

Kobalt neben grossen Mengen Nickel keine scharfen Resultate, da dann etwas Nickeldoppelnitrit mit auskrystallisiert. Die Fällung mit Nitrosonaphthol hat den Nachtheil des schwer veraschbaren, sehr voluminösen Niederschlages und der Nothwendigkeit, das Nickel aus der Differenz zu bestimmen.

Alle diese Schwierigkeiten umgeht die vorliegende Methode. Der Zeitaufwand nach dem Einfüllen der Salzlösung in den Schüttelapparat bis zum Beginn der Elektrolyse der getrennten Metalle beläuft sich selbst bei doppeltem Ausschütteln des Kobalts auf höchstens $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn.

Es bedarf wohl kaum des Hinweises, dass dort, wo Elektrolysievorrichtungen fehlen, die getrennte Nickelnitrat- und Kobalt-Auflösung mit Bromwasser und Alkali gefällt und die Superoxyde durch Glühen im Wasserstoffstrome in Metall übergeführt werden können.

Berlin N., 21. Juni 1901. Wissenschaftl.-Chem Laboratorium.

**317. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
LVII. Phenoxyfettsäure-nitroanilide.**

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

(Eingegangen am 20. Juni 1901.)

α-Phenoxypropionyl-o-nitroanilid,
 $C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

1.350 g Natriumphenolat und 3.2007 g Brompropionyl-o-nitroanilid reagirten nach etwa 10-stündigem Kochen mit 50 ccm Toluol neutral und ergaben 82 pCt. Umsetzung, während beim 12-stündigem Kochen von 9.581 g Phenolat und 22.435 g Anilid in Xylool 92 pCt. Umsetzung erzielt wurden. Nachdem das vom Bromnatrium abfiltrirte Xylool abgedunstet war, hinterblieb ein braungelbes Oel, das beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch erstarre. Durch kalten Alkohol wurden auf der Thonplatte die dunkel gefärbten, ölichen Beimengungen entfernt und die hinterbleibenden hellgelben Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, sowie aus Ligroin gereinigt.

Im ersten Falle gewannen wir dicke, kurze Prismen von bräunlich-gelber Farbe, im Letzteren hellgelbe, büschelförmige Nadeln oder mikroskopische rhombische Tafeln. Schmp. 88°. Der Körper war in Ligroin, Benzol, Toluol, Xylool leicht, in Aether, Alkohol, Aceton,

Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich. Im Vacuum destillirt er ohne Zersetzung. Sdp. 248° bei 28 mm Druck.

0.1222 g Sbst.: 10.8 ccm N (27°, 766 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.84.

α -Phenoxybutyryl-*o*-nitroanilid,
 $C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

In 50 ccm Toluol waren 1.299 g Natriumphenolat und 3.2 g α -Brombutyrylnitroanilid nach 8—9-stündigem Kochen neutral geworden und ergaben 88.1 pCt. Umsetzung, während die Umsetzung von 5.2 g Phenolat und 12.823 g Anilid in Xylol 90 pCt. Umsetzung zeigte.

Nach dem Filtriren und Vertreiben des Lösungsmittels hinterblieben dunkelgelbe Oele, deren Stickstoffgehalt höher war als der berechnete (10.10, 10.16, 10.26, gegen 9.33 pCt.). Sie enthielten etwas Brom und zersetzen sich bei der Destillation im Vacuum. Um zu einem bromfreien Product zu gelangen, kochte man 7.685 g Phenolat mit 18.15 g Brombutyrylnitroanilid in 100 ccm Xylol. Nachdem nach 15 Stunden neutrale Reaction erzielt war, wurde 1 g Phenolat zugefügt und noch 4 Stunden gekocht. Die Reaction blieb alkalisch. Die Umsetzung betrug 97 pCt., der bromfreie Xylolrückstand 14.3 g statt 19.2 g. Ein Theil wurde im Vacuum destillirt, wobei fast nichts überging, trotzdem die Badtemperatur 300° (b = 34 mm) betrug. Bei Erhitzen über freier Flamme bildete sich ein dickes, nicht flüchtiges Harz. Die Analysen des lediglich im Vacuum bei 110° vom Xylol befreiten Oeles kommen den berechneten Werthen auf ungefähr 1 pCt. nahe.

0.2363 g Sbst.: 0.5654 g CO₂, 0.1193 g H₂O. — 0.1756 g Sbst.: 0.4203 g CO₂, 0.0895 g H₂O. — 0.1763 g Sbst.: 16.0 ccm N (27°, 766 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33.
 Gef. * 65.27, 65.29, * 5.65, 5.70, * 10.10.

