

petersäure berechnet 15.55 %, für 1  $\text{HNO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ : 19.14 %. — 0.1289 g des Rückstands gaben 0.0299 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ . Ber. Cr 16.07. Gef. Cr 15.88.

Meinem Assistenten, Hrn. R. Prade, spreche ich für seine eifrige Unterstützung meinen besten Dank aus.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im Juni 1907.

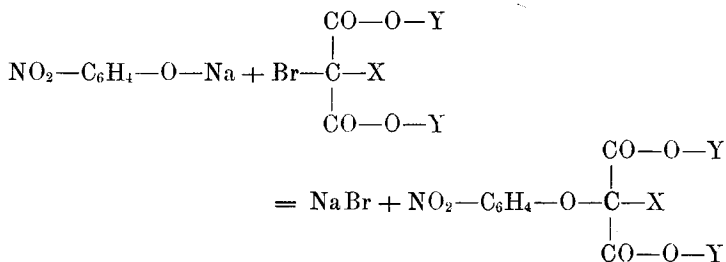
### 439. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

#### LXX. Nitrophenoxymalonsäureester <sup>1)</sup>.

[Mitteilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Im folgenden sind 18 Kombinationen der Nitrophenoxyreste mit Malonsäurederivaten beschrieben. Der Verkettungsvorgang:



führte in 16 Fällen zu dem normalen, analysierbaren Umsetzungsprodukt. Abspaltung von Nitrophenol bzw. das Auftreten von ungesättigten Verbindungen ist nicht beobachtet worden. In denjenigen Fällen, in denen die Umsetzung quantitativ nur ungenügend eingetreten war, wurden die Ausgangsmaterialien wiedergewonnen. Die Natriumnitrophenolate wurden ebenso dargestellt bzw. getrocknet, wie bei den früher<sup>2)</sup> beschriebenen anderweitigen Umsetzungen. In einzelnen Fällen wurden auch die Kaliumnitrophenolate verwendet. Hierbei ist die Anwendung von Toluol geboten, während die Natriumsalze auch in siedendem Xylol gekocht werden können, ohne daß es zu störenden Nebenreaktionen kommt. Um die Verkettungshindernisse kennen zu lernen, variierte man mit siedendem Benzol, Toluol und Xylol in verschiedenen Konzentrationen der bromierten Ester die Zeiten der Einwirkung, so daß sich mit

<sup>1)</sup> LXIX. Abhandlung s. diese Berichte **39**, 3854 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 1591 [1900].

genügender Sicherheit die unten gegebene dynamische Skala aufstellen ließ. Für  $X = C_2H_5$ ,  $Y = CH_3$  bzw.  $C_2H_5$  ließen sich in der *ortho*-Kombination die Endprodukte nicht analysenrein gewinnen.

Zur Darstellung der Brommalonester wurden verwendet Kahlbaumsche Malonsäuredimethylester (Sdp.  $176^\circ$  bei 764 mm; 88 % destillierten von  $175$ – $177^\circ$ ). Der daraus auf dem üblichen Wege erhaltene Monobrommalonsäuredimethylester siedete bei 15 mm von  $112.5$ – $113^\circ$ .

Ber. Br 37.91. Gef. Br 37.94.

Malonsäurediäthylester von Kahlbaum (Sdp.  $191^\circ$  bei 748 mm; 88 % destillierten von  $190$ – $192^\circ$ ) lieferte den bei 25 mm von  $150$ – $152^\circ$  übergehenden Monobrommalonsäurediäthylester.

Ber. Br 33.48. Gef. Br 33.85, 33.77.

Die Alkylmalonsäureester wurden teils nach dem Conradschen Verfahren mittels Natriumalkoholat, teils nach dem neuen Michael-schen<sup>1)</sup> mittels Ätzkali dargestellt. Letztere Methode empfiehlt sich der Einfachheit wegen. Die Siedeintervalle waren die folgenden:

Methylmalonsäuredimethylester ( $b = 757$  mm), 2.6 g ( $-170^\circ$ ), 21.1 g ( $-172^\circ$ ), 39.7 g ( $-174^\circ$ ), 9.9 g ( $-176^\circ$ ). Die Rektifikation ergab 62.7 g ( $171$ – $175^\circ$ ) aus 100 g Malonester. Die Bromierung lieferte den

Methylbrommalonsäuredimethylester, farbloses Öl, Sdp.  $101^\circ$  bei 16 mm.

0.5914 g Sbst.: 26.4 ccm  $n_{D,10}^{20}$  AgNO<sub>3</sub>.

$C_6H_9O_4Br$ . Ber. Br 35.55. Gef. Br 35.55.

Methylmalonsäurediäthylester (nach Michael),  $b = 750$  mm: 9.5 g ( $-185^\circ$ ), 17.5 g ( $-190^\circ$ ), 55 g ( $-192^\circ$ ), 5 g ( $-193^\circ$ ). Rektifikation: 75.5 g ( $190$ – $193^\circ$ ) aus 100 g Malonester. Die Bromierung führte zum

Methylbrommalonsäurediäthylester<sup>2)</sup>, Sdp.  $115$ – $116^\circ$  bei 16 mm.

Ber. Br 31.62. Gef. Br 31.68, 32.03.

Äthylmalonsäuredimethylester (nach Michael). Die Ausbeute ist geringer als bei der Methylierung und betrug aus 100 g Malonester nach der II. Destillation: a) 45 g ( $178$ – $182^\circ$  bei 764 mm), b) 50 g ( $177$ – $181^\circ$  bei 756 mm). Sdp.  $178$ – $179^\circ$ , farbloses Öl; spez.

Gewicht  $1.104 \frac{40}{40}$  auf luftleeren Raum bezogen.

0.3235 g Sbst.: 0.6218 g CO<sub>2</sub>, 0.2174 g H<sub>2</sub>O.

$C_7H_{12}O_4$ . Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.42, » 7.52.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **72**, 553 [1905].

<sup>2)</sup> S. Ruhemann, diese Berichte **26**, 2356 [1893]. Sdp.  $115$ – $118^\circ$  bei ca. 15 mm.

