

0.1643 g Sbst.: 0.3161 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.2265 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 733 mm).

C₁₃H₁₅O₇N. Ber. C 52.52, H 5.05, N 4.71.

Gef. » 52.49, » 5.12, » 4.90.

p-Nitrophenoxy-äthyl-malonsäurediäthylester,
NO₂.C₆H₄.O.C(C₂H₅)(CO.O.C₂H₅)₂.

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 CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1748 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₅H₁₇O₇N. 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.

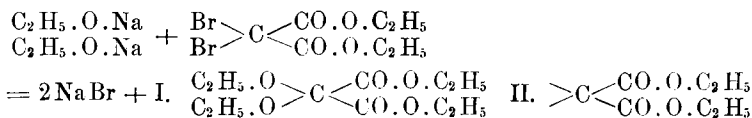
440. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

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.)

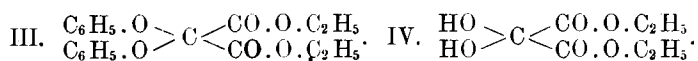
In der XIII. Abhandlung meiner Studien über Verkettungen¹⁾ war gezeigt worden, daß Dibrommalonsäurediäthylester mit 2 Mol. Natriumäthylat überwiegend anormal reagiert hatte. Das normale Verkettungsprodukt, der Diäthoxymalonsäurediäthylester (I):



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

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

der unerquicklichen Eigenschaften der Nebenprodukte nicht aufgeklärt worden. Jedenfalls hatte sich dieser Rest nicht wie sonst bei ähnlichen abnormen Reaktionen zum »Dicarbintetracarbonsäureester« verdoppelt. Auch Curtiss¹⁾ hat nur in einem von vier Versuchen diesen Ester beobachtet. Beachtenswert erscheint die damals mitgeteilte Beobachtung, daß der Ester I zunächst als Öl gewonnen wurde, daß später große Krystalle, Schmp. 43—44°, in diesem Öl sich ausschieden, und daß Öl und Krystalle dieselbe Zusammensetzung besaßen. Durch Umsetzung mit Natriumphenolat (2 Mol.) hatten M. Conrad und C. Brückner²⁾ schon früher in anscheinend normaler Reaktion den Diphenoxymalonsäureester (III) gewonnen, sowie aus einer teilweise verlaufenen Umsetzung mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung den bei 57° schmelzenden Mesoxal-ester (IV) erhalten:



Im Anschluß an die in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Substitutionen an den Monobrommalonsäureestern mittels der Nitrophenoxylreste habe ich nunmehr auch die analogen Reaktionen zur Darstellung der Disubstitute durchgeführt. Die Ausbeuten in der *ortho*-Reihe waren sehr gering, obwohl bei genügender Molenzkonzentration eine recht hochprozentige Umsetzung herbeigeführt werden konnte. Der Einfluß der *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung der Nitrogruppe, sowie der der Esterreste Methyl bzw. Äthyl wird durch folgende Verkettungsprozente (gebildetes Bromnatrium nach 20-stündigem Kochen) illustriert.

In Xylol (0.35 Estermol.)

	(NO ₂ .C ₆ H ₄ .O) ₂	C(CO.O.CH ₃) ₂	(NO ₂ .C ₆ H ₄ .O) ₂	C(CO.O.C ₂ H ₅) ₂
<i>ortho</i>	25	(90)	31	(80)
<i>meta</i>	91	(96)	93	(94)
<i>para</i>	88	(93)	86	(94)

Die eingeklammerten Zahlen sind die für die Monosubstitute gefundenen.

Die Steigerung der Umsetzung durch erhöhte Konzentration äußerte sich in der *ortho*-Reihe nach 20-stündigem Kochen in Xylol folgendermaßen:

Methylester (0.62 Mol.): 32. Äthylester (2 Mol.): 87.
(2 Mol.): 92.

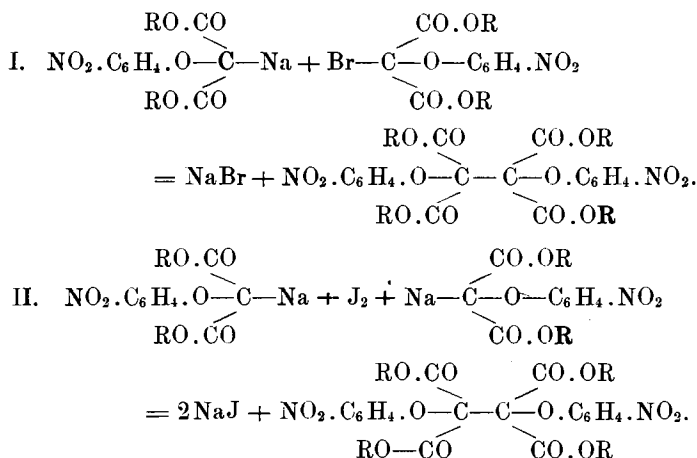
Der Zusatz von »Naturkupfer« nach Ullmann hat keine Erhöhung der Bromzahlen gebracht.

¹⁾ l. c. 700.

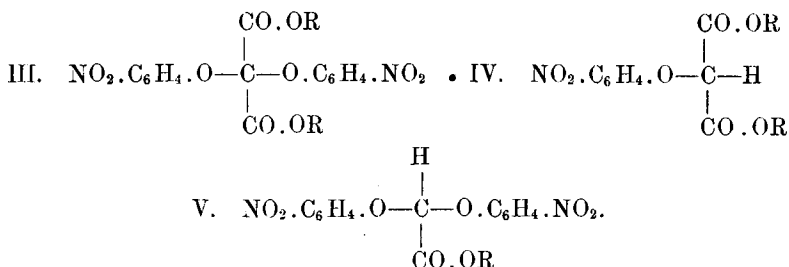
²⁾ Ibid. 24, 2993 [1893].

Als Reaktionsprodukte wurden in allen 6 Kombinationen die gesuchten *Bis*-nitrophenoxymalonsäureester im krystallinischen Zustand erhalten.

Weiterhin verfolgte ich die Verkettung der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen *p*-Mononitrophenoxymalonsäureester zu den *Bis*-nitrophenoxyacetyltetracarbonsäureestern nach 2 Methoden in Analogie früherer Versuche:

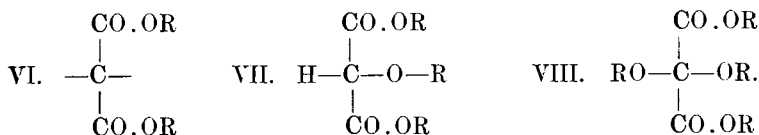


Der Prozeß I ließ sich in Xylollösung realisieren, aber nur mit verhältnismäßig geringer Ausbeute am normalen Verkettungsprodukt trotz hochprozentiger Bildung des Bromnatriums. Der Prozeß II lieferte reichlich Natriumjodid, aber nicht das normale Produkt, sondern, ebenso wie Prozeß I in alkoholischer Lösung ausschließlich, in Xylollösung teilweise die *Bis*-nitrophenoxymalonsäureester (III). Neben diesen traten je nach den Bedingungen einerseits die Ausgangsester (IV), andererseits die Spaltprodukte: *Bis*-nitrophenoxyessigsäureester (V) auf:

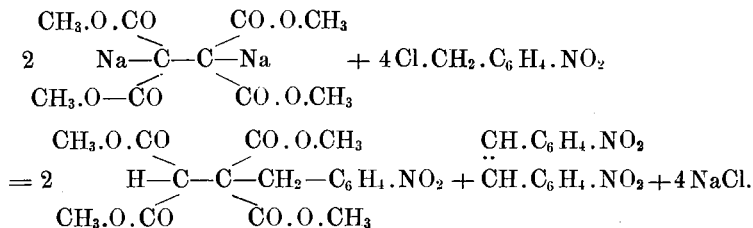


Das Schicksal des übrigen Malonesterrestes (VI) konnte nicht aufgeklärt werden, obwohl speziell nach den oben erwähnten Dicarbin-

tetracarbonsäureestern, Mesoxalsäureestern, ferner den Alkyloxy- (VII) resp. Dialkyloxymalonestern (VIII) gesucht wurde:



Die Bildung der Disubstitute des Acetylentetracarbonsäureesters stößt also auch hier auf Schwierigkeiten, die sich noch in einem anderen Fall zeigten, der am Schluß des experimentellen Teils angeführt ist. Trotz Verwendung von 2 Atomen Natrium und 2 Mol. *p*-Nitrobenzylchlorid blieb auch unter Druck bei 120–130° die Reaktion bei der Bildung des Monosubstituts stehen, indem als »Ausweichprodukt« Dinitrostilben entstand:

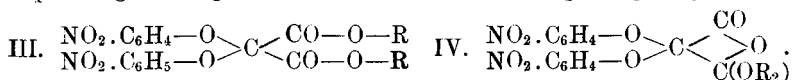


Auch der sukzessive Ersatz der beiden Wasserstoffatome durch Nitrobenzyl gelang nicht.