α -Phenoxyisobutyryl-*o*-nitroanilid,
 $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

Hr. stud. K. Krause, der einen Theil der Versuche mit den *o*-Nitroanilinderivaten ausführte, fand, dass der Einfluss des Lösungsmittels sich beim α -Bromisobutyrylnitroanilid folgendermaassen äussert:

Gekocht in	Benzol	Toluol	Xylol
Natrium-Phenolat	1.1410 g	1.084 g	1.018 g
Anilid	2.7183 *	2.688 *	2.525 *
nach	23 Stunden	18 Stunden	10 Stunden
	nicht neutral		neutral
Procent der Umsetzung	76	83	94

Ein Controllversuch in Toluol mit 1.29 g Phenolat hatte nach $9\frac{1}{2}$ Stunden 85.9 pCt. Umsetzung ergeben. Das Prüfen auf neutrale Reaction ist besonders bei den Nitroanilinderivaten unsicher, da leicht Natriumphenolatspuren, von kleinen Harz- und Krusten-Bildungen eingeschlossen, bei der Probeentnahme entgehen können. Die Aufarbeitung der Xylöllösung, die bei der Umsetzung von 9.514 g Natriumphenolat mit 23.461 g Anilid erhalten worden war, lieferte einen krystallinischen Körper, der durch Umkristallisiren aus Ligroin gereinigt wurde. Es resultirten citronengelbe, seidenglänzende, fächerförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 71° , die sich zu Lösungsmitteln wie das oben beschriebene Propionylderivat verhielten, aber in Ligroin etwas weniger löslich waren. Sdp. $236-237^{\circ}$ bei 17 mm Druck (ohne Zersetzung).

0.1232 g Sbst.: 10.8 ccm N (290 , 758 mm). — 0.2005 g Sbst.: 16.7 ccm N (230 , 770 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.55. 9.50.

Um nachzuweisen, dass bei der Substitution des Broms durch den Phenoxyrest kein Platzwechsel eingetreten, d. h. der oben beschriebene Körper die α -Verbindung war, versuchte man die Darstellung aus *o*-Nitroanilin (11.88 g) und dem in der LV. Abhandlung beschriebenen α -Phenoxyisobutyrylchlorid (8.613 g). Beide Ingredientien waren in Benzol gelöst. Beim Zusammengiessen war keine Wärmeentwicklung bemerkbar.

Nach kurzer Zeit trat Trübung ein, und es schied sich ein feiner Niederschlag aus (5.95 g), Schmp. 154° . Aus der Benzollösung hatten sich nach zweitätigem Stehen noch 0.48 g desselben Körpers ausgeschieden, im Ganzen also 6.43 g oder 85 pCt. des berechneten (7.68 g) *o*-Nitroanilinchlorhydrats (Schmelzpunkt unter Zersetzung früher zu $152-153^{\circ}$ beobachtet¹⁾.

Der nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbliebene Krystallkuchen wog 11.21 g, nach dem Abpressen auf Thon aber nur 8.75 g. Die Krystalle schmolzen anfangs von $55-59^{\circ}$, durch öfteres Umkristallisiren aus 96-prozentigem Alkohol ging der Schmelzpunkt auf $70.5-71.5^{\circ}$ hinauf.

Der Körper erwies sich mit dem oben beschriebenen α -Phenoxyisobutyryl-*o*-nitroanilid als identisch.

0.1499 g Sbst.: 11.9 ccm N (16° , 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.35.

Es interessirte mich nun zu erfahren, ob neben diesem α -Phenoxyderivat bei der Verkettung noch ein β -Isomeres (I), resp. als Spaltungsprodukte Phenol und Methacrylsäure-nitroanilid (II) auftreten:

I. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

II. $C_6H_5 \cdot OH + CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1764 [1897].

Daher wurden 11.31 g Natriumphenolat und 28 g Bromisobutyrylnitroanilid mit 50 ccm Xylo 4 Stunden gekocht. Das Reactionsproduct war ziegelroth, die Reaction neutral. Die Masse wurde mit Natronlauge (3.6 g Natriumhydroxyd enthaltend) ausgeschüttelt, die wässrige Schicht mit Salpetersäure angesäuert und ausgeäthert.

Der Aether hinterliess 1.9 g vom Sdp. 170—185°. Da aber dieses für Phenol zu haltende Destillat nicht wie sonst erstarrte, und in Folge der Anwesenheit von Zersetzungspredicthen die Phenol-reaction mit Eisenchlorid undeutlich war, wurde Phenol aus diesem Destillat durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben und dann identificirt.

Die Menge war sehr gering, und folglich konnte auch nur sehr wenig Methacrylsäurenitroanilid entstanden sein. Die salpetersaure Lösung ergab bei der Titration nach Volhard 9.373 g Bromnatrium (ber. 10.04 g), also eine Umsetzung von 93.4 pCt.