Die Bromierung verlief normal. Äthylbrommalonsäuredimethylester ist ein farbloses Öl, Sdp. 111° bei 16 mm.

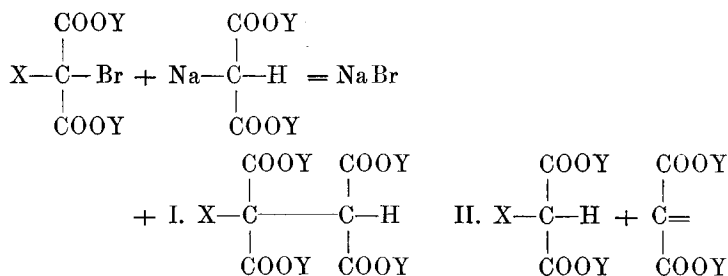
0.4829 g Subst.: 20.0 ccm  $\frac{n}{10}$  AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. Br 33.47. Gef. Br 33.22.

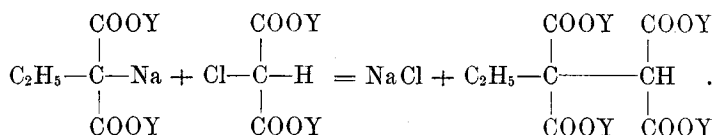
Äthylmalonsäurediäthylester (nach Michael). Zur Bromierung wurde die bei 748 mm von 195—200° aufgefangene Fraktion verwendet. Der Äthylbrommalonsäurediäthylester<sup>1)</sup> hatte Sdp. 115—119° bei 16 mm und die richtige Bromzahl.

Ber. Br 29.96. Gef. Br 30.11.

Die beiden Ruhemannschen Ester hatten sich früher nicht zu den normalen Verkettungsreaktionen (I) zwingen lassen, sondern die »Ausweichprodukte« (II) gegeben:



Der zuletzt formulierte Rest verdoppelte sich natürlich zum »Dicarbin-tetracarbonsäureester«. Andererseits hatte ich gemeinsam mit C. Rach<sup>2)</sup> gezeigt, daß ein Repräsentant der Formel I auf dem folgenden Weg erhältlich war:



Die weitere Aufklärung dieser Verhältnisse<sup>3)</sup> hatte dann ergeben, daß sich Chlor- und Brommalonester in alkoholischer Lösung verschieden, in Xylollösung aber gleich verhielten. Bei den folgenden Versuchen wurden alkoholische Lösungen ganz vermieden.

Aus den Umsetzungsprozenten, die bei den einzelnen Verbindungen aufgeführt sind, läßt sich folgende Reihe aufstellen, die mit dem günstigsten System beginnt und mit dem ungünstigsten schließt.

<sup>1)</sup> Ruhemann (l. c.). Sdp. 125° bei ca. 10 mm.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **17**, 2785 [1884].

<sup>3)</sup> C. A. Bischoff, diese Berichte **29**, 1514 [1896].

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$  ist durch *o* (*ortho*), *m* (*meta*) *p* (*para*) abgekürzt.

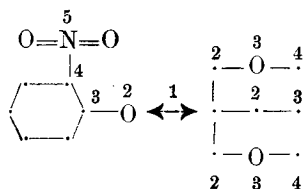
Dann folgt der Substituent X und schließlich der für Y.

				Benzol nach 9 Std.		Xylol nach 20 Std.		Xylol			Xylol			Schmp. °
				Mol.	%	Mol.	%	Mol.	Std.	%	Mol.	Std.	%	
I	<i>m</i> -	H	$\text{CH}_3$	0.07	79	0.25	96	—	—	—	—	—	—	100
II	<i>m</i> -	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.07	79	0.25	94 <sup>1)</sup>	1	20	98	—	—	—	78
III	<i>m</i> -	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	0.07	32	0.35	95	1	1½	83	—	—	—	94
IV	<i>m</i> -	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.07	37	0.35	92	1	4	88	—	—	—	fl.
V	<i>p</i> -	H	$\text{CH}_3$	0.07	23	0.35	93	—	—	—	—	—	—	101
VI	<i>p</i> -	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.07	21	0.35	94	—	—	—	—	—	—	86
VII	<i>o</i> -	H	$\text{CH}_3$	0.17	6	0.35	90	0.8	13	94	—	—	—	123
VIII	<i>o</i> -	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.2	5	0.35	80	0.54	25	92	—	—	—	116- 118
IX	<i>p</i> -	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	0.07	1	0.35	83	2	30	94	—	—	—	174
X	<i>m</i> -	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	0.07	3	0.35	71	2	20	97 98	—	—	—	95- 96
XI	<i>p</i> -	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.07	1	0.35	54	2	20	91 96	—	—	—	141- 142
XII	<i>m</i> -	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.07	7	0.35	45	1	4	62	2	20	71	fl.
XIII	<i>o</i> -	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	0.07	0	0.35	17	2	40	77	2	20	71	75- 76
XIV	<i>o</i> -	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.07	0	0.35	17	2	36	81	4	40	92	118- 119
XV	<i>p</i> -	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	0.07	1	0.35	6	2	40	73	4	40	82	173- 174
XVI	<i>p</i> -	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.07	1	0.35	6	2	40	76	4	40	89	142
XVII	<i>o</i> -	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	0.07	0	0.35	2	2	40	61 66	4	40	76	—
XVIII	<i>o</i> -	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.07	0	0.35	1	2	40	56	4	40	88	—

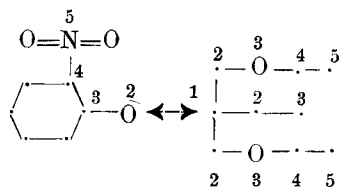
Die Umsetzungsprodukte sind wie früher ermittelt worden, durch die Titration des gebildeten Bromnatriums nach Volhard, nachdem die erkalteten Ansätze mit Wasser behandelt worden waren. Die Tabelle zeigt ein klares Bild von den drei die Umsetzung beeinflussenden konstitutionellen Faktoren, sowie vom Einfluß der Temperatur und der Molenkonzentration. Die normale Verkettungsreaktion stößt auf die größten Hindernisse in den *ortho*-Kombinationen XVII und XVIII. Bei Konzentrationen von 0.07 bzw. 0.25 Mol. macht die

<sup>1)</sup> Schon nach 6 Stunden erreicht.

