: »durch heisses Wasser entfernt« statt »durch Wasserdampf abgetrieben«.

⁴⁾ Daselbst 34, 2069 [1901].

Broms wird auch durch die chemische Natur der am Carbonyl sitzenden Reste beeinflusst. In wie weit hier der Einfluss der Reste R in den Estern Br.C(a, b).CO.OR geht, sollte bei den Nitrophenylderivaten studirt werden. Ein Vorversuch ergab, dass α -Brom-Propionsäure-, sowie -Isobuttersäure-Phenylester, die mit Natriumphenolat (0.5 g) in Xylol (30 ccm) nach 10-stündigem Kochen 76 bezw. 83 pCt. des berechneten Bromnatriums ergeben hatten, mit Natrium-*o*-nitrophenolat (0.694 g) in 30 ccm Xylol nach 67-stündigem Kochen äusserlich keine Veränderung zeigten und nur 1.2 pCt. Bromnatrium gaben. Die umgekehrte Combination: Natriumphenolat mit α -Brompropionsäure-*o*-nitrophenylester (1.181 g) ergab unter der gleichen Bedingung nach 30 Stunden kein Bromnatrium, mit α -Brompropionsäure-*p*-nitrophenylester nach 4 Stunden 14, mit α -Bromisobuttersäure-*p*-nitrophenylester nach 15 Stunden 12 pCt. Bromnatrium. Wie die beiden gleich zu beschreibenden Versuche zeigen, tritt hierbei nicht die Verkettung zum normalen System (I), sondern zum System III ein, indem der Nitrophenylrest durch den Phenylrest verdrängt wird:



Keine Umsetzung in siedendem Xylol ergaben Natrium-*o*-nitrophenolat mit Brompropionsäure-thymylester (30 Stunden); Brompropionsäure-*o*-nitrophenylester (30 Stunden); Natrium-*p*-nitrophenolat mit allen vier Bromfettsäure-*p*-nitrophenylestern. Dagegen gaben Natrium-*m*-nitrophenolat mit Brompropionsäure-*m*-nitrophenylester nach 30 Stunden: 74 pCt. Umsetzung.

13.2 g α -Brompropionsäure-*o*-nitrophenylester (s. u.), 5.6 g Natriumphenolat und 35 ccm Benzol wurden 3 Stunden geschüttelt. Es war sofort Rothfärbung, d. h. Bildung von Natrium-nitrophenolat, eingetreten. Nach dem Abnutschen wurde das Gemisch der Natriumverbindungen bei 120° getrocknet, gewogen (7.6 g), für vollständigen Umsatz ber. 8.64 g. Das Filtrat wurde vom Benzol befreit, der Rohester (11.1 g) bei 20 mm fractionirt und der Bromgehalt bestimmt:

I. Fraction 134—140°: 8.5 g (Br 33.64, ber. für Phenylester 34.93 pCt.).

II. Fraction 140—180°: 1.8 g (Br 29.4, ber. für Nitrophenylester 29.19 pCt.).

Rückstand und Verlust: 0.8 g.

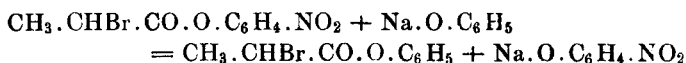
Der Siedepunkt der Fraction I war 135—137° bei 20 mm, reiner Brompropionsäurephenylester siedet unter 12 mm bei 126°. In dieser Fraction waren Spuren des Nitroesters, wie die Gelbfärbung, die beim Behandeln mit Kalilauge auftrat, zeigte. Fraction II war fast reiner Nitrophenylester, wurde fest und schmolz nach dem Abpressen auf Thon bei 45° statt bei 48°. Die Umsetzung war also eine sehr weitgehende.