Die theilweise abgedunstete Xylolschicht lieferte bei der fractio-nirten Krystallisation I. 13.47 g (Schmp. 68—70°); II. 1.95 g (Schmp. 67—69°); III. 1.10 g (Schmp. 68°). Aus diesen Fractionen wurde durch Umkristallisiren aus Ligroin das schon beschriebene α -Phenoxyisobutyrylnitroanilid vom Schmp. 70—71° bromfrei erhalten. Die Mutterlauge dieser Krystalle blieb auch nach dem völligen Abdestilliren des Lösungsmittels trotz längerem Stehen im Eiskeller ölig. Ihre Menge betrug 7.95 g. Dieses dunkelbraune Oel enthielt noch etwas Brom (0.91 bezw. 0.85 pCt.) und gab bei der Elementaranalyse Werthe, die eher auf Metacrylsäure-o-nitroanilid (I) als β -Phenoxyisobuttersäurenitroanilid (II) deuten.

0.2020 g Sbst.: 0.4313 g CO_2 , 0.0930 g H_2O . — 0.2053 g Sbst.: 19.3 ccm N (24°, 764 mm). — 0.2393 g Sbst.: 22.3 ccm N (25°, 758 mm).

(I) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.59.
 (II) $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. » » 64.00, » 5.33, » 9.33.
 Gef. » 58.54, » 5.15, » 10.56, 10.58.

α -Phenoxyisovaleryl-o-nitroanilid,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}.\text{CH}(\text{i-C}_3\text{H}_7).\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$.

1.480 g Natriumphenolat hatten mit 3.840 g α -Bromisovalerylnitroanilid nach 20-stündigem Kochen in Toluol 84 pCt. Umsetzung ergeben, während 5.008 g Phenolat und 12.996 g Anilid in Xylo nach 21 Stunden 89 pCt., dagegen bei Verwendung eines kleinen Phenolüberschusses nach 21 Stunden 96 pCt. Bromnatrium lieferten. Im letzteren Falle war das nach dem Abdestilliren des Xylos im Vacuum (Oelbad: 110°) hinterbleibende bräunliche Oel bromfrei. Die Analyse des Oels ergab Werthe, die auf die Anwesenheit einer kleinen, hartnäckig zurückgehaltenen Menge Xylos deuten. Bei dem Versuch, das Oel im Vacuum zu destilliren, ging in der

That noch etwas Xylel über, dann aber trat sofort Zersetzung unter Schäumen ein.

0.2284 g Sbst.: 0.5631 g CO₂, 0.1314 g H₂O. — 0.1989 g Sbst.: 0.4921 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.1418 g Sbst.: 11.6 ccm N (24°, 763 mm). — 0.2043 g Sbst.: 16.6 ccm N (25°, 764 mm).

C₁₇H₁₈O₄N₂. Ber. C 64.96, H 5.73, N 8.94.

Gef. • 67.25, 67.49, » 6.43, 6.52, » 9.21, 9.11.

Die Darstellung des α -Phenoxyisovalerylchlorids erreichte Hr. stud. F. Mitt, in dem er 41.8 g Säure¹⁾ und 44.8 g Phosphor-pentachlorid mischte und, nachdem die Reaction vorüber war, noch kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Durch Destillation im Vacuum wurde das Oxychlorid (Sdp. 30—34° bei 10 mm Druck) abgetrennt und das Chlorid (38.6 g, ber. 45.8 g) vom Sdp. 154° bei 32 mm Druck isolirt.

0.4993 g Sbst., mit Kali zersetzt, in 100 ccm H₂O gelöst; 20 ccm davon brauchten 4.71 g n/10-AgNO₃.

C₁₈H₁₉O₃Cl. Ber. Cl 16.70. Gef. Cl 16.78.

Als 24 ccm Benzollösung dieses Chlorids (7.8 g) mit einer Benzol-lösung von 10.13 g o-Nitroanilin (2 Mol.) vermischt wurden, trat keine Erwärmung und keine Fällung ein. Erst am anderen Tage konnten 2.64 g Nitroanilinchlorhydrat (Schmp. 152—153°)²⁾ abgesogen werden, nach abermals 24 Stunden 0.96 g (Schmp. 155°), nach dem Abdestilliren der grössten Menge Benzol noch 0.12 g (Schmp. 151—152°), in Summa also 3.8 g (ber. 6.41 g), mithin nur 59.3 pCt. Umsetzung. Mit den Benzoldämpfen ging im Vacuum Säurechlorid über. Der Benzolrückstand erstarrte sehr langsam und nur theilweise. Die Isolirung der Krystalle war schwierig wegen des Anhaftens von Schmieren. Auf Thon gestrichen und mit Ligroin gewaschen, sinterten sie bei 32° und schmolzen undeutlich bei etwa 40°. Nach der Stickstoffbestimmung (gef. 11.41, ber. 8.94 pCt.) musste man an die Beimengung von o-Nitroanilin (Schmp. 71°) denken. Zur Entfernung der Base wurde daher das Präparat in Aether gelöst und so aus ca. 2 g Substanz durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas etwa 0.4 g Nitroanilinchlorhydrat abgeschieden. Der nach dem Abdunsten des Aethers hinterbliebene ölige Rückstand lieferte beim Stehen auf Eis einige schön ausgebildete, schwach gelb gefärbte, flächenreiche Tafeln, die bei 47° schmolzen. Sie wurden auf Thon mit kaltem Ligroin betupft, so von anhaftendem Oel befreit und sind der Stickstoffbestimmung zu Folge das gesuchte α -Phenoxyisovaleryl-o-nitroanilid.