Siedetemperatur des Benzols und die des Xylols keinen Unterschied, ebenso bei den analogen *para*-Kombinationen XV und XVI. Bei den *ortho*-Kombinationen mit X = Methyl sind dagegen schon Unterschiede von 17 % und bei allen übrigen Kombinationen viel größere, bis die Hindernisse, wie in der *meta*-Kombination I und II mit X = H, so klein werden, daß in Benzol nach 9 Stunden schon fast praktisch die Gesamtumsetzung erzielt wird. Die dritte Versuchsserie zeigt dann, daß bei Konzentrationen bis 2-n. in Xylol sich praktisch der Endzustand bei VIII—XI erzielen läßt, während für alle folgenden Kombinationen zu höheren Konzentrationen gegriffen werden mußte. Daß es bei den »dynamisch« ungünstigsten Systemen selbst nach 40-stündigem Kochen in 4-fach molarer Esterkonzentration nicht gelang, die Produkte:

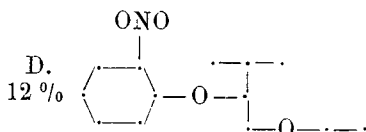
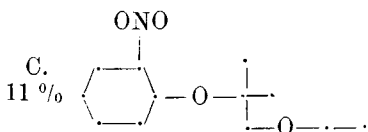
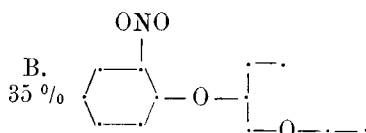
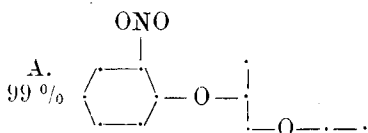


XVII.



XVIII.

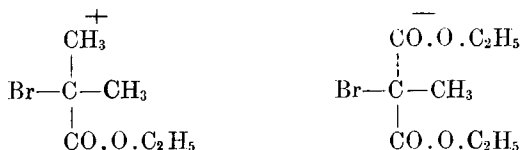
zu isolieren, hängt offenbar damit zusammen, daß gerade diese Systeme bei der langen Kochdauer sich leichter zersetzen, als die andern, die auch für die Verkettungen, wie z. B. *para*-Systeme günstiger gebaut sind. Interessant ist der Vergleich dieser Malonesterkombinationen mit den früher<sup>1)</sup> mitgeteilten Systemen der homologen Fettsäureester:



wo die hier aufgeführten günstigsten Verkettungsprozente nur durch Weglassen eines Lösungsmittels und Verwendung von 2 Mol. Bromfettsäureester (Massenwirkung) erzielt wurden und trotzdem mit Ausnahme von Propion (A) so weit hinter den obigen Malonesterkom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 1592 [1900].

binationen zurückblieben. Auch hier sind also nicht sterische Einflüsse allein in Betracht zu ziehen, sondern ebenso die aus den elektrochemischen Spannungen resultierenden »Haftenergien«, wie sie beispielsweise für das Bromatom



eben ganz verschieden sind, je nachdem Wasserstoff oder Sauerstoff ihre Anziehung oder Abstoßung ausüben.

In obiger Tabelle äußert sich der Y-Rest bei sonst gleichen Faktoren verhältnismäßig am geringsten, wie der Vergleich von I mit II, III mit IV, V mit VI, VII mit VIII, XIII mit XIV, XV mit XVI, XVII mit XVIII zeigt; nur IX und XI sind nach den 20 Stundenzahlen in Xylol: 83 bzw. 54, sowie X und XII mit 71 bzw. 45, wesentlich durch die Y-Reste beeinflusst. Dagegen ist der Einfluß der X-Reste sehr groß. In Benzol gestattet X = Methyl nur nach den *meta*-Kombinationen 32–37 %, X = Äthyl aber drückt selbst diese auf 3–7 % herunter. Über den Einfluß der Nitrogruppe braucht nichts besonderes gesagt zu werden, es ist die schon wiederholt bewiesene Reihe  $m > p > o$ .

Nicht uninteressant ist schließlich ein Blick auf die Schmelzpunkte. Dreimal finden wir für Homologe gleiche Schmelzpunkte: 174° IX und XV, 142° XI und XVI, 118–119° VIII und XIV. Bei den *para*-Kombinationen erhöhen die X-Alkyle, bei den *meta*-Kombinationen erniedrigen sie, bei den *ortho*-Kombinationen ist einmal Erniedrigung (VII, XIII), einmal kein Einfluß zu beobachten, auch hier also Mannigfaltigkeiterscheinungen, für die sich keine Gesetze ableiten lassen.

*o*-Nitrophenoxy-malonsäuredimethylester,  
 $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{O}.\text{CH}(\text{CO.O.CH}_3)_2$ .

1.3722 g Natriumnitrophenolat, 1.7984 g Brommalonsäuredimethylester ergaben nach 9-stündigem Kochen mit 50 ccm Benzol (0.17 Mol.) 6 % Umsetzung, berechnet aus der Titration des Bodenkörpers nach Volhard.

0.2571 g Salz, 3.3693 g Ester, 50 ccm Xylol (0.32 Mol.), nach 20 Std. 86 %, 2.818 » » , 3.694 » » , 50 » » (0.35 » ), » 20 » 90 », 10.25 » » , 16.0 » » , 100 » » (0.8 » ), » 13 » 94 ».

Aus dem letzteren Ansatz wurde nach dem Verdampfen des Xylols aus dem Wasserbad im Vakuum ein harziger Rückstand erhalten, der nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol

farblose, glänzende Nadeln vom Schmp.  $123^{\circ}$  lieferte. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, nur in kaltem Methylalkohol schwer löslich.

0.1288 g Sbst.: 0.2313 g  $\text{CO}_2$ , 0.0379 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1229 g Sbst.: 5.6 ccm N ( $20^{\circ}$ , 756 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$ . Ber. C 49.07, H 4.10, N 5.20.

Gef. » 48.98, » 4.10, » 5.31.