13.2 g α -Brompropionsäure-*p*-nitrophenylester, 5.6 g Natriumphenolat, 35 ccm Benzol 3 Stunden geschüttelt ergaben 6.6 g Natriumsalze (ber. für Nitrophenolat 8.64 g). Die Rectification des Benzolrückstandes [(a) 12.0 g, b) 11.84 g (Repetition)] ergab folgendes Bild:

a)	Fraction I	135—145°	(22 mm)	4.0 g	(34.15 pCt. Br)	ber. für Phenyl- ester 34.93),
b)	» I	»	(25 mm)	4.1 »	(34.62 »	
a)	» II	195—205°	(30 mm)	7.35 »	(29.3° »	ber. für Nitrophe- nylester 29.19).
b)	» II	»	(25 mm)	7.1 »	(29.97 »	

Die Fractionen I enthielten in beiden Fällen Spuren des Nitrophenylesters. Zwischenfractionen waren nicht vorhanden. Die Fractionen II wurden fest und schmolzen nach dem Abpressen auf Thon bei 48—51° statt bei 52°.

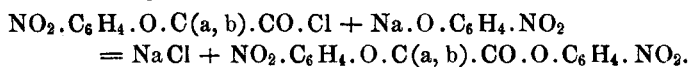
Der Unterschied zwischen der *o*- und der *p*-Verbindung in Bezug auf den Process:



lässt sich nach Obigem dahin erkennen, dass unter den angegebenen Bedingungen etwa 86 pCt. des *o*- gegen 45 pCt. des *p*-Esters sich umgesetzt haben.

Die im Folgenden beschriebenen neuen Verbindungen wurden unter Betheiligung der HH. Schmähling (ortho) und Ambardanow (para) dargestellt.

Um überhaupt zu den aus den Bromfettsäurederivaten in der Ortho- und Para-Reihe nicht erhältlichen Systemen: Nitrophenoxymfettsäure-nitrophenylester zu gelangen, wurde der Weg über die früher beschriebenen Säuren eingeschlagen, deren Chloride mit den Natrium-nitrophenolaten sich leicht umsetzen liessen:



α -Brompropionsäure-*o*-nitrophenylester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Nachdem 5 g Brompropionylbromid und 3.73 g Natrium-*o*-nitrophenolat (wasserfrei) in 50 ccm Benzol nach einstündigem Kochen eine Umsetzung von 98 pCt. (berechnet aus der Bestimmung des gebildeten Bromnatriums) ergeben hatten, wurden 50 g Bromid in gleicher Weise jedesmal 1½–2 Stunden behandelt, nach welcher Zeit das charakteristische Roth des Nitrophenolats über gelb in farblos übergegangen war. Die Rectification des Benzolrückstands (60.5 g statt 63.4 g) ergab bei 10 mm als Hauptfractionen: 18.7 g (175–179°) und 25 g (179–181°), Sdp. 180°. Beim Abkühlen erstarrten diese Fractionen. Aus warmem Ligroin wurden strahlig angeordnete, weisse Nadeln erhalten, Schmp. 48°; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Sdp. (corr.) 188° bei 12 mm.

0.3165 g Sbst.: 11.5 ccm $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{NBr}$. Ber. Br 29.19. Gef. Br 29.07.

Beim Erhitzen an der Luft tritt Braunfärbung und bei 220° Zersetzung unter Bromwasserstoff-Entwicklung ein.

α -Brombuttersäure-*o*-nitrophenylester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Aus 35 g Brombutyrylbromid und 24.5 g Natriumnitrophenolat nach 2½ Stunden, wie oben in Benzol bei 96 pCt. Umsetzung als Hauptfraction 17 g (186–187° bei 10 mm). Das hellgelbe Oel konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Sdp. (corr.) 187° bei 10 mm.

0.7390 g Sbst.: 25.5 ccm $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$. Ber. Br 27.77. Gef. Br 27.60.