0.2226 g Sbst.: 18.8 ccm N (25°, 763 mm).

C₁₇H₁₈O₄N₂. Ber. N 8.94. Gef. N 9.41.

¹⁾ Diese Berichte 33, 937 [1900].

²⁾ Diese Berichte 30, 1764 [1897].

Die Derivate des *m*-Nitroanilins hat Hr. stud. A. Watschjanz¹⁾ dargestellt.

α-Phenoxypropionyl-*m*-nitroanilid,
 $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

4.25 Natriumphenolat und 10 g Brompropionylnitroanilid wurden in 100 ccm Toluol 5–6 Stunden gekocht. Umsetzung 90 pCt. Das Toluol wurde abgedampft und der Rückstand in Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit schieden sich körnige Krystalle aus, die mehrfach unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkristallisiert wurden. Farblose, bald kugelig, bald verzweigt angeordnete, kleine Prismen. Schmelzpunkt 118°.

0.1542 g Sbst.: 0.3560 g CO_2 , 0.070 g H_2O .

$C_{15}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 62.93, H 4.89.

Gef. » 62.96, » 5.07.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, in Mineralsäuren, in kaltem Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, besonders in der Hitze. Bei dem Versuch, die Verbindung durch trockne Destillation der Ingredientien im Vacuum darzustellen, trat Zersetzung ein (Unterschied vom Phenoxypropionyl-*p*-toluid).

α-Phenoxybutyryl-*m*-nitroanilid,
 $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

4.19 g Natriumphenolat mit 10 g Brombutyrylnitroanilid, in Toluol 7 Stunden gekocht, ergaben 87 pCt. Umsatz. Das normale Verkettungsproduct wurde wie der vorige Körper isolirt, ähnelte ihm im Verhalten zu Solventien und stellt fettglänzende Krystallblättchen dar vom Schmp. 81°.

0.1532 g Sbst.: 0.3656 g CO_2 , 0.0773 g H_2O .

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.83.

Gef. » 64.08, » 5.61.

α-Phenoxyisobutyryl-*m*-nitroanilid,
 $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Die Umsetzung von 4.19 g Phenolat und 10 g Bromisobutyrylnitroanilid vollzog sich glatt in siedendem Toluol. Nach 6 Stunden betrug sie 95 pCt. Aus der Toluollösung resultirte ein krystallinischer Körper, der nach dem Umkristallisiren aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 119° erschien. Die Löslichkeit war ähnlich der des Isomeren.

0.1064 g Sbst.: 0.2503 g CO_2 , 0.0535 g H_2O . — 0.1088 g Sbst.: 0.2558 g CO_2 , 0.0552 g H_2O .

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.83.

Gef. » 64.15, 64.12, » 5.90, 5.63.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3238 [1897].

Um die α -Structur dieses Körpers nachzuweisen, löste man 6.9 g *m*-Nitroanilin in Benzol und gab dazu eine Benzollösung von α -Phenoxyisobutyrylchlorid (5 g). Die Erwärmung war sehr gering. Es fiel das Nitroanilinchlorhydrat (Schmp. 215°)¹⁾ aus und zwar 4.35 g (Schmp. 204—205°), später 0.5 g (Schmp. 195—198°), in Summa: 4.85 g (ber. 4.93 g). Die Umsetzung war also glatt eingetreten. Der letzten Salzfraction waren schon geringe Mengen Krystalle beigemengt, die zwischen 109—110° schmolzen. Bei weiterem Einengen kamen 1.74 g vom Schmp. 113° und 2—3.5 g vom Schmp. 83—85°. In der Mutterlauge resp. in den Filtern bleiben sonach nur 2.45 g. Die letzten Fractionen wurden öfters aus Alkohol umkristallisiert, wobei schliesslich das oben beschriebene α -Phenoxyisobutyryl-*m*-nitroanilid in farblosen Nadeln vom Schmp. 118° resultierte.

0.1914 g Sbst.: 15.05 ccm N (14°, 771 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.33.

α -Phenoxyisovaleryl-*m*-nitroanilid,
 $C_8H_5.O.CH(i-C_3H_7).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

2.05 g Natriumphenolat und 5 g Bromisovalerylnitroanilid gaben, in 60 g Toluol gekocht, nach 5 Stunden neutrale Reaction und 84 pCt. Umsetzung. Beim Abdampfen des Toluolfiltrates schieden sich keine Krystalle ab. Das gelbe, dicke Oel enthielt noch etwas Brom, gab aber bei der Verbrennung Zahlen, die auf obige Formel stimmten:

0.1692 g Sbst.: 0.4004 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

$C_{17}H_{18}O_4N_2$. Ber. C 64.96, H 5.73.