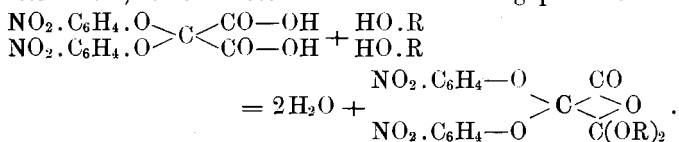
Unerwarteterweise traten die *Bis*-nitrophenoxymalonsäureester in der *para*-Reihe in zwei isomeren Formen auf. In der *ortho*- und *meta*-Reihe sind die entsprechenden Versuche noch nicht durchgeführt. Ich unterscheide diese Isomeren im folgenden mit A (hochschmelzend) und B (niedrigschmelzend), da befriedigende »Formeln« für sie zurzeit nicht aufgestellt werden können. Wie die Beschreibungen im experimentellen Teil zeigen, erinnern diese Formen nicht an solche, die man gewöhnlich als »physikalische« isomere bezeichnet, wobei es sich ja um Differenzen in der molekularen Gruppierung handelt, auch nicht an die in neuester Zeit von Hantzsch aufgefundenen speziellen »Nitro«-Isomeren, die von auffallenden Farbererscheinungen begleitet sind. Eher kann man an die »Lactontautomerie« von W. Wislicenus denken, wenn man sich an die isomeren Chloride der *o*-Sulfobenzoesäure erinnert:



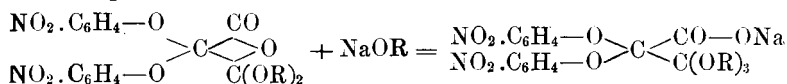
Von ihnen existieren bekanntlich beide Formen — Schmp. 79° »stabil« und Schmp. 40° »labil«. R. List und M. Stein¹⁾, von denen diese Charakterisierung herrührt, fanden, daß das letztere Chlorid außerordentlich lebhaft reagiert, als ob es Bindungen im Zustand starker Spannungen enthielte. Einen solchen großen Unterschied würde man wohl bei Estern nicht beobachten können, trotzdem in dem folgenden Ringgebilde IV als einem viergliedrigen System die »Spannung« noch größer sein müßte als im fünfgliedrigen System II:



Die Messungen der Verseifungsgeschwindigkeiten haben für beide Ester Zahlen ergeben, die geringere Unterschiede aufweisen als man sie nach den Formeln III und IV erwarten sollte. Die den zwei Methyl- und den zwei Äthylestern entsprechende Malonsäure ist nur in einer Form gefunden worden, aber ihre Veresterung mit den Alkoholen und Chlorwasserstoff liefert beide Formen der isomeren Ester neben einander. Eine solche Lactonbildung, wie sie IV veranschaulicht, ist bei diesem Prozeß wohl wenig plausibel:



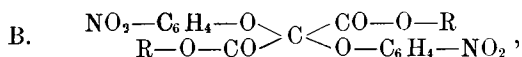
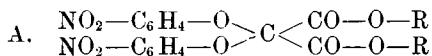
Bei den Chloriden I und II ist eine direkte Überführung in einander nicht möglich gewesen, ebenso wenig ist sie bei den *Bis*-nitrophenoxymalonestern geglückt. Aber genetisch hängen die Ester zusammen, da sie in der *Bis*-nitrophenoxymalonsäure eine gemeinschaftliche Muttersubstanz haben. Für die Charakterisierung der beiden Formen kann nur das Verhalten zu alkoholischem Alkali dienen: die A-Form ist etwas leichter verseifbar als die B-Form. Verseift man reine A-Form mit ungentüglichen Mengen Alkali, so wird nicht etwa das Salz eines sauren Esters gewonnen, sondern die Verseifung geht bis zur zweibasischen Säure, der unverseifte Rest ist aber nicht mehr A-Ester, sondern der sich langsamer verseifende B-Ester. Man könnte diesen also als »alkalistabilen« bezeichnen und bei Verwendung der Struktur IV den Grund dafür in der Bildung des Zwischenprodukts



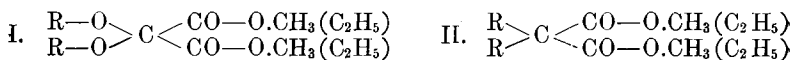
sehen. Ein solches zu isolieren, ist nicht gelungen.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1648 [1898].

Mit einigen Worten muß ich noch der Frage näher treten, ob hier vielleicht eine besondere Stereoisomerie vorliegt. Vom Kohlenstofftetraeder kann man eine solche natürlich nicht ableiten; denn Formen, die in der Ebene verschieden sind:



werden am Modell identisch. Sie würden aber als differente, existenzfähige Gebilde dann erscheinen, wenn man annimmt, daß die vier seither ja als gleich nachgewiesenen Valenzen des Kohlenstoffs nicht unter allen Umständen tetraedrische Anordnung haben, sondern, so wie bei Ringbildungen jetzt schon vielfach angenommen wird, Ablenkungen erfahren, bis sie schließlich im Grenzfall in einer Ebene mit dem Zentralatom wirken. Von den hypothetischen Formen A und B würde dann B als schwerer verseifbar anzusehen sein, da offenbar A für den Zutritt des Alkalis an R günstiger ist. Wegen des allgemeineren Interesses dieser Frage beabsichtige ich noch andere Ester der Typen I und II darzustellen



und ferner die Veresterung der *Bis*-nitrophenoxy-malonsäuren durch verschiedene Alkohole zu studieren.

Aus dem experimentellen Teil gebe ich hier schließlich eine Übersicht über die in der *para*-Reihe durchgeführten Kombinationen nebst dem Verhältnis der *Bis*-Ester, soweit solches bestimmbar war, wobei die *Bis*-nitrophenoxy-malonsäureester einfach mit »*Bis*-Ester A« resp. »*Bis*-Ester B« bezeichnet sind.

1. Natrium-*p*-nitrophenolat und

- a) Dichlormalonsäurediäthylester: *Bis*-Ester A.
- b) Chlorbrommalonester: *Bis*-Ester A sowohl in der Methyl- als Äthylreihe.
- c) Dibrommalonester: *Bis*-Ester A sowohl in der Methyl- als Äthylreihe.
- d) Nitrophenoxybrommalonester: Methyl-*Bis*-Ester A : B = 90 : 10; Äthyl-*Bis*-Ester A.

2. *Bis-p*-nitrophenoxy-malonsäure, Chlorwasserstoff und

- a) Methylalkohol: *Bis*-Ester A : B = 85 : 15 bzw. 75 : 25.
- b) Äthylalkohol: *Bis*-Ester A : B = 52 : 48.

3. Natriumnitrophenoxymalonester und Nitrophenoxybrommalonester:

a) in Xylol sowohl bei Methyl als Äthyl: *Bis*-nitrophenoxyacetylentetracarboxyester und *Bis*-Ester A.

b) in Aceton (Methyl): *Bis*-Ester A.

c) in Alkohol } Methyl: *Bis*-Ester A : B = 48 : 52
 Äthyl: *Bis*-Ester A und B.

4. Natriumnitrophenoxymalonester und Jod:

a) Methyl: *Bis*-Ester A und B.

b) Äthyl: *Bis*-Ester A und B.

5. Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester und Natriummethylat:

Nitrophenoxymethoxymalonsäuredimethylester und *Bis*-Ester A.

Experimenteller Teil.

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

5.64 g Natrium-*o*-nitrophenolat, 5.075 g Dibrommalonsäuredimethylester und 50 ccm Xylol (0.35 Mol.) wurden 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Umsetzung 25 %.

20 g Salz, 18 g Ester, 100 Xylol (0.62 Mol.), 20 Stdn.: 32.5 %.

5 » » 4.5 » » 25 » (0.62 »), 20 » mit »Naturkupfer«: 37 %.

16.11 » » 14.5 » » 25 » (2 »), 20 » » » 95 %

16.11 » » 14.5 » » 25 » (2 »), 20 » ohne » » 92 %

Die Reaktionsmasse war sehr dunkel und dickflüssig. Die Isolierung des Verkettungsprodukts ergab sehr geringe Ausbeuten. Die nach längerem Stehen in der Kälte abgeschiedenen Krystalle wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert. Glänzende, gelbliche Nadelchen, Schmp. 131°. Schwer löslich in kaltem Holzgeist, leicht löslich in den anderen gebräuchlichen organischen Solventien.

0.1600 g Sbst.: 0.2943 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 0.2228 g CO₂, 0.0372 g H₂O. — 0.2609 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1424 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₇H₁₄O₁₀N₂. Ber. C 50.24, H 3.45, N 6.90.

Gef. » 50.17, 50.21, » 3.44, 3.51, » 6.95, 7.06.

Bis-*o*-nitrophenoxy-malonsäurediäthylester, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2 \text{C}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$.

5.64 g Na-Salz, 5.565 g Dibrommalonsäurediäthylester (Sdp. 137° bei 12 mm; ber. Br 50.3. Gef. Br 50.1), 50 g Xylol (0.35 Mol.), 20 Stdn.: 31 %.