α -Bromisobuttersäure-*o*-nitrophenylester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Nach 3-stündigem Kochen von 25 g Säurebromid und 17.5 g Nitrophenolat in 25 ccm Benzol bei 99 pCt. Umsetzung war die Ausbeute bei 12 mm in folgende 3 Hauptfractionen zersplittet: 9.5 g (175–183°), 7.3 g (183–184°), 6.5 g (183–184°). Die mittlere Fraction, die auch nach längerer Zeit in der Kälte ölig blieb, erwies sich bei der Analyse als rein.

0.4934 g Sbst.: 17.0 ccm $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NBr}$. Ber. Br 27.77. Gef. Br 27.57.

α -Bromisovaleriansäure-*o*-nitrophenylester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Nach 4-stündigem Kochen von 25 ccm Benzol, 25 g Säurebromid und 16.5 g Natriumnitrophenolat war die Umsetzung (99 pCt.) voll-

endet. Ausbeute bei 12 mm: 8 g (175—188°); 9.3 g (188—190°); 4.8 g (190—191°). Oel, das auch in der Winterkälte flüssig blieb. Sdp. 190° bei 12 mm.

0.2437 g Subst.: 8.0 ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₁₁H₁₂O₄NBr. Ber. Br 26.49. Gef. Br 26.26.

α-o-Nitrophenoxypropionsäure-*o*-nitrophenylester,
NO₂.C₆H₄.O.CH(CH₃).CO.O.C₆H₄.NO₂.

7.05 g *o*-Nitrophenoxypropionsäure, Schmp. 157—159⁰¹), wurden in 30 ccm Benzol gelöst. Die Reaction mit 6.94 g Phosphor-pentachlorid trat sofort ein. Nach 2-stündigem Erwärmen im Wasserbad am Rückflusskühler hatte die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört. Das Phosphoroxychlorid wurde unter häufiger Erneuerung des Benzols im Vacuum abgetrieben, nach 5 Stunden wurde eine Probe des Chlorids (5.634 g) nach der Umsetzung mit Kali nach Volhard titirt. Es ergaben sich 15.19 pCt. Chlor, während die Formel 15.45 verlangt.

4.507 g des öligen Chlorids, das nicht im Vacuum destillirt werden kann, wurden in 200 ccm Benzol mit 3.17 g Natriumnitrophenolat bis zum Verschwinden der Rothfärbung auf dem Wasserbade erhitzt. Die Chlornatrium-Menge betrug dann (nach 2½ Stunden) 86.3 pCt.

Beim Verdunsten des Benzols schied sich der gesuchte Ester in weissen, schwach gelblich gefärbten, strahlig angeordneten Nadelbüscheln aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Aceton und aus Aethylalkohol war der Schmp. 137° constant. Mikroskopische Prismen, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwerer in Ligroin und Alkohol.

0.1750 g Subst.: 0.3503 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1788 g Subst.: 13.2 ccm N (16°, 744 mm).

C₁₅H₁₂O₇N₂. Ber. C 54.18, H 3.68, N 8.45.

Gef. » 54.16, » 3.75, » 8.56.

α-Brompropionsäure-*m*-nitrophenylester.

16.1 g Natrium-*m*-nitrophenolat wurden mit 10 ccm Benzol übergossen und langsam mit einer Lösung von 21.6 g Brompropionylbromid in 10 ccm Benzol versetzt. Es trat starke Erwärmung ein. Zum Schluss wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, vom Bromnatrium abfiltrirt und das Filtrat im luftverdünnten Raum destillirt. Die bei 245° (b = 120 mm) übergegangenen 15 g Oel entsprachen in ihrem Bromgehalt der zu erwartenden Formel.

1.1180 g Subst.: 0.7672 g AgBr.

C₉H₈O₄BrN. Ber. Br 29.19. Gef. Br 29.20.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1593 [1900].

Der Ester rauchte etwas an der Luft, hatte sich also doch bei der Destillation in geringem Maasse zersetzt. Beim Stehen zieht er Wasser an und liefert Nitrophenol und Brompropionsäure.

α-m-Nitrophenoxypropionsäure-m-nitrophenylester.