*o*-Nitrophenoxymalonsäurediäthylester,



1.4354 g Na-Salz, 2.3446 g Ester, 50 ccm Benzol (0.2 Mol.), nach 9 Std. 5 %, 2.818 » » , 4.183 » » , 50 » Xylol (0.35 » ), » 20 » 80 » , 10.15 » » , 16 » » , 100 » » (0.54 » ), » 25 » 92 » , 17 » K-Kalz, 24 » » , 50 » » (2 » ), » 10 » 83 » , 17 » » , 24 » » , 50 » Benzol (2 » ), » 20 » 84 » .

Die Ansätze 2 und 3 hatten braune Öle ergeben, Ansatz 3, wo kürzere Zeit gekocht worden war, lieferte 28 g dunkles Öl, in dem sich wenige Krystalle zeigten. Endlich lieferte der Ansatz, bei dem nur die Temperatur des siedenden Benzols herrschte, 28 g Öl, das bald ganz erstarrte. Umkrystallisieren aus Benzol ergab farblose, verfilzte Nadeln, Schmp.  $116$ — $118^{\circ}$ . Löslichkeitsverhältnisse wie zuvor.

0.1420 g Sbst.: 0.2723 g  $\text{CO}_2$ , 0.063 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1800 g Sbst.: 7.4 ccm N ( $20^{\circ}$ , 776 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}$ . Ber. C 52.52, H 5.02, N 4.73.

Gef. » 52.30, » 4.97, » 4.85.

Das im letzten Ansatz ermittelte Bromkalium war nicht, wie bei den Ansätzen in Xylol, ausschließlich im Bodenkörper, sondern hier lieferte dieser 72.6, die Benzollösung durch Ausschütteln mit Wasser noch 11 % des für 100-prozentigen Umsatz berechneten Salzes.

*o*-Nitrophenoxymethylmalonsäuredimethylester,



0.563 g Na-Salz, 0.7874 g Ester, 50 ccm Benzol (0.07 Mol.) 9 Std. 0 % Umsetzung, 2.817 » » 3.937 » » 50 » Xylol (0.35 » ) 20 » 17 » » , 8.05 » » 11.8 » » 25 » » (2 » ) 40 » 77 » » .

Die rote Farbe des Salzes war bei letzterem Ansatz verschwunden. Der Xylolrückstand hinterließ Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt wurden. Schwach gelbliche, große Tafeln, Schmp.  $75$ — $76^{\circ}$ , leicht löslich in Chloroform, Ameisensäure, Essigester, Aceton, etwas schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Ligroin, Eisessig.

0.1806 g Sbst.: 0.3355 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O. — 0.1900 g Sbst.: 0.3536 g CO<sub>2</sub>, 0.0783 g H<sub>2</sub>O. — 0.2018 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 741 mm). — 0.2010 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 741 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 50.82, H 4.59, N 4.94.  
Gef. » 50.65, 50.75, » 4.70, 4.61, » 4.84, 4.95

*o*-Nitrophenoxy-methyl-malonsäurediäthylester,  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.C(CH<sub>3</sub>).(CO.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Um-  
setzung

0.563 g Na-Salz,	0.8855 g Ester,	50 ccm Benzol (0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:	0%
2.817 »	» 4.4275 »	» 50 » Xylol (0.35 » )	» 20 »	17 »
8.05 »	» 12.6 »	» 25 » » (2 » )	» 36 »	81 »

Der Xylolrückstand des letzten Ansatzes war ein schwarzbraunes dickes Öl ohne Krystallspuren. Versuche, durch Verseifung die entsprechende Säure krystallinisch zu erhalten, waren insofern resultatlos als die Nitrophenoxyalkylmalonsäureester durch Kochen mit Salzsäure im Gegensatz zu den Nitrophenoxymalonestern nur sehr schwer angegriffen werden. Die letzteren liefern leicht und nach kurzer Zeit unter Kohlensäureabspaltung die Nitrophenoxyessigsäuren. Die Verseifung mit Basen führte zu schmierigen Säuren. Um nun doch zu erfahren, ob das oben formulierte System gebildet war, wurden schließlich:

8.05 g Na-Salz mit 12.65 g Ester in 12.5 ccm Xylol (4 Mol.) gekocht und ergaben nach 40 Stdn. 92 %.

Aus dem Reaktionsgemisch konnten durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol gelbbraune Täfelchen vom Schmp. 118—119° isoliert werden. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Ligroin, Eisessig; leicht löslich in Benzol und Chloroform. Die Analyse stimmt für obige Formel.

0.1491 g Sbst.: 0.2950 g CO<sub>2</sub>, 0.0736 g H<sub>2</sub>O. — 0.1983 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 763 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 54.01, H 5.47, N 4.50.  
Gef. » 53.69, » 5.52, » 4.38.

*o*-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäuredimethylester,  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO.O.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Um-  
setzung

0.563 g Na-Salz,	0.8365 g Ester,	50 ccm Benzol (0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:	0%
2.817 »	» 4.1825 »	» 50 » Xylol (0.35 » )	» 20 »	2 »
1.61 »	» 2.39 »	» 5 » » (2 » )	» 40 »	61 »
1.61 »	» 2.39 »	» 5 » » (2 » )	» 40 »	66 »
8.05 »	» 11.95 »	» 12.5 » » (4 » )	» 40 »	76 »



Aus den tiefbraunen Xylolrückständen der drei letzten Anteile konnte der gewünschte Ester auf keine Weise isoliert werden.

*o*-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäurediäthylester.



							Um- setzung
0.563 g Na-Salz,	0.9344 g Ester,	50 ccm Benzol (0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:	0%			
2.817 » »	4.672 » »	50 » Xylol (0.35 » )	» 20 »	1 »			
16.0 » »	26.2 » »	50 » » (2 » )	» 40 »	56 »			
8.05 » »	13.35 » »	12.5 » » (4 » )	» 40 »	88 »			

Auch hier war es nicht möglich, das erwartete Verkettungsprodukt zu isolieren. Es sind daher die nach der letzten Kochdauer von 40 Stunden erzielten Umsetzungswerte vermutlich auf Nebeneaktionen bzw. Zerfall der formulierten Ester zurückzuführen. Die schmierigen Xylolrückstände ließen sich bei den beiden Äthylmalonesterkombinationen nicht im Vakuum destillieren.