16.1 g Na-Salz, 15.9 g Dibrommalonsäurediäthylester (Sdp. 137° bei 12 mm; ber. Br 50.3. Gef. Br 50.1), 25 Xylol (2 Mol.), 20 Stdn.: $\left\{ \begin{array}{l} 84\% \\ 90\% \end{array} \right.$

Gelbliche Blättchen (aus Methylalkohol), Ausbeute und Löslichkeit wie zuvor. Schmp. 119°.

0.1028 g Sbst.: 0.1978 g CO₂, 0.0368 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 0.2156 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.1812 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1300 g Sbst.: 7.3 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₉H₁₈O₁₀N₂. Ber. C 52.53, H 4.15, N 6.46.
Gef. » 52.48, 52.39, » 4.01, 4.18, » 6.59, 6.58.

Bis-m-nitrophenoxy-malonsäuredimethylester.

5.64 g Salz, 5.075 g Dibromester, 50 ccm Xylol (0.35 Mol.), 20 Stunden: 91 %.
20 » » 18 g Ester, 100 ccm Xylol 0.62 Mol.), 4.5 Stunden: 97 %.

Aus dem Xylolrückstand (25 g ber. 26 g) schieden sich 18 g Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 17 g vom Schmp. 100° lieferten. Gelbliche Prismen, die sich bei der Destillation im Vakuum zersetzten.

0.1450 g Sbst.: 0.3438 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1979 g Sbst.: 0.3636 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.3125 g Sbst.: 18 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1480 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 756 mm).

C₁₇H₁₄O₁₀N₂. Ber. C 50.24, H 3.45, N 6.90.
Gef. » 50.18, 50.21, » 3.41, 3.62, » 6.90, 6.95.

Bis-m-nitrophenoxy-malonsäurediäthylester.

5.64 g Salz, 5.565 g Ester, 50 ccm Xylol (0.35 Mol.) nach 20 Stunden: 93 %.

Kleine, gelblich-weiße Prismen, Schmp. 72°; zersetzen sich bei der Destillation im Vakuum.

0.1542 g Sbst.: 0.2964 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.1907 g Sbst.: 0.3659 g CO₂, 0.0685 g H₂O. — 0.1659 g Sbst.: 9.4 ccm N (18°, 763 mm). — 0.1330 g Sbst.: 7.6 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₉H₁₈O₁₀N₂. Ber. C 52.53, H 4.15, N 6.46.
Gef. » 52.43, 52.31, » 4.11, 4.02, » 6.65, 66.9.

Bis-p-nitrophenoxy-malonsäuredimethylester.

I. Aus Chlorbrommalonsäuredimethylester.

Dieser Ester wurde nach Analogie des Diäthylesters¹⁾ dargestellt. Farblose, durchsichtige, blätterige Krystalle, Schmp. 40—42° (aus Methylalkohol). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Eisessig, Benzol; schwer löslich in Ligroin.

¹⁾ M. Conrad und C. Brückner, diese Berichte **24**, 2995 [1891].

0.7812 g Sbst.: 64.0 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung nach Volhard.

C₅H₆O₄ClBr. Ber. ClBr 47.10. Gef. ClBr 47.31.

4.3 g Natrium-*p*-nitrophenolat, 3.3 g Ester, 25 ccm Xylol wurden bis zum Verschwinden der roten Farbe gekocht, wozu etwa 2 Tage nötig waren. Ein leichter Stich ins Rote war auch dann noch vorhanden. Die Masse wurde unter Zuhilfenahme von Benzol filtriert und der Rückstand des Filtrats nach dem Verdampfen der Lösungsmittel aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag anfangs bei 158—159; erst nach öfterem Umkrystallisieren wurde er für die schwerst löslichen Anteile bei 175° konstant. Die Analyse des A-Esters s. unten.

II. Aus Dibrommalonsäuredimethylester¹⁾.

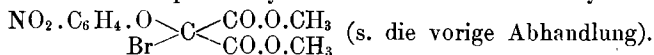
(Schmp. 67°, ber. Br 55.2, gef. Br 55.1).

5.64 g Salz, 5.075 g Ester, 50 ccm Xylol (0.35 Mol.) nach 20 Stdn.: 88 %.

32 g » 29 g » 50 » » (2 Mol.) nach 3 Stunden: 96 %

Die mit Benzol extrahierte Salzmenge betrug von letzterem Ansatz 20.5 g, der Benzol-Xylolrückstand 40 g, der nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 175° besaß. Bei einer Wiederholung wurden 20.5 g Salz (ber. 20.6) und 38 g A-Ester vom Schmp. 175° erhalten; Ausbeute also quantitativ.

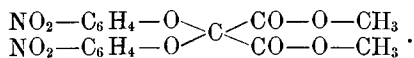
III. Aus Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester,



4.2 g Natriumnitrophenolat, 8.7 g Ester, 25 ccm Xylol wurden 30 Stunden gekocht.

Die Titration des mit Benzol extrahierten Bromnatriums ergab 96 % Umsetzung. Der Benzol-Xylolrückstand (10 g, ber. 10.2 g) wurde durch Krystallisation aus Methylalkohol zerlegt in A-Ester 8.5 g, Schmp. 175°, 0.2 g Zwischenfraktion; B-Ester 0.9 g, Schmp. 135°, 0.1 g Mutterlaugenrest. Verhältnis von A : B = 90 : 10.

Nach den Analysen erwiesen sich A und B als isomer. Die geschilderte Bildung sowie die im folgenden noch zu beschreibenden Darstellungen sprechen für die normale Konstitution:



A-Form. Schmp. 175°.

Glänzende, farblose Nadeln, die unter dem Mikroskop als langgestreckte, vierseitige, schiefwinklige Tafeln erscheinen. Sehr schwer

¹⁾ C. A. Bischoff, *ibid.* **29**, 1277 [1896].

löslich in Ligroin, schwer in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, leicht in Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig.

Analysen der auf acht verschiedenen Wegen (I—III s. o., IV—VIII s. u.) erhaltenen Präparate (eine IX. Darstellung ist unten bei der Umsetzung des *bis*-nitrophenoxymalonsauren Silbers mit Jodmethyl erwähnt):

I. 0.1072 g Sbst.: 0.1978 g CO₂, 0.0367 g H₂O. — 0.2246 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 772 mm).

II. 0.2031 g Sbst.: 0.3727 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 0.3368 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.1846 g Sbst.: 11 ccm N (20°, 776 mm). — 0.2448 g Sbst.: 14.4 ccm N (20°, 765 mm).

III. 0.1622 g Sbst.: 0.2980 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1611 g Sbst.: 0.2970 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 9.5 ccm N (26°, 762 mm). — 0.1565 g Sbst.: 9.6 ccm N (26°, 762 mm).

IV. 0.1612 g Sbst.: 0.2966 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 0.2995 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1750 g Sbst.: 10.6 ccm N (27°, 754 mm). — 0.1751 g Sbst.: 10.8 ccm N (26°, 753 mm).

V. 0.2029 g Sbst.: 0.3631 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.1820 g Sbst.: 0.3342 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1895 g Sbst.: 11.2 ccm N (25°, 772 mm).

VI. 0.1520 g Sbst.: 0.2793 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 0.2939 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 764 mm). — 0.2449 g Sbst.: 15 ccm N (23°, 761 mm).

VII. 0.1709 g Sbst.: 0.3159 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.1811 g Sbst.: 0.3351 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1912 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 776 mm).

VIII. 0.1610 g Sbst.: 0.2958 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1605 g Sbst.: 9.8 ccm N (25°, 757 mm).

C ₁₇ H ₁₄ O ₁₀ N ₂ .	Ber.	C 50.24,	H 3.45,	N 6.90.
	Gef. I.	» 50.32,	» 3.83,	» 6.96.
	» II.	» 50.03, 50.08,	» 3.68, 3.55,	» 7.02, 6.92.
	» III.	» 50.11, 50.28,	» 3.62, 3.62,	» 6.99, 7.04.
	» IV.	» 50.19, 50.10,	» 3.53, 3.60,	» 6.86, 7.0.
	» V.	» 49.93, 50.07,	» 3.61, 3.62,	» 6.90.
	» VI.	» 50.11, 50.08,	» 3.61, 3.67,	» 6.94, 7.08.
	» VII.	» 50.43, 50.55,	» 3.69, 3.71,	» 7.12.
	» VIII.	» 50.10,	» 3.62,	» 6.99.

B-Form. Schmp. 136°.

Weißer Nadeln, die unter dem Mikroskop wie die A-Form aussehen. In den oben angeführten Lösungsmitteln im allgemeinen leichter löslich als die A-Form. Bestes Trennungsmittel ist heißer Methylalkohol. Beim Erhitzen im Destillierkölbchen (b = 20 mm) stieg das Thermometer unregelmäßig, wobei ein gelbliches Öl überging. Als die Dampftemperatur 190° betrug, fand Zersetzung unter Gasentwicklung statt. Das Destillat erstarrte und erwies sich nach dem Umkrystallisieren als der Ausgangskörper.