8.6 g des obigen Bromesters, 5.05 g *m*-Nitrophenolnatrium, 20 ccm Xylol ergaben nach 20-stündigem Kochen 3.7 g NaBr (ber. 3.2 g). Nach der Titration: 90 pCt. Umsetzung. Der Rückstand des Filtrats wurde über Nacht fest. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol wurden farblose Krystalle vom Schmp. 109—110° erhalten. Löslich in Benzol, Aether, Aceton, Chloroform; schwer löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol; unlöslich in Ligroïn, Wasser.

0.1223 g Sbst.: 0.2426 g CO₂, 0.0427 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 765 mm).

C₁₅H₁₂O₇N₂. Ber. C 54.18, H 3.68, N 8.45.
Gef. » 54.10, » 3.91, » 8.41.

Die methylalkoholische Mutterlauge zersetzte sich beim Eindampfen in Nitrophenol und Nitrophenoxypropionsäure-methylester, Sdp. 173—175° bei 20 mm.

0.3304 g Sbst.: 18.2 ccm N (21°, 765 mm).

C₁₀H₁₁O₅N. Ber. N 6.22. Gef. N 6.46.

Der obige Nitrophenoxypropionsäure-nitrophenylester wurde auch direct erhalten aus 10 g Natriumnitrophenolat (2 Mol.), 7.75 g Brompropionylbromid (1 Mol.) und 25 ccm Xylol, die nach 15-stündigem Kochen 6.8 g Bodenkörper resp. 84.2 pCt. des berechneten Bromnatriums gaben. Der Xylol-Rückstand lieferte beim Umkrystallisiren aus Benzol a) 5.8 g, Schmp. 109—110°, b) 3 g, Schmp. 104—109°.

α-Brombuttersäure-m-nitrophenylester.

Aus 16.1 g Natrium-*m*-nitrophenolat und 23 g Brombutyrylbromid wurde ein an der Luft schwach rauchendes, leicht zersetzliches, gelblich-bräunliches Oel erhalten. Sdp. 247° bei 100 mm. Die Analyse deutet auf eine partielle Abspaltung von Bromwasserstoff.

1.0586 g Sbst.: 0.6321 g AgBr.

C₁₀H₁₀O₄NBr. Ber. Br 27.77. Gef. Br 25.42.

α-Bromisobuttersäure-m-nitrophenylester.

Aus 16.1 g Salz und 23 g Bromisobutyrylbromid wurden 13 g lange, gelbliche Nadeln (aus Ligroïn), Schmp. 90—91°, erhalten.

0.6664 g Sbst.: 0.4250 g AgBr.

C₁₀H₁₀O₄NBr. Ber. Br 27.77. Gef. Br 27.13.

*α -Bromisovaleriansäure-*m*-nitrophenylester.*

Aus 16.1 g Salz und 24.4 g Bromisovalerylbromid wurden 13 g hellgelbes, leicht zersetzliches Oel vom Sdp. 248° bei 98 mm erhalten. Die leichte Zersetzlichkeit drückt sich auch in dem zu niedrigen Bromwerth aus.

1.4053 g Sbst.: 0.8282 g AgBr.

$C_{11}H_{12}O_4NBr$. Ber. Br 26.49. Gef. Br 25.08.

 *α -Brompropionsäure-*p*-nitrophenylester.*

50 g Säurebromid, 27 g Natrium-*p*-nitrophenolat und 250 g Benzol wurden, nachdem die erste heftige Reaction vorüber war, noch eine Stunde erwärmt. Aus dem Filtrat vom Bromnatrium wurde das Benzol abdestillirt und der Rückstand aus Ligroin und aus Alkohol umkrystallisirt; aus ersterem schieden sich bei stärkerer Verdünnung Nadeln, mit Täfelchen vermischt, aus, bei grösserer Concentration Tafeln mit Prismen. Schmp. 42–46°, löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroin.

0.4611 g Sbst.: 16.7 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃.