*m*-Nitrophenoxy-malonsäuredimethylester,



0.282 g Natrium-*m*-nitrophenolat, 0.392 g Brommalonsäuredimethylester und 25 g Benzol (0.07 Mol.) gaben nach 9-stündigem Kochen 79% Umsetzung.

2.0492 g Salz, 2.6801 g Ester, 50 g Xylol (0.25 Mol.) 3 Stdn.: 96% Umsetzung.

Zur Isolierung des Verkettungsprodukts wurden 10.4 g Salz mit 14 g Ester in 100 ccm Xylol 7 Stunden bis zum Verschwinden der Salzfarbe gekocht. Der Xylolrückstand lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol gelbliche Blättchen, Schmp. 100°.

0.2242 g Sbst.: 0.4026 g CO<sub>2</sub>, 0.0804 g H<sub>2</sub>O. — 0.2041 g Sbst.: 0.3675 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O. — 0.1530 g Sbst.: 5.3 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1868 g Sbst.: 5.37 ccm (21°, 753 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 49.07, H 4.10, N 5.20.

Gef. » 49.00, 49.11, » 4.02, 4.17, » 5.30, 5.37.

*m*-Nitrophenoxy-malonsäurediäthylester,



							Um- setzung
0.282 g Salz,	0.4182 g Ester,	25 ccm Benzol (0.07 Mol.)	gabennach 9 Stdn.:	79%			
2.5182 » »	3.2038 » »	50 » Xylol (0.25 » )	» » 6 »	94 »			
16.0 » »	26.0 » »	50 » » (2 » )	» » 20 »	98 »			

Aus dem letzten Ansätze, wo der Bodenkörper im Überschuß war, gelang es, bromfreie, farblose Krystallblättchen vom Schmp. 78°

zu erhalten. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Ligroin und Eisessig.

0.1597 g Sbst.: 0.3069 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O. — 0.1636 g Sbst.: 7.0 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 52.52, H 5.05, N 4.73.

Gef. » 52.28, » 5.15, » 4.92.

Die Verseifung mit Salzsäure führte unter Kohlensäureabspaltung zu *m*-Nitrophenoxyessigsäure, lange, farblose Nadeln (aus Wasser), Schmp. 152—153°.

0.1100 g Sbst.: 0.1955 g CO<sub>2</sub>, 0.0953 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 48.73, H 3.55.

Gef. » 48.46, » 4.02.

*m*-Nitrophenoxy-methyl-malonsäuredimethylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ .

Um-  
setzung

0.563 g Salz,	0.7874 g Ester,	50 ccm Benzol (0.07 Mol.)	nach 9 Stdn:	32 %
4.00 » »	5.6 » »	25 » Xylol (1 » )	» 1½ »	83 »
2.817 » »	3.937 » »	50 » » (0.35 » )	» 20 »	95 »

Vom zweiten Ansatz resultierten 6 g Xylolrückstand, die, aus Benzol umkrystallisiert, schwach gelb gefärbte Prismen darstellten, Schmp. 94°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwer in Äther, Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig.

0.1820 g Sbst.: 0.3346 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O. — 0.1890 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 50.82, H 4.59, N 4.94.

Gef. » 50.71, » 4.62, » 5.12.

*m*-Nitrophenoxy-methyl-malonsäurediäthylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Um-  
setzung

0.563 g Salz,	0.8855 g Ester,	50 ccm Benzol (0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:	37 %
2.817 » »	4.4275 » »	50 » Xylol (0.35 » )	» 20 »	92 »
4.0 » »	6.3 » »	25 » » »	» 4 »	88 »

Der Versuch, den Rohester in der Kälte erstarren zu lassen, war vergeblich; durch Salzsäure ließ er sich nicht verseifen. Es wurde daher ein neuer Ansatz mit Kaliumnitrophenolat in Xylol gemacht; da der Bodenkörper schwarz und klebrig war, mußte von einer Ermittlung der Umsetzungszahl abgesehen werden. Bei der Rektifikation des Rohöls bei 16 mm resultierten aus 6.3 g Brommethylmalonsäurediäthylester: 1.3 g (120—126°, Sdp. 122°, bromhaltig, der Ausgangsester); 2.63 g (200—215°); dann trat Zersetzung ein; der

Rückstand wog 0.6 g. Der Ester ist ein zähes Öl, Sdp. 210—212° bei 16 mm. In der Winterkälte blieb er flüssig.

0.2052 g Sbst.: 0.4150 g CO<sub>2</sub>, 0.1029 g H<sub>2</sub>O. — 0.2058 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 745 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 54.01, H 5.47, N 4.50.

Gef. » 53.89, » 5.61, » 4.59.

*m*-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäuredimethylester,  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO.O.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

NaBr

0.563 g Na-Salz,	0.8365 g Ester,	50 ccm Benzol (0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:	3%
2.817 »	»	4.1825 »	»	50 » Xylol (0.35 » ) » 20 » 71 »
1.61 »	»	2.39 »	»	5 » » (2 » ) » 20 » 98 »
1.61 »	»	2.39 »	»	5 » » (2 » ) » 20 » 97 »

Da der aus dem Natriumnitrophenolat in Xylolkochung erhaltene Rohester nicht krystallisierte, die Verseifung mit Salzsäure und die mit Alkali nur schmierige Massen ergab, wurde ein Ansatz von 4 g Kaliumnitrophenolat mit 6 g Ester und 50 ccm Toluol (0.5 Mol.) zehn Stunden gekocht, sodann noch 4 g Salz zugegeben und weitere zehn Stunden gekocht. Das Toluol hinterließ 6 g helles Öl, das bei der Destillation im luftverdünnten Raum als Vorlauf (—200°; 19 mm) ein bromreiches Öl, als Hauptanteil eine nur Spuren Brom enthaltende Fraktion von 230—234°, 29 mm ergab. Letztere wurde rektifiziert. Unter geringer Zersetzung gingen (bei 49 mm) von 234—236° 3.2 g hellgelbes dickes Öl über, das sich bei der Analyse als das normale Verkettungsprodukt erwies.