Analysen der auf vier verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate (III s. o., IV, VI und VII und noch andere Bildungsweisen s. u.).

III. 0.1604 g Sbst.: 0.2948 g CO₂, 0.0503 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 9.3 ccm N (26°, 761 mm). — 0.1496 g Sbst.: 9.2 ccm N (26°, 761 mm).

IV. 0.1065 g Sbst.: 6.5 ccm N (25°, 757 mm).

VI. 0.1350 g Sbst.: 0.2497 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.2209 g Sbst.: 0.4070 g CO₂, 0.0690 g H₂O. — 0.1723 g Sbst.: 10.6 ccm N (24°, 765 mm). — 0.1985 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 764 mm).

C ₁₇ H ₁₄ O ₁₀ N ₂ .	Ber.	C 50.24,	H 3.45,	N 6.90.
	Gef. III.	» 50.14,	» 3.51,	» 6.99, 7.04.
	» IV.	» —	» —	» 6.98.
	» VI.	» 50.09, 50.25,	» 3.73, 3.53,	» 7.14, 7.19.
	» VII.	» 50.23, 50.10,	» 3.53, 3.67,	» 7.02.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit dem Beckmannschen Apparat durch Messung der Siedepunktserhöhung in Aceton und der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ausgeführt.

I. Aceton.

A-Form:	g Aceton	g Substanz	Δ	Mol. ber. (K = 17.2)
	16.5	0.3596	0.087	431
	16.5	0.636	0.155	428
	16.5	0.874	0.227	401
	16.5	1.1428	0.310	384
B-Form:	10.45	0.2958	0.113	431
	10.45	0.5568	0.227	404

II. Benzol.

A-Form:	g Benzol	g Substanz	Δ	Mol. ber. (K = 50)
	21.7	0.3227	0.193	385
B-Form:	22.33	0.3212	0.195	369

Wegen der Schwerlöslichkeit in Benzol konnten weitere Substanzmengen nicht zugesetzt werden.

Die Formel C₁₇H₁₄O₁₀N₂ verlangt 406. Beide Ester sind mithin monomolekular.

Die Ablesungen im Abbéschen Refraktometer in Acetophenonlösung, die 6.66 % der Ester enthielt, ergaben bei 25.5° für die A-Form $n_D = 1.532$; $z = 32.0$; für die B-Form $n_D = 1.532$; $z = 32.0$; mithin $n_F - n_C = 0.02057$, während das benutzte Acetophenon, Sdp. 195—195.5° bei 751 mm, $n_D = 1.5288$, $z = 32.7$, mithin $n_F - n_C = 0.01944$ ergab. Wegen der Schwerlöslichkeit der A-Form konnten konzentrierte Lösungen nicht verwendet werden.

Beide Ester verseifen sich sehr leicht. Die Messungen ergaben bei 25° für Lösungen in Aceton unter Anwendung von alkoholi-

schem Natron in den früher¹⁾ verwendeten Molenkonzentrationen folgende Prozente:

	Ester g	Acetor cem	$\frac{m}{100}$ NaOH cem	1.5'	5'	10'	15'	20'	25'	35'	55'	115'	235'
A	1.015	20	50	49.6	61.1	65.3	—	72.6	—	81.5	87.3	91.4	97.2
B	0.5075	10	25	—	59.7	64.2	66.2	—	68.4	—	74.7	77.6	—

Die erste Hälfte des Prozesses wird also bei den Estern fast gleich rasch in kürzester Zeit erreicht. Versuche, durch halbseitige Verseifung saure Ester darzustellen, waren erfolglos. Vergleicht man die Prozentzahlen mit den früher²⁾ für 34 zweibasische Ester ermittelten, so entspricht A ungefähr den Oxalsäureditolylestern, B dem Oxalsäurediphenylester, so daß wohl kaum an eine größere Strukturdifferenz gedacht werden kann. Die aus beiden Estern erhaltene *Bis*-nitrophenoxymalonsäure (s. u.) sowie deren Spaltungsprodukt, die *Bis*-nitrophenoxyessigsäure (s. u.) wiesen keine Unterschiede auf, je nach dem sie aus A oder B erhalten waren.

Beide Ester werden in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt, dagegen erzeugt wäßriges, alkoholisches Alkali Gelbfärbung, die durch Säuren, auch durch Essigsäure wieder zum Verschwinden gebracht werden kann.

Umlagerungsversuche nach Art der früher bei den stereoisomeren Disubstituten der Bernsteinsäure und Glutarsäure mit Erfolg durchgeführten, ließen sich direkt nicht erzielen. Aus den Schmelzflüssen werden die ursprünglichen Formen zurückgewonnen, bei längerem Erhitzen tritt Zersetzung ein; als die B-Form mit wäßriger Salzsäure gekocht wurde, ging sie nicht in die A-Form über, sondern lieferte aus dem in Soda löslichen Teil die *Bis*-nitrophenoxyessigsäure, während der in Soda unlösliche Teil sich als ein Gemisch des unveränderten B-Esters mit dem Bisnitrophenoxyessigsäuremethylester (s. u.) darstellte. Beim Versuch, den A-Ester in die B-Form überzuführen durch etwaige Addition und Wiederabspaltung von Natriumphenolat wurde bei Verwendung von Aceton beobachtet, daß das Phenolat, das für sich in Aceton unlöslich ist, sich in der Acetonlösung des Esters löste, wobei Gelbfärbung eintrat. Nach eintägigem Stehen trat eine nicht filtrierbare geringe Ausscheidung ein. Es wurde das Aceton im Vakuumexsiccator verdunstet, der

¹⁾ C. A. Bischoff und A. von Hedenström, diese Berichte **35**, 3433, 4096 [1902].

²⁾ l. c. 4096.

Rückstand mit kaltem Methylalkohol gewaschen, wobei das Natriumphenolat in Lösung ging und der verwendete Ester regeneriert wurde.

Dagegen gelang eine partielle Verwandlung des A-Esters in die B-Form durch Natriummethylat. 0.6 g Natrium wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst, 10 g A-Ester vom Schmp. 175° in Aceton. Beim Vermischen der Lösungen trat sofort Gelbfärbung ein. Nun wurde trockene Kohlensäure durchgeleitet, von dem geringen Niederschlag (Natriumcarbonat) abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die ausfallenden Krystalle wurden mit Sodalösung behandelt. Das Unlösliche, Schmp. 125—129°, erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol als B-Ester, Schmp. 136°.

0.1911 g Sbst.: 0.3520 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1946 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₇H₁₄O₁₀N₂. Ber. C 50.24, H 3.45, N 6.90.

Gef. » 50.23, » 3.75, » 7.00.

Aus der Sodalösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure die *Bis*-nitrophenoxyessigsäure (s. u.) isoliert. Der A-Ester war also, soweit er nicht umgelagert war, verseift worden. Eine indirekte Umlagerung der B-Form in die A-Form ist gleichfalls gefunden worden. Die aus der B-Form erhaltene *Bis*-nitrophenoxymalonsäure (s. u.) ist, wie oben erwähnt, identisch mit der aus der A-Form erhaltenen. Bei der Veresterung mittels Methylalkohol und Salzsäure ergibt die Säure beide Esterformen.

IV. Darstellung von A und B aus *Bis*-nitrophenoxymalonsäure.

5.5 g Säure (s. u.) in 50 ccm Methylalkohol gelöst, wurden 2 Stunden mit trockenem Chlorwasserstoffgas in der Kälte behandelt, dann im Vakuum über Ätzkali eingetrocknet, in Äther gelöst und mit kalter Sodalösung geschüttelt. Aus der Sodalösung wurden 1.2 g Säure regeneriert. Die ätherische Lösung der Ester wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert. Aus dem Destillationsrückstand wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol erhalten: A 3.4 g, Schmp. 175°; B 0.6 g, Schmp. 135°; 0.1 g Mutterlauerückstand. A:B = 85:15. Bei einer Wiederholung mit 11 g Säure wurden nach 4-stündigem Einleiten von Chlorwasserstoff erhalten: A 6 g, Schmp. 172—175°; B 2.0 g Schmp. 132—135°. Zwischenfraktionen: 0.5 g. A:B = 75:25.

Zu den beschriebenen vier normalen Bildungen des *Bis*-nitrophenoxymalonsäuredimethylesters kommt noch für die A-Form die unten zu erwähnende, aus dem Silbersalz der *Bis*-nitrophen-

oxysäuremalonsäure mittels Jodmethyl. Außerdem aber trat *Bis-nitrophenoxy*malonsäuredimethylester als abnormes Verkettungsprodukt bald nur in der A-Form, bald in beiden Formen bei den im folgenden beschriebenen Prozessen auf, bei denen als weitere »Ausweichprodukte« nach früheren Erfahrungen

Dicarbintetracarbonsäureester, $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O.CO} \\ \text{CH}_3\text{O.CO} \end{matrix} > \text{C} : \text{C} < \begin{matrix} \text{CO.OCH}_3 \\ \text{CO.OCH}_3 \end{matrix}$,

Methoxymalonester, $\text{CH}_3\text{O.CH}(\text{CO.OCH}_3)_2$,

Dimethoxymalonester, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}(\text{CO.CCH}_3)_2$,

Mesoxalester, $(\text{HO})_2\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$,

zu erwarten gewesen wären, aber nicht aufgefunden wurden.