Gef. » 64.55, » 5.81.

Beim Versuch, den Körper im Vacuum zu destilliren, trat Zersetzung ein, indem unter lebhafter Gasentwickelung sich ein undestillirbarer, zäher Rückstand ergab. Da wiederholt die Erfahrung gemacht worden war, dass eine Beimengung der bromhaltigen Ausgangsmaterialien die Rectification der Verkettungsproducte durch Destillation im Vacuum unmöglich mache, indem dann meist Zersetzung der ganzen Masse eintrat, wurde noch folgender Versuch ausgeführt: Nachdem 7.7 g Natriumphenolat und 20 g Bromisovalerylnitroanilid in 100 ccm Xylol neutral gekocht worden waren, wozu ca. 4½ Stunden erforderlich waren, wurde der Masse eine Spatelspitze voll Natriumphenolat zugesetzt und noch eine Stunde gekocht. Die Reaction blieb dann alkalisch. Es wurden 6.85 g Bromnatrium abfiltrirt, die sich nach der Filtration auf 6.4375 g reducierten. Da 6.83 berechnet sind, betrug die Umsetzung hier 94.25 pCt. Aus der Xyloolösung wurde durch Ausschütteln mit Natronlauge keine be-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2766 [1897].

deutendere Menge Phenol gewonnen (1.4 g Krystalle) vom Sdp. 170—185°. Als das Xylol im Vacuum abdestillirt worden war, bis das Thermometer im Dampf 115° zeigte, betrug das restirende Oel, das nun ganz bromfrei war, 18.7 g (ber. 20.9 g). Beim Versuch, dieses Oel im Vacuum zu rectificiren, trat aber wieder Zersetzung ein, die in folgenden Zahlen ihren Ausdruck findet:

— 100° 0.9 g, — 200° 1.15 g, — 230° 3.7 g.

Undestillirbarer Rest: 10.6 g, Verlust: 2.4 g.

Auch bei der Darstellung des Phenoxyvaleryl-*m*-nitroanilids aus der Base, 28.87 g, in siedendem Benzol gelöst, und dem Phenoxyvalerylchlorid, 22.25 g, waren Umständlichkeiten bei der Reinigung zu überwinden. Als die heißen Benzollösungen zusammengegossen wurden, trat sofort die Reaction ein, wobei sich das Nitroanilinchlorhydrat als voluminöser gelber Niederschlag ausschied. Nachdem noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht worden war, wurde der Niederschlag kalt abfiltrirt. Am folgenden Tage hatte sich noch etwas Chlorhydrat abgesetzt, das gleichfalls durch Filtration entfernt wurde. Nach dem Abdunsten des Benzols hinterblieb ein chlorhaltiges Oel, das nach 3-wöchentlichem Stehen im Eisschrank fest wurde. Der Körper schmolz bei 58°, löste sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, kam aber aus allen diesen Lösungen stets als Oel heraus. Als die Benzollösung mit Ligroin gefällt wurde, entstand ein gelbliches Oel, das nach kurzer Zeit fest wurde. Obwohl die Krystalle ziemlich glatt bei 64° schmolzen, waren sie doch nicht einheitlich, sondern bestanden aus einem gelben und einem farblosen Körper. Nach zehnmaligem Lösen in Benzol und fractionirtem Fällen mit Ligroin wurde ein Theil des gelben Körpers rein erhalten; er erwies sich als *m*-Nitroanilin, Schmp. 109°. Der farblose Körper aber konnte so nicht rein abgetrennt werden. Dies gelang erst, als das Gemisch in 96-prozentigem Alkohol gelöst und mit Wasser fractionirt gefällt wurde. Der Schmelzpunkt war nach 3-maligem Umlösen constant 77°. Das α -Phenoxyvaleryl-*m*-nitroanilid stellt farblose, lange Tafeln dar, die sich gegenseitig kreuzförmig durchbrechen.

0.1014 g Sbst.: 0.2412 g CO₂, 0.0489 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₄N₂. Ber. C 64.96, H 5.73.
Gef. » 64.89, » 5.38.

Die beschriebene Darstellung hat Hr. stud. F. Mitt ausgearbeitet, die folgenden Derivate des *p*-Nitroanilins sind grösstentheils von Hrn. stud. S. Hirschfeld¹⁾ erhalten worden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3238 [1898].

α -Phenoxypropionyl-*p*-nitroanilid,
 $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

4.25 g Natriumphenolat und 10 g α -Brompropionylnitroanilid reagirten nach 8-stündigem Kochen in 50 ccm Toluol neutral. Umsetzung: 84 pCt. Das Toluolfiltrat schied beim Verdunsten hellgelbe, rundliche Blättchen aus, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus heissem Alkohol in durchsichtige, dicke, hellgelbe Prismen vom Schmp. 141—142 übergingen.