0.2235 g Sbst.: 0.4289 g CO<sub>2</sub>, 0.1043 g H<sub>2</sub>O. — 0.2750 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 757 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 52.52, H 5.05, N 4.71.

Gef. » 52.37, » 5.22, » 4.87.

In der Kälte wurde der Körper fest. Aus Methylalkohol krystallisierten gelbe Täfelchen vom Schmp. 95—96°. Leicht löslich in Äther, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Äthylalkohol und Ligroin.

*m*-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäurediäthylester,  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

NaBr

0.563 g Na-Salz,	0.9344 g Ester,	50 ccm Benzol (0.07 Mol.)	nach 9 Stdn.:	7%
2.817 »	»	4.672 »	»	50 » Xylol (0.35 » ) » 20 » 45 »
4.0 »	»	6.7 »	»	25 » » (1 » ) » 4 » 62 »

Das Öl hatte 6.7% Brom und gab bei der Verseifung kein Resultat.

4.0 g Na-Salz, 6.7 g Ester, 12 ccm Xylol (2-n.) nach 20 Stdn. 71% NaBr.

Das Rohöl ließ sich durch Destillation im Vakuum in zwei Hauptanteile zerlegen: Sdp. 125—128° bei 29 mm (Bromester) und Sdp. 216—218° bei 18 mm hellgelbes dickes Öl mit Spuren Brom, das nach der Analyse den Verkettungskörper darstellt. Dasselbe wurde auch erhalten, und zwar bromfrei. Sdp. 218° bei 25 mm, als wie bei der vorigen Verbindung Kaliumnitrophenolat in Toluollösung umgesetzt wurde.

0.2137 g Sbst.: 0.4325 g CO<sub>2</sub>, 0.1109 g H<sub>2</sub>O. — 0.20 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 770 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 55.39, H 5.35, N 4.31  
Gef. » 55.20, » 5.94, » 4.62.

*p*-Nitrophenoxy-malonsäuredimethylester,  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.CH(CO.O.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

a) 40 g Chlormalonsäuredimethylester (Sdp. 200—205°) und 30 g Natrium-*p*-nitrophenolat wurden im Ölbad ungefähr eine Stunde auf 150—170° erhitzt, bis die rote Farbe verschwunden war. Die Masse wurde mit Benzol ausgekocht, das Benzol aus dem Filtrat abdestilliert und der krystallinische Rückstand aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 80% der Theorie. Die letzte Mutterlauge gab Öle (überschüssiger Chlormalonester).

b) 18.4 g Brommalonsäuredimethylester (Sdp. 135—140° bei 25 mm; Brom 36.0 statt 37.9%), 14 g Natriumsalz und 100 ccm Xylol waren nach 2½-stündigem Kochen nicht mehr rot. Das abfiltrierte Bromnatrium, nach Volhard titriert, ergab: 98% Umsetzung. Die wie oben isolierten Krystalle wogen 20.2 g (ber. 23 g).

Dicke, hellgelbe, anscheinend monokline Prismen (Prisma, Pinakoid, Basis) oder weiße, gelbstichige Nadelchen. Schwer löslich in Äther, Ligroin; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig. Wäßriges Alkali färbt den Körper gelb; in Methylalkohol erzeugt Natriummethylat eine gelbe Färbung der Lösung. Phenolphthalein zeigt in ihr kein freies Alkali an. Setzt man mehr Natriummethylatlösung zu, so erscheint die rubinrote Mischfarbe, die auch erhalten werden kann, wenn man eine violette Lösung von Phenolphthalein in Natriummethylatlösung mit der methylalkoholischen Lösung des Esters versetzt; schließlich bei genügendem Zusatz von Ester verschwindet das Rot — das reine Gelb tritt auf. Schmp. 101°, Sdp. 221—222° bei 15 mm unter geringer Zersetzung.

0.1812 g Sbst.: 0.3238 g CO<sub>2</sub>, 0.0694 g H<sub>2</sub>O. — 0.1641 g Sbst.: 0.2955 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O. — 0.1686 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1849 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 756 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 49.07, H 4.19, N 5.20.  
Gef. » 48.70, 49.11, » 4.28, 4.13, » 5.40, 5.58.

Natrium-*p*-nitrophenoxy-malonsäuredimethylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CNa}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$  oder  $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$  [?].  
 ( )

13.45 g obigen Esters wurden in 200 ccm Xylol gelöst, 1.15 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol. Beim Zusammen gießen tritt Rotfärbung ein, ein rotes Öl sinkt nieder. Im Vakuum wurde der Methylalkohol (Bad 60°) abgetrieben, wobei die Masse sich aufblähte. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, der Rückstand gepulvert und mit Äther extrahiert. Es blieb ein braungelbes, anscheinend amorphes Pulver, das beim Erhitzen verpufft, beim Liegen citronengelb wird und mit gelber bis gelbroter Farbe (s. o.) in Methyl- und Äthylalkohol löslich ist. Verdünnte Salzsäure liefert den Ausgangsester vom Schmp. 101°. Auch aus der dunkelorange roten Lösung von Natriummethylat und der holzgeistigen Lösung des Esters wird dieser durch Mineralsäuren regeneriert.

0.8969 g Sbst.: 0.2078 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.7486 g Sbst.: 0.1740 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{NNa}$ . Ber. Na 7.90. Gef. Na 7.52, 7.55.

Die Darstellung der Natriumverbindung mittels Natriumstaub in Xylol gelang nicht.

*p*-Nitrophenoxy-brom-malonsäuredimethylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CBr}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ .

6 g Ester wurden, während allmählich 1.3 ccm Brom durchstrichen, langsam auf 170° erhitzt, nach dem Erkalten in Chloroform gelöst, mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser geschüttelt, das Chloroform wurde geschieden, mit Natriumsulfat getrocknet, abdestilliert und der Rückstand mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt betrug etwa 50%, daneben unvollständig bromierte Krystallfraktionen und verharzende Mutterlaugen.