V. a) 17.4 g *p*-Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester (s. die vorhergehende Abhandlung), 14.6 g Natriumnitrophenoxy-malonsäuredimethylester (ebenda) und 50 ccm Xylol wurden 3 Stunden gekocht. Die heller gewordene Masse wurde filtriert und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Es blieben 5.5 g (ber. für NaBr 5.15 g) mit 60.2 % Brom (ber. für NaBr 77.7). Als Ionenbrom sind mithin 3.31 g nachgewiesen, also 85 % Umsetzung. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel blieben 25.7 g (ber. 26.8). Gesamtverlust mithin nur 0.8 g. Es sind also keine flüchtigen Produkte entstanden. Dem Rückstand wurden durch Anreiben mit Ligroin (Sdp. 50—60°) und wenig Methylalkohol 4 g bräunliches Öl entzogen, das auch nach 2-jährigem Stehen nicht krystallisierte. Es enthielt 4.6 % Brom und 5.6 % Stickstoff. Bei der fraktionierten Krystallisation der nachgebliebenen 20.5 g wurden außer den gleich zu besprechenden, bromfreien, farblosen Fraktionen noch 4 g ölige, gelbliche, mit Krystallen durchsetzte Mutterlaugenrückstände erhalten, die 10.9 % Brom und 6.1 % Stickstoff enthielten. Hieraus berechnet sich für organisch gebundenes Brom 0.184 g bzw. 0.437 g, was zusammen mit dem Ionenbrom 3.932 (ber. 4.0 g) macht. Die Zerlegung der 20.5 g (Verlust 0.8 g) Krystallanteile durch heißes Benzol ergab

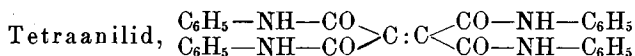
a) 6 g Schmp. 203° (s. u.: *Bis-p*-nitrophenoxyacetyltetracarbonsäureester) mit 5.2 % N = 0.312 g,

b) 5 g Schmp. 170° mit 6.9 % N = 0.3449 g,

c) 5.3 g Schmp. 160° mit 6.9 % N = 0.3657 g.

Rechnet man hierzu den Stickstoffgehalt der Öle bzw. Mutterlaugen (s. o.) mit 0.248 und 0.2241 g, so ergibt sich die Stickstoffsumme 1.495 (ber. 1.40), was als eine befriedigende Übereinstimmung bezeichnet werden darf. Aus b) und c) wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol nur ein Körper, die A-Form des *Bis-p*-nitrophenoxy-malonsäuredimethylesters (s. o.) erhalten. In den geringen Mutterlaugen war weder die B-Form vorhanden noch der speziell gesuchte Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester (Schmp. 121°). Ein besonderer Versuch zeigte, daß dieser Körper von dem *Bis*-Ester durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin vom

Sdp. 70—80° getrennt werden kann. Die Trennung gelingt auch durch Destillation im Vakuum. Als 1 g *Bis*-Ester (Schmp. 175°) und 1.5 g Dicarbonester bei 18 mm im Metallbad auf 250—280° erhitzt wurden, ging von 180—190° (Sdp. 194°) 1 g Dicarbinester (Schmp. 120°) über. Bei 256° Badtemperatur traten Dämpfe auf. Der Rückstand betrug 1 g, die nach dem Auskochen mit Methylalkohol gegen 165° schmolzen. Es wurden daher später die von anderen Darstellungen her erübrigten Öle bezw. Mutterlaugen im Vakuum abdestilliert, ohne das jemals der Dicarbinester sich gezeigt hätte. Zum Nachweis dieses Esters eignet sich auch das



doch ist die Bildung eine unvollständige. Aus 13 g Ester und 9.4 g Anilin (2 Mol.) wurden nach 6-stündigem Sieden 5 g Rohanilin (4 g Sdp. 180°) durch Salzsäure regeneriert. Das in Äther unlösliche Reaktionsprodukt wurde zuerst mit Holzgeist, dann mit einem Gemisch von Methylalkohol und Oxalsäureäthylester ausgekocht und zuletzt mit Oxalester in der Hitze gelöst. Es schieden sich beim Erkalten glänzende mikroskopische Prismen und Nadelchen aus, die bei 264° erweichten und bei 270° unter Zersetzung schmolzen. Sie sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

0.1494 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 763 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 11.1. Gef. N 11.42.

b) 13.85 g Natriumverbindung, 15.35 g Brom-Ester wurden 6 Stunden gekocht. Bei der Aufarbeitung wurden vom Reaktionsprodukt (ber. 29.2 g) 26.4 g fraktioniert mit Ligroin, dann mit Benzol ausgekocht, zuletzt mit Benzol extrahiert. Hier ergaben sich aus Ligroin: 1) 0.75 g, in denen wenige Kristalle des *p*-Nitrophenoxy-malonsäuredimethylesters (Schmp. 99—101°) enthalten waren (entsprechend 0.04 g N); aus Benzol: 2) 5.5 g Schmp. 152—160° und 6.9 g Schmp. 158—166° — Gemische des genannten mit der A-Form des *Bis*-Esters (entsprechend 0.744 g N); 3) 4.8 g Schmp. 176—188°, Gemisch des *Bis*-Malonesters mit dem *Bis*-Acetylenester (entsprechend 0.288 g N); 4) 2.7 g Schmp. 196—201° *Bis*-Acetylenester (entsprechend 0.140 g N). Bei der Zerlegung dieser Gemische mittels Methylalkohol resultierten 2.8 g ölige Mutterlaugen, die 4.7% Brom enthielten. Schließlich waren 4 g Natriumverbindungen nachgeblieben. Der Verlust bei diesen Trennungen war also 26.4—24.65 = 1.75 g. Die Analyse der Na-Verbindungen ergab Jonebrom nach Volhard 50.8% (ber. für NaBr 77.7%); Na (als Na_2SO_4 bestimmt) 20.3%; N 2.25, C 10.95, H 1.25%. Während die Stickstoffbilanz befriedigt, ist es auch hier nicht möglich gewesen, das Verbleiben des einen Malonsäureesterrestes aufzuklären. Die B-Form des *Bis*-Esters wurde hier gleichfalls nicht beobachtet.

c) 0.5 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol wurden mit 5.85 g Nitrophenoxy-malonsäuredimethylester versetzt, der Alkohol im Vakuum

abdestilliert und die hinterbliebene Natriumverbindung mit 7.6 g Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester in 100 ccm Aceton bis zur Entfärbung gekocht. Bei der fraktionierten Krystallisation des Reaktionsprodukts aus Methylalkohol enthielten die vier ersten schwer löslichen Anteile nur die A-Form des *Bis*-Nitrophenoxymalonsäuredimethylesters. Die folgenden niedriger schmelzenden Fraktionen lieferten lediglich den Ausgangsester Schmp. 99—102° statt 101°. Die Mutterlauge war bromfrei, die Umsetzung des Bromesters also ebenso vollständig wie bei den folgenden Umsetzungen in Methylalkohol. Daß ein Teil des Ausgangsesters regeneriert wurde, ist jedenfalls auf die partielle Alkoholyse der Natriumverbindung zurückzuführen.

VI. 1) 17.4 g Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester in 100 ccm warmem Methylalkohol gelöst;

2) 1.15 g Natriummetall in 10 ccm Methylalkohol;

3) 13.5 g Nitrophenoxymalonsäuredimethylester in 150 ccm warmem Methylalkohol gelöst.