0.1252 g Sbst.: 11.3 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 9.78. Gef. N 10.28.

Der Körper ist nicht löslich in kaltem Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, Mineralsäuren; löslich in heissem Wasser, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Ligroin, leicht löslich in kaltem Aceton und Eisessig, sowie in heissem Schwefelkohlenstoff; sehr leicht löslich in Alkohol, ferner in heissem Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig.

α -Phenoxybutyryl-*p*-nitroanilid,
 $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

4 g Natriumphenolat und 10 g Brombutyryl-*p*-nitroanilid wurden mit 50 ccm Toluol 8 Stunden gekocht. Die Reaction erschien neutral, die Umsetzung betrug nur 78 pCt. Die Toluollösung hinterliess ein dickes, bromhaltiges Oel, das beim Stehen harzartig wurde. Durch Lösen in verdünntem Alkohol, Fällen mit Wasser und darauffolgende Kristallisation aus Ligroin wurden gelbliche, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 108° erhalten, die in Wasser und Mineralsäuren unlöslich, in den organischen Solventien löslich waren. Um zu einem bromfreien Endproduct zu gelangen, kochte man 8.7 g Phenolat mit 21.5 g Brombutyrylnitroanilid in 100 ccm Toluol 9 Stunden neutral, fügte sodann 0.5 g Phenolat zu und kochte noch eine Stunde. Die Reaction war alsdann alkalisch; die Umsetzung betrug 96.19 pCt. Nach Ausschüttelung des Phenols und Abdestilliren des Xylools hinterblieben 21.4 g Oel (ber. 22.58 g). Dasselbe erstarrte zu Warzen, die, aus Alkohol krystallisiert, sich als bromfrei erwiesen.

0.2265 g Sbst.: 0.5323 g CO_2 , 0.1135 g H_2O . — 0.2232 g Sbst.: 18.0 g ccm N (24°, 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33.
 Gef. » 64.10, » 5.69, » 9.10.

α -Phenoxyisobutyryl-*p*-nitroanilid,
 $C_6H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

4.0 g Natriumphenolat und 10 g Bromisobutyrylnitroanilid reagirten nach 6-stündigem Kochen in Toluol neutral. Umsetzung 79 pCt. Aus dem Toluolfiltrat kamen schwer lösliche, hellgelbe Nadeln heraus,

die nach dem Umkristallisiren aus Alkohol bei 182° schmolzen und sich als das normale Verkettingsproduct erwiesen:

0.1290 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.53.

Um die α -Natur dieses Körpers nachzuweisen, versuchte man zunächst, ihn durch Essigsäureanhydrid zu α -Phenoxyisobuttersäure zu spalten, was jedoch nicht gelang. Dagegen glückte die Synthese der Verbindung aus 6.9 g *p*-Nitroanilin (in sehr viel Benzol gelöst) und 5 g Phenoxyisobutyrylchlorid (gleichfalls in Benzollösung). Beim Zusammengießen trat keine Temperaturänderung ein. Die erste Ausscheidung betrug 2.65 g, die durch fractionirtes Eindampfen erhaltenen weiteren Mengen zeigten folgende Schmelzintervalle:

I. 2.65 g: 198—199°. — II. 3.23 g: 130—135°. — III. 2.40 g: 136—172°. — IV. 0.51 g: 152—170°. — V. 0.7 g: 131°.

Summe: 9.49 g. Berechnet sind 11.9 g, also sind 2.41 g in den Filtern bezw. Gefässen geblieben. Die erste Fraction war Nitroanilinchlorhydrat (Schmp. 203—207°)¹⁾, die folgenden erwiesen sich dann als Gemische von *p*-Nitroanilin (Schmp. 147°) mit dem α -Phenoxyisobutyryl-*p*-nitroanilid, die durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt wurden und schliesslich blossgelbe Nadeln vom constanten Schmp. 183° lieferten, während die Base in den Mutterlaugen blieb.

0.1506 g Sbst.: 12.05 ccm N (15.5°, 774 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.52.

Da sich aus den unten zu erwähnenden Umsetzungszahlen ergeben hatte, dass die Combination von Natriumphenolat mit α -Bromisobutyryl-*p*-nitroanilid einen auffallend hohen Werth lieferte, wurde versucht festzustellen, ob neben dem basischen Hauptproduct der Umsetzung, der α -Phenoxyverbindung, nicht etwa noch ein β -Isomeres (I) auftritt bezw. ob vielleicht der Spaltungsprocess statt hat, der zu Phenol und Methacrylsäure-*p*-nitroanilid (II) führen müsste:

I. $C_6H_5.O.CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$

II. $C_6H_5.OH + CH_2:C(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

2.26 g Phenolat und 5.6 g Bromisobutyrylnitroanilid, mit 50 ccm Xylool, gekocht reagirten nach 3 Stunden neutral. Als das Reactionsproduct mit Natronlauge geschüttelt wurde, schieden sich 2.05 g Verkettingsproduct krystallinisch aus (Schmp. 176°). Die mit Salpetersäure angesäuerte Natronschicht gab an Aether ein rothes, nach Phenol riechendes Oel ab, aus dem durch Wasserdampf ein wenig Phenol abgetrieben werden konnte. Die Brombestimmung in der salpetersauren Lösung ergab 76 pCt. Umsatz. Die Xylolschicht lieferte beim Verdunsten: I. 2.05 g (Schmp. 176°); II. 0.3 g (Schmp. 176—179°); III. 0.18 g (Schmp. 176°). Diese Fractionen waren bromhaltig und

¹⁾ Diese Berichte 30, 2767 [1897].

ergaben das obige α -Phenoxyderivat (Schmp. 182°). Nun wurde das Xylol im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieben 2.8 g, die beim Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol noch 0.35 g des vorigen Körpers, Schmp. 175°, ergaben, während 0.4 g von 108 — 110° und der Rest undeutlich gegen 100° schmolz. Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol engte das Schmelzintervall auf 102—103° ein. Dieses Product musste ein neuer Körper sein. Obiger Versuch hatte mithin von dem berechneten 5.86 g Verkettungsproduct 2.88 g, also etwa 50 pCt. an α -Phenoxyproduct ergeben. Da die quantitative Isolirung des in den Mutterlaugen zu suchenden β -Isomeren durch die Anwesenheit von kleinen Xylolmengen erschwert wurde, wählte ich für den definitiven Aufklärungsversuch das Lösungsmittel Benzol.

30 g Bromisobutyrylnitroanilid und 12.12 g Natriumphenolat wurden in 250 ccm Benzol 20 Stunden lang gekocht. Sodann wurde vom Bromnatrium abfiltrirt: erhalten 9.45 g (ber. 10.76 g). Die Titration des Salzes ergab 7.824 g, mithin 78 pCt. Umsetzung.

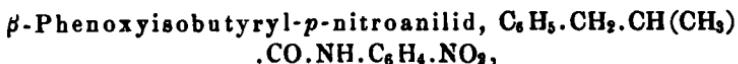
Die Bromnatriumlösung war stark gelb gefärbt. Sie wurde schwach alkalisch gemacht, eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Der sehr geringe Rückstand, der nach dem Verdampfen des Aethers geblieben war, zersetzte sich schon bei 50°. Das Benzolfiltrat wurde im Vacuum im Wasserbade von Benzol befreit und zuletzt im Oelbade erhitzt, bis das Thermometer über 100° stieg. Rückstand 31.9 g. Bisher waren also erhalten:

$31.9 + 7.82g + 1.63 = 41.35g$, gegen 42.12 g, die verwendet waren. Die 31.9 g gaben beim Lösen in Benzol zuerst 16.5 g fast farbloses bromfreies α -Phenoxyisobutyrylnitroanilid (Schmp. 181°), also, ähnlich wie oben, 52 pCt. des Berechneten. Die Benzolmutterlauge wurde mit Natronlauge geschüttelt, die alkalische Schicht getrennt, angesäuert, ausgeäthert, der Aether mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Er lieferte nur 0.9 g eines braunen, zwischen 170° und 180° aufgefangenen Oels, das zwar nach Phenol roch, aber nicht erstarrte. Demnach war auf die Bildung der oben sub II. formulirten Spaltungskörper nicht Rücksicht zu nehmen. Die Benzolschicht wurde ebenfalls mit Chlorcalcium getrocknet und in einer Krystallisirschale im Vacuumaschanke bei 173 mm und 95° zu constantem Gewicht erhitzt; erhalten 12.65 g, mithin Verlust bei den seitherigen Operationen 1.85 g. Beim Umkristallisiren dieser 12.65 g aus verdünntem Alkohol wurden gewonnen:

I. 4.7 g, Schmp. 100—103°; II. 2.5 g, Schmp. 100—101°; III. 1.78 g, Schmp. 55—70°; IV. 0.8 g; V. 0.95 g; VI. 0.5 g.

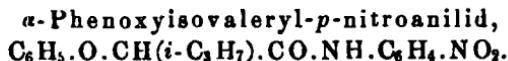
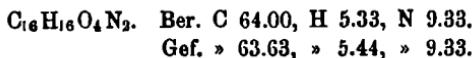
Alle Fractionen zeigten etwas Bromreaction, die letzten drei waren klebrig, sodass das Schmelzintervall nicht bestimmt werden konnte. Der Rest, in welchem noch 1.42 g stecken konnten, verharzte. Durch

nochmaliges Umkristallisiren aus Alkohol wurden die Fractionen I und II bromfrei und lieferten schliesslich silberglänzende, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 109°, die nach den Analysen das



sind.