Weißes gelbstichiges Nadelchen bzw. langgestreckte schiefwinklige vierseitige Täfelchen (aus Methylalkohol). Schwer löslich in Ligroin und Äther; löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig. Schmp. 112°.

0.2278 g Sbst.: 7.8 ccm (12°, 761 mm). — 0.2190 g Sbst.: 7.7 ccm N (25°, 752 mm). — 0.5959 g Sbst.: 17.40 ccm  $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$ . — 0.5961 g Sbst.: 17.10 ccm  $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{NBr}$ . Ber. N 4.02, Br 23.0  
 Gef. » 4.12, 4.05, » 23.36, 22.95.

*p*-Nitrophenoxy-malonsäure,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{OH})_2$ .

Der Dimethylester geht nach kurzem Erwärmen mit konzentrierter wäßriger Kalilösung in Lösung. Die nach dem Erkalten durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther gewonnene Rohsäure (7.5 g statt

8 aus 10 g Ester) wurde aus Äther umkrystallisiert. Die unreine Säure geht aber beim Stehen allmählich in die entsprechende Essigsäure (s. u.) über.

Weiß, sternförmig gruppierte Nadelchen. Schwer löslich in Ligroin, Benzol, Chloroform; löslich in Eisessig, Methyl-, Äthylalkohol, Wasser; leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig. In kaltem Wasser löslich, in heißem leicht löslich ohne Kohlensäureentwicklung. Sintert bei 160°, spaltet bei 168—170° Kohlensäure ab, schmilzt (als Nitrophenoxyessigsäure) bei 179—183° (s. u.).

0.1716 g Sbst.: 0.2817 g CO<sub>2</sub>, 0.0459 g H<sub>2</sub>O. — 0.1398 g Sbst.: 0.2316 g CO<sub>2</sub>, 0.0397 g H<sub>2</sub>O. — 0.3513 g Sbst.: 19.0 ccm N (17°, 756 mm). — 0.2060 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 756 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 44.81, H 2.91, N 5.81.

Gef. » 44.77, 45.13, » 2.99, 3.17, » 6.37, 6.24.

Die durch Kohlensäureabspaltung gewonnene *p*-Nitrophenoxy-essigsäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 183—184° und ist identisch mit der von P. Fritzsche<sup>1)</sup> aus Chloressigsäure, von C. Kym<sup>2)</sup> aus *p*-Nitrophenoxy-essigsäureäthylester dargestellten Verbindung.

0.1824 g Sbst.: 0.3254 g CO<sub>2</sub>, 0.0589 g H<sub>2</sub>O. — 0.1312 g Sbst.: 0.2343 g CO<sub>2</sub>, 0.0423 g H<sub>2</sub>O. — 0.1750 g Sbst.: 11.0 ccm N (22°, 747 mm). — 0.1521 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 747 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 48.73, H 3.55, N 7.11.

Gef. » 48.64, 48.70, » 3.70, 3.61, » 7.19, 7.21.

Der *p*-Nitrophenoxy-essigsäureäthylester (Schmp. 75—76°) siedet unzersetzt bei 203—206° bei 15 mm. Er ließ sich bei 150° nicht bromieren, sondern wurde regeneriert.

Beim Versuch, den *p*-Nitrophenoxy-brom-essigsäuremethylester, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.CHBr.CO.O.CH<sub>3</sub>, aus der Säure mittels rotem Phosphor und Brom und Zersetzung des gebromten Säurebromids durch Methylalkohol darzustellen, wurden schön ausgebildete hellgelbe, halogenhaltige, glänzende, monokline Prismen, an denen Doma, Pinakoid und Basis zu sehen war, vom Schmp. 89—90° (aus Methylalkohol) erhalten. Da der Körper an alkoholisches Alkali auch beim Kochen kein Brom abgab, muß es in den Kern eingetreten sein. — Die Bildung des obigen *p*-Nitrophenoxy-malonsäuredimethylesters und die des gleich zu beschreibenden *p*-Nitrophenoxy-malonsäurediäthylesters ergab ganz übereinstimmende Umsetzungsprozente:

Nach 9-stündigem Kochen waren in 0.07-molarer Benzollösung 23° Methyl- und 21° Äthylester umgesetzt. In 0.35-molarer Xylollösung er-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. **20**, 290 [1879].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. **55**, 114 [1897].

gaben nach 20-stündigem Kochen beide Ester die Werte von 93 bzw. 94 %, Umsetzung.

*p*-Nitrophenoxy-malonsäurediäthylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

a) 9.5 g Chlormalonsäurediäthylester, 8 g Natrium-*p*-nitrophenolat waren nach etwa 3-stündigem Erhitzen auf 170—180° farblos. Aufarbeitung wie beim Methylester (s. o.). Umsetzung 97 %.

b) 18.4 g Brommalonsäurediäthylester, 12 g Natriumsalz, 100 ccm Xylol waren nach dreieinhalbstündigem Kochen farblos. Umsetzung 97 %. Ausbeute 21 g Krystalle (ber. 23 g).

Weiß, glänzende Nadelchen (aus Holzgeist). Schwer löslich in Ligroin, Äther; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig.

Schmp. 86°; Sdp. 241—242° bei 15 mm unter geringer Zersetzung.

0.1246 g Sbst.: 0.2398 g  $\text{CO}_2$ , 0.0567 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1816 g Sbst.: 0.3477 g  $\text{CO}_2$ , 0.0873 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1363 g Sbst.: 5.7 ccm N (17°, 753 mm). — 0.2660 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$ . Ber. C 52.52, H 5.05, N 4.71.

Gef. » 52.46, 52.38, » 5.09, 5.21, » 4.89, 4.75.

Natriumderivat, Darstellung wie beim Methylester. Hier war die Ausscheidung gleich pulvrig. Braungelbes, anscheinend krystallinisches Pulver, verpufft beim Erhitzen und wird beim Liegen heller. Säuren liefern sofort, Wasser langsam den Ausgangsester. Die Alkohole lösen mit roter Farbe.

1.4545 g Sbst.: 0.3355 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.7200 g Sbst.: 0.1546 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{NNa}$ . Ber. Na 7.21. Gef. Na 7.48, 6.96.