$C_9H_8O_4NBr$. Ber. Br 29.19. Gef. Br 28.98.

 *α -Brombuttersäure-*p*-nitrophenylester.*

Darstellung wie zuvor. Prismen aus Alkohol, Schmp. 48–49°. Löslichkeit wie beim vorigen.

0.9144 g Sbst.: 32.0 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃.

$C_{10}H_{10}O_4NBr$. Ber. Br 27.77. Gef. Br 27.99.

 *α -Bromisobuttersäure-*p*-nitrophenylester.*

Tafeln und Prismen (bis zu 1 cm lang) aus Ligroin, Schmp. 79–80°.

0.4572 g Sbst.: 15.9 g n_{10}^{20} -AgNO₃.

$C_{10}H_{10}O_4NBr$. Ber. Br 27.77. Gef. Br 27.78.

 *α -Bromisovaleriansäure-*p*-nitrophenylester.*

Der Rohester erstarrte erst nach zwei Wochen. Täfelchen aus Ligroin, Schmp. 42–43°.

0.7437 g Sbst.: 24.8 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃.

$C_{11}H_{12}O_4NBr$. Ber. Br 26.49. Gef. Br 26.69.

 *α -*p*-Nitrophenoxypropionsäure-*p*-nitrophenylester,*
 $NO_2.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO.O.C_6H_4.NO_2$.

10 g *p*-Nitrophenoxypropionsäure¹⁾ wurden in Benzol gelöst und mit 9.81 g Phosphorpentachlorid umgesetzt. Die Reaction beginnt so-

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 33, 1601 [1900].

fort. Nach 2-stündigem Erwärmen im Wasserbade war die Chlorwasserstoff-Entwicklung zu Ende; das Phosphoroxychlorid wurde, wie oben bei der *o*-Verbindung, entfernt und die Reinheit des öligen Benzol-Rückstandes durch Titration einer Probe geprüft.

0.216 g Sbst.: 9.25 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₉H₈O₄NCI. Ber. Cl 15.48. Gef. Cl 15.18.

Das α -*p*-Nitrophenoxypropionylchlorid wurde in Benzol mit der theoretischen Menge Natrium-*p*-nitrophenolat in Reaction gebracht. Bei 0.9 g Chlorid und 1.3 g Phenolat waren nach 15 Minuten Kochen 83 pCt., nach 2-stündigem Kochen 100 pCt. Chlornatrium gebildet. Der gesuchte Ester wurde aus 6.38 g Chlorid nach 2-stündigem Kochen erhalten und aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Mikroskopische, rhomboëdrische Formen. Schmp. 137°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien, besonders in der Hitze.

0.1301 g Sbst.: 0.2586 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₅H₁₂O₇N₂. Ber. C 54.18, H 3.68, N 8.45.

Gef. » 54.20, » 3.61, » 8.52.

617. Carl Bülow und Fritz Busse:

b(b)'-Disazocombinationen des *p*-Phenylendiamins mit »heterocyclischen Componenten«.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. November 1906.)

Vor kurzem¹⁾ haben Bülow und Busse Disazoverbindungen des *p*-Phenylendiamins der Untersuchung unterzogen, in denen als Zwischencomponent an irgend einer Stelle der complicirten Reactionsreihenfolge das Benzoylaceton zur Anwendung gebracht worden war, um zum Endproduct, dem 3-Methyl-5-phenyl-isoxalon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon zu gelangen, dessen Constitution mit Sicherheit erwiesen werden konnte.

Wir berichten heute über Disazokörper, welche sich gleichfalls vom *p*-Phenylendiamin ableiten. Die durch die Azogruppen an den mittelständigen Phenylkern geketteten »Componenten«²⁾ sind Derivate des heterocyclischen Pyrazolons, und wir müssen, weil beide ungleichartig sind, das Endproduct der Condensationen, unser 1.3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-

¹⁾ Bülow und Busse, diese Berichte 39, 2459 [1906].

²⁾ Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, II. Theil, 5 [1898]