0.2237 g Sbst.: 0.5218 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.2118 g Sbst.: 17.4 ccm N (25°, 773 mm).



Hr. stud. Hirschfeld hatte mit 3.85 g Natriumphenolat und 10 g Bromisovalylnitroanilid nach 6-stündigem Kochen in 50 ccm Xylol neutrale Reaction und 83 pCt. Umsetzung erzielt, aber die aus dem Xyloolfiltrat ausfallenden Krystalle vom Schmp. 159—160° erwiesen sich als stark bromhaltig. Da die Rectification der bromhaltigen ölichen Rückstände durch Destillation im Vacuum wegen Zersetzung nicht ausführbar war, wurden 6.5 g Natriumphenolat mit 17.12 g Anilid (molek. Mengen) in 100 ccm Xylol 9 Stdn. gekocht und als dann neutrale Reaction eingetreten war, noch circa 0.3 g Natriumphenolat zugesetzt. Die Reaction blieb beim weiteren Kochen alkalisch. Die Umsetzung betrug 94 pCt., das isolirte Phenol wog 1.01 g (Sdp. 170—185°). Die über Chlorcalcium getrocknete Xyloollösung wurde im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt. Nach 5 Stdn. war das Gewicht des Rückstandes constant: 16.01 g (ber. 17.86 g). Der Verlust röhrt davon her, dass immer etwas Xyloollösung beim Chlorcalcium bleibt. Dieses bräunliche Oel gab beim Stehen Krystalle, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Es resultirten gelbliche, zu Warzen vereinigte Nadeln, die sich als identisch erwiesen mit dem gleich zu beschreibenden Product vom Schmp. 125°.

0.2096 g Sbst.: 17.0 ccm N (25°, 765 mm).



Die Umsetzung von 10.13 g *p*-Nitroanilin (in 2 L Benzol gelöst) mit 7.8 g Phenoxyisovalerylklorid (24 ccm Benzollösung) ergab allmählich einen gelblichen Niederschlag (I). Nach 2 Tagen war die Fraction II ausgefallen, dann wurde die grösste Menge des Benzols abdestillirt und Fraction III erhalten, durch weiteres Eindampfen die anderen Fractionen. Das abdestillirte Benzol roch stark nach Chlorverbindungen des Phosphors, rauchte an der Luft, reagierte mit Wasser sauer und zeigte Chlorreaction, Erscheinungen, die wohl auf die nicht genügende Reinheit des Säurechlorids zurückzuführen sind.

Ausbeuten:		g	Schmelzintervall
	I.	3.29	193—194° } <i>p</i> -Nitroanilinchlor-
»	II.	1.33	189—190.50 } hydrat, ber. 6.41 g.
»	III.	2.38	106—147°
»	IV.	0.53	105—107° unvollständig.
»	V.	8.5	90—94° "

Mithin Summe 16.03 (ber. 17.03), Verlust beim Destilliren und Abpressen: 1.9 g. Durch öfteres Umkristallisiren der Fractionen III—V aus 96-procentigem Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, die einen Stich in's Gelbliche besaßen. Schmp. 125°, im Vacuum ohne Zersetzung flüchtig.

0.1835 g Sbst.: 13.8 ccm N (16°, 770 mm).

$C_{17}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 8.94. Gef. N 8.88.

Die Umsetzungen von Natriumphenolat (0.5 g) mit den molekularen Mengen der Bromfettsäurenitroanilide hatten nach 1-stündigem Kochen in Benzol Hrn. stud. S. Gerbert folgende Procentwerthe geliefert.

Nitroanilin	Propion-	Butter-	Isobutter-	Isovalerian-Säure
ortho . . .	23.2, 23.2	17.3, 17.9	43.2, 46.4	6.96, 6.96
meta . . .	48.7, 53.3	31.8, 32.4	49.8, 53.3	22.6, 24.3
para . . .	41.0, 41.7	23.2, 29.2	60.5, 60.9	15.1, 16.8

Wir haben also folgende Scala:

Propion-	m > p > o
Butter-	{ Säurerest	.	.	.	m = p > o
Isobutter-		.	.	.	p > m > o
Isovalerian-		.	.	.	m > p > o

d. h. der Isobuttersäurerest machte, wie so oft, eine Ausnahme. Andererseits ist die Scala für den Einfluss des Fettsäurerestes:

ortho Isobutter- > Propion- > Butter- > Isovalerian-
 meta Isobutter- = Propion- > Butter- > Isovalerian- } Säurerest.
 para Isobutter- > Propion- > Butter- > Isovalerian- }

Hier zeigte sich der Meta-Einfluss darin, dass der sonst recht beträchtlichen Vorsprung des Isobutter-Radicale gegenüber dem Propionyl-Radical aufgehoben wird.

Auch bei dieser Arbeit erfreute ich mich der vorzüglichen Unterstützung von Seiten der Hrn. Dr. R. Koch und Ingenieur-Chemiker F. Reinfeld.