*p*-Nitrophenoxy-brom-malonsäurediäthylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Darstellung und Aufarbeitung wie bei dem Dimethylester (s. o.). Ausbeute an analysenreiner Substanz etwa 50 %.

Weiß, Nadelchen, die meist büschelförmig gekreuzt gruppiert sind, oder langgestreckte schiefwinklige vierseitige verwachsene Tafeln. Schwer löslich in Ligroin, Äther; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig. Schmp. 95°.

0.1800 g Sbst.: 5.9 ccm N (19°, 760 mm). — 0.2480 g Sbst.: 8.5 ccm N (25°, 752 mm). — 0.5590 g Sbst.: 18.64 ccm  $\frac{1}{10}\text{-AgNO}_3$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{NBr}$ . Ber. N 3.72, Br 21.27.

Gef. » 3.83, 3.89, » 21.19.

*p*-Nitrophenoxy-methyl-malonsäuredimethylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot (\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ .

0.563 g Natriumsalz, 0.7874 g Brommethylmalonsäuredimethylester, 50 ccm Benzol (0.07 Mol.) nach neunstündigem Kochen: 1 % NaBr.

2.817 g Na-Salz, 3.937 g Ester, 50 g Xylol (0.35 Mol.) nach 20 Stdn.: 83 °.  
 8.05 » » 11.8 » » 25 » » (2 » ) » 30 » 94 »

Das Xylolfiltrat lieferte Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als verfilzte, farblose Nadelchen erschienen, Schmp. 174°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig; schwer in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther und Ligroin.

0.1650 g Sbst.: 0.3068 g  $\text{CO}_2$ , 0.0692 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1522 g Sbst.: 0.2825 g  $\text{CO}_2$ , 0.0495 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1911 g Sbst.: 8.5 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1720 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 756 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}$ . Ber. C 50.82, H 4.59, N 4.94.

Gef. » 50.71, 50.61, » 4.69, 4.58, » 5.13, 5.08.

*p*-Nitrophenoxy-methyl-malonsäurediäthylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

0.563 g Na-Salz, 0.8855 g Ester, 50 ccm Benzol (0.07 Mol.) n. 9 Stdn. 1 % NaBr  
 2.817 » » 4.4275 » » 50 » Xylol (0.35 » ) » 20 » 54 » »  
 8.0 » » 12.6 » » 25 » » (2 » ) » 20 » 96 » »  
 1.61 » » 2.53 » » 5 » » (2 » ) » 5 1/2 » 91 » »

Der letztere Ansatz gab auch schon nach 8 Stunden 95 % Bromnatrium. Der durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigte Ester stellt verfilzte Nadelchen dar, Schmp. 141—142°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig; schwer in Methyl-, Äthylalkohol, Äther und Ligroin.

0.1520 g Sbst.: 0.3005 g  $\text{CO}_2$ , 0.0736 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1500 g Sbst.: 5.3 ccm N (22°, 758 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}$ . Ber. C 54.01, H 5.47, N 4.50.

Gef. » 53.80, » 5.42, » 4.58.

*p*-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäuredimethylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ .

0.563 g Na-Salz, 0.8365 g Ester, 50 ccm Benzol (0.07 Mol.) n. 9 Stdn. 1 % NaBr  
 2.817 » » 4.1825 » » 50 » » (0.35 » ) » 20 » 6 » »  
 16.1 » » 22.1 » » 50 » » (2 » ) » 40 » 73 » »  
 8.05 » » 11.95 » » 12.5 » » (4 » ) » 40 » 82 » »

Aus dem vorletzten Ansatz resultierte ein Öl, das bei der Rektifikation hauptsächlich zwischen 227—229° (b = 28 mm) destillierte. Der letzte Ansatz aber lieferte direkt den krystallinischen Körper. Weiße Nadelchen (aus Methylalkohol), Schmp. 173—174°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Ligroin, Eisessig.



0.1643 g Sbst.: 0.3161 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O. — 0.2265 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 733 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 52.52, H 5.05, N 4.71.

Gef. » 52.49, » 5.12, » 4.90.

*p*-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäurediäthylester,  
NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.O.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO.O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

0.563 g Na-Salz, 0.9344 g Ester, 50 ccm Benzol (0.07 Mol.) n. 9 Stdn. 1% NaBr  
2.817 » » 4.672 » » 50 » » (0.35 » ) » 20 » 6 » »  
16.1 » » 26.0 » » 50 » » (2 » ) » 40 » 76 » »  
8.05 » » 13.35 » » 12.5 » » (4 » ) » 40 » 89 » »

Der Xylolrückstand des letzten Ansatzes ergab Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol als farblose Nadelchen vom Schmp. 142° erschienen.

0.1610 g Sbst.: 0.3280 g CO<sub>2</sub>, 0.0855 g H<sub>2</sub>O. — 0.1748 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 55.39, H 5.85, N 4.31.

Gef. » 55.20, » 5.94, » 4.21.

Mit bestem Dank muß ich der wertvollen Mitarbeit der HHrn. Dr. Oechslen und Leekney zum Schluß gedenken.

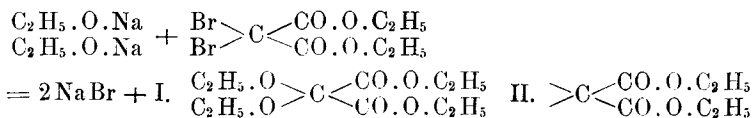
#### 440. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

##### LXXI. Bis-nitrophenoxy-malonsäureester, Bis-nitrophenoxy-acetylentetracarbonsäureester und unerwartete Isomeriefälle bei ersteren.

[Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

In der XIII. Abhandlung meiner Studien über Verkettungen<sup>1)</sup> war gezeigt worden, daß Dibrommalonsäurediäthylester mit 2 Mol. Natriumäthylat überwiegend anormal reagiert hatte. Das normale Verkettungsprodukt, der Diäthoxymalonsäurediäthylester (I):



war nur in geringer Menge gewonnen worden; die Menge des Bromnatriums betrug nur 83 %. Das Schicksal des Restes II war wegen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 487 [1897]; vergl. S. Curtiss, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 695 [1897].