Beim Vermischen von 2) und 3) entstand eine tiefrote Lösung. Beim Zugeben von 1) wurde die Farbe zusehends heller bis weingelb. Der Methylalkohol wurde abdestilliert. Der Rückstand (ber. 31.9 g) betrug 30.7 (im Wiederholungsfall 30.8 g). Nach dem Extrahieren mit Benzol blieben 5.95 bzw. 6.0 g (ber. für NaBr 5.15 g). Die Titration nach Volhard ergab 95 bzw. 97 % Umsetzung. Benzolrückstand: 24.5 bzw. 24.8 g. Ihm entzog Ligroin, das mit wenig Methylalkohol versetzt war, 3.25 bzw. 4.1 g bromfreies Öl als leichtest löslichen Bestandteil mit 5.1 bzw. 4.7 % Stickstoff. Bei der zweimaligen Rektifikation im Vakuum ($b = 13$ mm) wurden unter teilweiser Zersetzung hieraus zwei Hauptfraktionen erhalten: a) -180° , helles Öl mit 2.8 bzw. 2.9 % N, b) $180-200^{\circ}$ dickes Öl mit 5.5 % N. Die Vorläufe enthalten also offenbar einen stickstofffreien Körper; die zweite Fraktion, die auch nach längerem Stehen flüssig blieb, kann ein Gemisch des Nitrophenoxymalonsäuredimethylesters (Schmp. 101° , Sdp. $221-222^{\circ}$ bei 15 mm, $N = 5.2\%$) mit dem im folgenden beschriebenen Nitrophenoxymethoxymalonsäuredimethylester (Schmp. $65-67^{\circ}$, Sdp. 188° bei 12 mm, $N = 4.7\%$) sein. Zu Trennungen reichten die Mengen nicht aus. Die durch Ligroin vom Öl befreiten krystallinischen Reste beider Portionen (20.5 bzw. 20.3 g) wurden vereinigt und systematisch zunächst mit Methylalkohol krystallisiert. Erhalten 1) *Bis*-Ester-A 10 g, Schmp. 175° . 2) 0.9 g Zwischenfraktionen, aus denen durch weiteres Umkrystallisieren *Bis*-nitrophenoxyessigsäuremethylester (s. u.), Schmp. 146° , isoliert wurde. 3) *Bis*-Ester-B 5 g, Schmp. 136° . 4) Mutterlaugenrückstände 25.8 g. Die Auskochen der letzteren mit Ligroin vom Sdp. $70-80^{\circ}$ ergaben die Fraktionen:

4. a) 2.8 g, Schmp. $65-75^{\circ}$, $N = 5.3\%$; b) 2.5 g, Schmp. $65-75^{\circ}$, $N = 5.5\%$;

c) 2.0 g, Schmp. $65-75^{\circ}$, $N = 5.6\%$, die nicht als Nitrophenoxymethoxymalonester (Schmp. $65-67^{\circ}$) anzusehen sind, da sie ebenso wie die folgenden d) 1.7 g, Schmp. $70-87^{\circ}$, $N = 6.4\%$:

e) 1.7 g, Schmp. 70–87°, N = 6.2 %; f) 1.3 g, Schmp. 80–95°, N = 5.1 %; durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Nitrophenoxymalonsäuredimethylester, Schmp. 101°, ergaben. Hier hätte sich der Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester zeigen müssen.

Das beim Auskochen mit Ligoïn ungelöst gebliebene wurde aus Methylalkohol krystallisiert.

g) 6.7 g, Schmp. 122–132°, N = 7.1 %; hieraus durch wiederholtes Umkrystallisieren: 6 g *Bis*-Ester-B, Schmp. 133–135° und wenig vom Schmelzintervall 88–100°; h) aus der Mutterlauge von g): 6.9 g, Schmp. 92–100°, die bei weiterer Zerlegung ebenso wie g) nur Fraktionen mit Schmp. 98–100° (5.6 % N) 99–101° (5.4 % N) also Nitrophenoxymalonsäuredimethylester lieferten.

Verhältnis der *Bis*-Ester-A : B = 48 : 52.

Die Destillation der letzten alkoholischen Mutterlaugen an der Luft ergab keinen Methoxy- oder Dimethoxymalonsäuredimethylester. Die Fraktion a) 200–270°, betrug nur 2.1 g und war stickstoffhaltig. Ebenso die folgenden: b) 270–290° (3.2 g); c) 290–300° (1.6 g); d) oberhalb 300° (1.6 g). b) und d) schieden Krystalle ab, ihre Menge war aber zu gering, um sie mit dem vermuteten Nitrophenoxymethoxymalonsäuredimethylester (Schmp. 65–67°) zu identifizieren. Sie schmolzen teils zwischen 52 und 53° (b) teils von 57–59° (c). Jedenfalls war auch hier kein Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester (Schmp. 121°) vorhanden.

VII. 1) 13.5 g Nitrophenoxymalonsäuredimethylester in 150 ccm Methylalkohol;

2) 1.15 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol;

3) 6.3 g Jod in 100 ccm absolutem Äther. Die tiefrote Lösung von 1) und 2) entfärbte die partienweise zugegossene Jodlösung sofort. Nach dem Abdestillieren hinterblieben braune Krystalle, denen Wasser das Jodnatrium entzog. Unsetzung nach der Titration: 78.4 %. Das in Wasser unlösliche wurde aus Methylalkohol fraktioniert, krystallisiert und lieferte folgende Anteile: a) Schmp. 175°, b) Schmp. 146° (s. u. *Bis*-nitrophenoxyessigsäuremethylester), c) Schmp. 136°, d) Schmp. 101°, erwies sich als Ausgangsmaterial:

0.2656 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{11}H_{11}O_7N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.52.

e) Die Mutterlaugen von d) lieferten nach längerem Stehen weitere Krystallanteile, aus denen durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol noch Anteile der sub b) und c) aufgeführten Körper, sowie ein Gemisch von a) und c), Schmp. 138–155° mit 7.11 % Stickstoff (ber. für *Bis*-nitrophenoxymalonsäuredimethylester, 6.90 %) erhalten wurde. Mit Rücksicht auf diese komplizierten Löslichkeitsverhältnisse mußte von einem quantitativen Aufarbeiten abgesehen

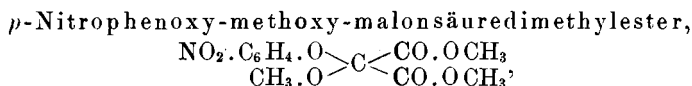
werden; auch das Verhältnis von A : B konnte hier nicht festgestellt werden.

VIII. 8.7 g Nitrophenoxybrommalonsäuredimethylester, in 100 ccm Methylalkohol gelöst, mit 0.57 g Natriummetall in 10 ccm Methylalkohol gelöst, vermischt, dann der Holzgeist verjagt. Die 8.8 g Rückstand mit Benzol extrahiert gaben 3.15 g Natriumsalz (Titration nach Volhard: 87.5 % Umsetzung). Aus dem Benzolrückstand (5.5 g) wurden durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol 0.99 g *Bis*-nitrophenoxymalonsäuredimethylester, Schmp. 175° (s. o.), isoliert und 0.4 g Zwischenfraktionen. Der Rest ergab nach mehrfacher Krystallisation aus niedrig siedendem Ligroin 4.1 g glänzend weiße Blättchen, die in Ligroin schwer, in Eisessig gut, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich waren. Schmp. 65–67°. Sdp. 188° bei 12 mm.

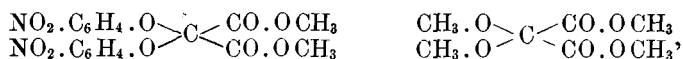
0.1810 g Sbst.: 0.3199 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 0.2378 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1511 g Sbst.: 6.4 ccm N (27°, 757 mm). — 0.2620 g Sbst.: 8.5 ccm N (27°, 757 mm).

C₁₂H₁₃O₈N. Ber. C 48.16, H 4.35, N 4.68.
Gef. » 48.19, 48.33, » 4.69, 4.39, » 4.81, 4.78.

Hiernach liegt das normale Substitutionsprodukt:



vor. Der den 0.99 g Bisnitrophenoxy-Ester entsprechende Bis-methoxy-Ester (ber. 0.47 g):



konnte nicht gefunden werden.

Bis-p-nitrophenoxy-malonsäurediäthylester,
 (NO₂·C₆H₄·O)₂C(CO·OC₂H₅)₂. A-Form, Schmp. 144°.

Langgestreckte schmale, sechsseitige Tafeln oder Haufwerk von Nadeln aus Äthylalkohol. Am schwersten löslich in Ligroin, mit zunehmender Leichtigkeit in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester, Eisessig.

Analysen der auf acht Wegen erhaltenen Präparate (s. u.):

I. 0.1294 g Sbst.: 0.2485 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 751 mm).

II. 0.1331 g Sbst.: 0.2560 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1810 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 776 mm).

III. 0.1402 g Sbst.: 0.2632 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 0.2880 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.2016 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 762 mm). — 0.1710 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 760 mm).

IV. 0.1420 g Sbst.: 0.2723 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1603 g Sbst.: 0.3081 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.1611 g Sbst.: 9.3 ccm N (28°, 758 mm). — 0.2040 g Sbst.: 12.4 ccm N (28°, 758 mm).

V. 0.1415 g Sbst.: 0.2719 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.1652 g Sbst.: 0.3174 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 9.4 ccm N (25°, 757 mm). — 0.1710 g Sbst.: 10.0 ccm N (25°, 757 mm).

VI. 0.1610 g Sbst.: 0.3092 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1583 g Sbst.: 0.3042 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 9.4 ccm N (26°, 761 mm). — 0.1561 g Sbst.: 9.2 ccm N (26°, 762 mm).

VII. 0.1510 g Sbst.: 0.2903 g CO₂, 0.0699 g H₂O. — 0.1801 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 739 mm). — 0.1799 g Sbst.: 10.2 ccm N (19°, 776 mm).

VIII. 0.2017 g Sbst.: 0.3882 g CO₂, 0.0759 g H₂O. — 0.2080 g Sbst.: 12.0 ccm N (23°, 759 mm).

C ₁₉ H ₁₈ O ₁₀ N ₂ .	Ber.	C 52.53,	H 4.15,	N 6.46.
	Gef. I. »	52.37,	» 4.40,	» 6.90.
	» II. »	52.44,	» 4.18,	» 6.65.
	» III. »	52.41, 52.35,	» 4.26, 4.22,	» 6.81, 6.70.
	» IV. »	52.30, 52.42,	» 4.22, 4.20,	» 6.68, 6.91.
	» V. »	52.42, 52.41,	» 4.01, 4.26,	» 6.60, 6.69.
	» VI. »	52.38, 52.41,	» 4.14, 4.26,	» 6.69, 6.67.
	» VII. »	52.51,	» 4.11,	» 6.50, 6.61.
	» VIII. »	52.48,	» 4.22,	» 6.66.

B-Form, Schmp. 119°.

Weiß, schwach gelbstichige Nadeln (aus Weingeist).

In allen Solventien leichter löslich als die A-Form. Trennungsmittel: Äthylalkohol. Verhält sich beim Erhitzen unter 20 mm wie die B-Form des Methylesters.

Analysen der auf drei Wegen erhaltenen Präparate (siehe die Methoden V, VII und VIII im Folgenden):

V. 0.1440 g Sbst.: 0.2766 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1800 g Sbst.: 10.5 ccm N (27°, 754 mm). — 0.1712 g Sbst.: 10.2 ccm N (25°, 757 mm).

VII. 0.1521 g Sbst.: 0.2922 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.1641 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0639 g H₂O. — 0.1741 g Sbst.: 10.1 ccm N (19°, 758 mm). — 0.2259 g Sbst.: 13.4 ccm N (21°, 758 mm).

VIII. 0.1642 g Sbst.: 0.3165 g CO₂, 0.0630 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 758 mm). — 0.1890 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 758 mm).

C ₁₂ H ₁₈ O ₁₀ N ₂ .	Ber.	C 52.53,	H 4.15,	N 6.46.
	Gef. V. »	52.37,	» 4.22,	» 6.60, 6.69.
	» VII. »	52.41, 52.38,	» 4.38, 4.35,	» 6.78, 6.89.
	» VIII. »	52.57, 52.60,	» 4.29, 4.24,	» 6.79, 6.79.

Darstellungen aus:

I. Dichlormalonsäureester (im Überschuß) wurde mit Natrium-*p*-nitrophenolat im Ölbad auf 200° erhitzt, bis die rote Farbe verschwunden war. Die Masse wurde mit Äther extrahiert, der nach dem Abdestillieren des Äthers sich ausscheidende feste Teil abgenutscht und aus dem Filtrat der überschüssige Dichlormalonester im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde beim Reiben mit Methylalkohol krystallinisch. Die vereinigten festen Produkte lieferten beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol die A-Form, Schmp. 144°. Die Mutterlaugen gaben Öle.

II. 13.65 g Chlorbrommalonsäurediäthylester, 16.1 g Natriumnitrophenolat und 50 ccm Xylol ließen auch nach 20-stündigem Kochen die Rotfärbung deutlich erkennen. Bei Verwendung von überschüssigem Halogenester dagegen verschwand sie. Aufarbeitung und Resultat wie sub I. A-Form, Schmp. 144°.

III. 32.2 g Dibrommalonsäurediäthylester, 32 g Natriumsalz, 50 ccm Xylol (2 Mol.) hatten nach vierstündigem Kochen die rote Farbe verloren. Umsetzung zufolge der Titration 97 %; 43 g A-Ester; Schmp. 144°; geringe harzige Massen.

5.64 g Salz, 5.565 g Ester, 50 ccm Xylol (0.35 Mol.) nach 20 Stunden 86 % Umsetzung.

IV. 11.3 g Nitrophenoxybrommalonsäurediäthylester, 4.83 g Natriumnitrophenolat, 25 ccm Xylol hatten nach 9-stündigem Kochen 97 % Umsetzung gegeben. Der organische Rückstand wog 12.7 g (ber. 13 g); hieraus 12.5 g A-Ester; Schmp. 144° und 0.2 g bromhaltige Mutterlauge.

V. 10 g *Bis*-nitrophenoxymalonsäure in 100 g Äthylalkohol gelöst; 4 Stunden Chlorwasserstoffgas durchgeleitet. Nach der üblichen Aufarbeitung ergaben sich 6.1 g unveresterte Säure; 2.1 g A-Ester; Schmp. 144°; 0.5 g Zwischenfraktionen: 1.0 g B-Ester; Schmp. 119°; 0.3 g Mutterlauge. Hiernach kommen bei 100 Teilen etwa 52 A auf 48 B.

VI. 31 g Nitrophenoxybrommalonsäurediäthylester, 37.6 g Natriumnitrophenoxymalonsäurediäthylester, 50 ccm Xylol hatten nach 5-stündigem Kochen vollständige Umsetzung ergeben. Die fraktionierte Krystallisation der 55 g Rohester aus Alkohol ergab 12 g A-Ester; Schmp. 144°; 9 g Schmp. 107—109° (s. u. bei »*Bis*-nitrophenoxyacetylentetracarbonsäureäthylester«); 31 g bromfreie bräunliche zähe Öle, die auch nach längerem Stehen nur wenig Krystalle absetzten.

VII. 18.8 g Nitrophenoxybrommalonsäurediäthylester, der noch etwa 15 % unbromierten Ester enthielt, in 100 ccm Alkohol, 1.15 g Natrium, in 10 ccm Äthylalkohol gelöst, mit 14.85 g Nitrophenoxymalonsäurediäthylester, in 150 ccm warmem Alkohol gelöst, versetzt. Nach der Mischung der Ingredienzien wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verrieben, das wäßrige Filtrat nach Volhard titriert. Die Umsetzung betrug 78 % resp. da der Bromester 85-prozentig war, 92 %. Aus den in Wasser unlöslichen Anteilen (26.5 g) konnten durch fraktioniertes Auskochen mit Alkohol und darauffolgendes Umkrystallisieren isoliert werden: a) A-Ester,

Schmp. 144°, b) B-Ester, Schmp. 119°, c) Schmp. 85—86°. Letzteres war der Nitrophenoxymalonsäurediäthylester (siehe die vorhergehende Abhandlung).

0.1891 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{13}H_{15}O_7N$. Ber. N 4.71. Gef. N 5.05.

VIII. 14.85 g Nitrophenoxymalonsäurediäthylester in 150 ccm Alkohol, 1.15 g Natrium in 10 ccm Alkohol, 6.3 g Jod in 100 ccm absoluten Äther; nach erfolgter Reaktion ergab die fraktionierte Auskochung bezw. das Umkrystallisieren mit Äthylalkohol: a) A-Ester, Schmp. 144°, b) B-Ester, Schmp. 119°, c) Schmp. 85—86°; d) dunkelgefärbte jodoformhaltige Mutterlaugen, e) war das Ausgangsmaterial.

0.2110 g Sbst.: 9.0 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{13}H_{15}O_7N$. Ber. N 4.71. Gef. N 4.96.

Bis-nitrophenoxy-malonsäure, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO.OH)_2$.

Dargestellt durch Verseifung der Dimethyl- (4.4 g) bezw. Diäthylester (4.7 g), indem auf 1 Mol. 3 Mol. Ätzkali (1.7 g in 5 g Wasser) genommen und die Mischung durch einige Tropfen Alkohol benetzt wurde. Es wurde bis zum Eintreten der Lösung gekocht, dann erkalten lassen, mit Salzsäure übersäuert (manchmal fällt ein schwer lösliches saures Salz), ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, vorsichtig eingeeengt, mit Ligroin gefällt und der Rest des Äthers durch Verdunsten im Vakuum weggeschafft. Gereinigt durch Lösen in Äther und Füllen mit Ligroin.

Harte, rhomboedrische Krystalle ohne scharfen Schmelzpunkt. Bei 127—129° geht Kohlensäure weg, die Masse bleibt bis 185° fest, dann tritt bei 189° Schmelzen der entstandenen *Bis*-nitrophenoxyessigsäure (s. u.) ein. Letztere entsteht auch beim Eindunsten oder Kochen der wäßrigen Lösung, sowie beim Erhitzen der Rohsäure, wenn der Ätherrückstand im Dampfbad heißer wird als Ätherdampf. *Bis*-*p*-nitrophenoxymalonsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, so daß von der Bestimmung der elektrolitischen Dissoziationskonstante abgesehen werden mußte; in heißem Wasser ist sie löslich und scheidet sich beim Erkalten sofort wieder ab. Schwer löslich ferner in Ligroin, Chloroform, Benzol; löslich in Eisessig unter Zersetzung; leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Aceton, Essigsäureäthylester.

Die Analysenpräparate stammen von den Methylestern der oben mit römischen Ziffern versehenen Darstellungen: a) VII. A-Form, b) VI. B-Form; den Äthylestern: c) II. A-Form; d) VII. A-Form; e) VIII. B-Form.

a) 0.1770 g Sbst.: 0.3087 g CO_2 , 0.0443 g H_2O . — 0.1841 g Sbst.: 0.3214 g CO_2 , 0.0448 g H_2O . — 0.2028 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 765 mm). — 0.1622 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 773 mm).

b) 0.1621 g Sbst.: 0.2819 g CO₂, 0.0406 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 0.2787 g CO₂, 0.0399 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 10.5 ccm N (28°, 758 mm). — 0.1461 g Sbst.: 9.4 ccm N (23°, 769 mm).

c) 0.1600 g Sbst.: 0.2790 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 0.2619 g CO₂, 0.0361 g H₂O. — 0.1910 g Sbst.: 12.7 ccm N (16°, 739 mm). — 0.1689 g Sbst.: 11.4 ccm N (22°, 748 mm).

d) 0.1876 g Sbst.: 0.3268 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.2058 g Sbst.: 0.3583 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1622 g Sbst.: 10.7 ccm N (25°, 740 mm). — 0.1441 g Sbst.: 9.1 ccm N (20°, 760 mm).

e) 0.1501 g Sbst.: 0.2613 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 0.2963 g CO₂, 0.0427 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 10.4 ccm N (24°, 766 mm).

C₁₅H₁₀O₁₀N₂. Ber. C 47.62, H 2.64, N 7.41.

Gef. a) » 47.57, 47.61, » 2.80, 2.72, » 7.59, 7.55.

» b) » 47.54, 47.50, » 2.81, 2.79, » 7.42, 7.52.

» c) » 47.54, 47.57, » 2.73, 2.69, » 7.55, 7.70.

» d) » 47.51, 47.48, » 2.61, 2.88,ⁱ » 7.38, 7.38.

» e) » 47.48, 47.53, » 2.73, 2.81, » 7.54, 7.55.

Natriumsalz. 10.6 g Säure in Methylalkohol mit 1.3 g Natrium in 30 ccm Methylalkohol vermischt, ergaben sofort einen weißen voluminösen Niederschlag. Aus dem Filtrat wurden nur noch 0.5 g Salz gewonnen. Das Natriumsalz wurde im Vakuumexsiccator getrocknet. Es färbt sich kanariengelb und löst sich leicht in Wasser mit schwach gelber Farbe, die Lösung reagiert neutral. Es ist schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Verbrennt an der Luft unter Verpuffung.

0.5088 g Sbst.: 0.1661 g Na₂SO₄. — 0.5237 g (bei 100° getrocknet) Sbst.: 0.1730 g Na₂SO₄.

C₁₅H₈O₁₀N₂Na₂. Ber. Na 10.9. Gef. Na 10.68, 10.7.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit (Basizität) wurden 0.3297 g in 25 ccm Wasser gelöst = $\frac{1}{32}$ M ($\nu = 32$). Aus den Messungen resultierte $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 32$, während für Dinatriumsalze zweibasischer organischer Säuren in der Literatur Werte von 15—20 sich finden.

Das Natriumsalz reagierte mit Jodmethyl weder in siedendem Benzol noch in Xylol. Als mit letzterem Lösungsmittel (10 bzw. 5 ccm) je 3 g Salz und 5 g Jodid auf 140° bzw. 200° unter Druck 4 Stunden erhitzt waren, ließ sich gleichfalls kein Ionenjod quantitativ bestimmt. Es hatten sich sehr geringe Mengen des *Bis*-Nitrophenoxyessigsäuredimethylester, Schmp. 145—146° gebildet. Mithin war Spaltung in Carbonat eingetreten. Im Rohr zeigte sich kleiner Druck. In etwas größerer Menge (2.5 g) entstand der *Bis*-nitrophenoxyessigester, Schmp. 146°, als 3 g Kalium (3 Atome) in 50 ccm Methylalkohol gelöst, mit 10.6 g A-Form des *Bis*-nitrophoxymalonsäuredimethylesters, Schmp. 175° (1 Mol.) solange auf dem Wasserbad erwärmt wurden, bis alles gelöst war und die tiefgelbe Lösung mit 22 g Methyljodid (6 Mol.) weiter gekocht

wurde. Es trat sofort Aufhellung der Farbe und nach kurzer Zeit neutrale Reaktion ein. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wurde der Rückstand mit Wasser behandelt und aus dem Ungelösten der substituierte Essigester durch Umkrystallisieren aus Benzol und Methylalkohol rein erhalten. Andere Krystallfraktionen wurden nicht beobachtet.

Silbersalz. Die alkoholische Lösung der Säure wurde mit in Alkohol gelöstem überschüssigem Silbernitrat versetzt, der weiße flockige Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Es ist löslich in Ammoniak, in Salpetersäure und verändert Aussehen und Zusammensetzung nicht bei 100°. Die bei Präparaten verschiedener Darstellung durch Titration nach Volhard ermittelten Prozente Silber schwankten von 33.9 bis 34.8, während für das wasserfreie neutrale Salz sich 36.5, für ein Salz mit 1 H₂O 34.8 berechnen. 3.75 g Salz wurden mit 2 g Jodmethyl und 10 ccm Benzol 2 Stunden gekocht, dann filtriert und der Niederschlag mit heißem Benzol gewaschen. Er gab an Salpetersäure kein Silber ab, war also Jodsilber. Aus dem Benzolfiltrat wurde durch Abdestillieren im Vakuum, Umkrystallisieren des Rückstands aus Aceton und Methylalkohol die A Form des *Bis*-Esters, Schmp. 174—175° erhalten.

Bis-p-nitrophenoxy-essigsäure, (NO₂.C₆H₄.O)₂CH.CO.OH.

Weiß, lange, verfilzte Nadeln (aus Wasser), Schmp. 188—189°.

Schwer löslich in Wasser, Ligroin, Benzol; löslich in Eisessig, Chloroform; leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Aceton, Essigester.

Die Analysenpräparate a—e waren gewonnen worden aus den ihrer Bezeichnung entsprechenden *Bis*-nitrophenoxymalonsäuren a—e (s. o.) durch Erhitzen auf 170° oder durch anhaltendes Kochen mit Wasser. Die zu den Analysen f—i verwendeten Präparate waren direkt aus den *Bis*-nitrophenoxymalonsäureestern gewonnen worden, indem nach der Verseifung die durch Salzsäure und Äther isolierte Rohsäure nach dem Abdestillieren des Äthers im Dampfbad belassen wurde. Es stammen f) aus Dimethylester A; g) aus Dimethylester B; h) und i) aus den entsprechenden Diäthylestern A und B. Die unter k) mitgeteilte Analyse bezieht sich auf die aus dem unten beschriebenen *Bis*-nitrophenoxyessigsäuremethylester durch Verseifung erhaltene Säure.

a) 0.1901 g Sbst.: 0.3501 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1790 g Sbst.: 0.3295 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.2073 g Sbst.: 15.2 ccm N (17°, 745 mm). — 0.1748 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 745 mm).

b) 0.1480 g Sbst.: 0.2726 g CO₂, 0.0413 g H₂O. — 0.1711 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1764 g Sbst.: 12.4 ccm N (16°, 765 mm). — 0.1528 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 765 mm).

c) 0.1710 g Sbst.: 0.3218 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.1968 g Sbst.: 0.3616 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 9.2 ccm N (25°, 740 mm). — 0.1350 g Sbst.: 10.1 ccm N (22°, 746 mm).

d) 0.1660 g Sbst.: 0.3049 g CO₂, 0.0499 g H₂O. — 0.1659 g Sbst.: 0.3046 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1540 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 767 mm). — 0.1310 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 767 mm).

e) 0.1420 g Sbst.: 0.2613 g CO₂, 0.0391 g H₂O. — 0.1411 g Sbst.: 0.2605 g CO₂, 0.0394 g H₂O. — 0.1731 g Sbst.: 12.7 ccm N (26°, 762 mm). — 0.1731 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 765 mm).

f) 0.1390 g Sbst.: 0.2616 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 0.2394 g CO₂, 0.0371 g H₂O. — 0.1366 g Sbst.: 10.2 ccm N (27°, 767 mm). — 0.1365 g Sbst.: 10.2 ccm N (28°, 768 mm).

g) 0.2019 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 765 mm). — 0.1860 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 755 mm).

h) 0.2101 g Sbst.: 0.3869 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1710 g Sbst.: 0.3147 g CO₂, 0.0469 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 14.0 ccm N (28°, 758 mm). — 0.1906 g Sbst.: 14.0 ccm N (25°, 768 mm).

i) 0.1616 g Sbst.: 0.2980 g CO₂, 0.0348 g H₂O. — 0.1820 g Sbst.: 0.3344 g CO₂, 0.059 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1650 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 762 mm).

k) 0.1882 g Sbst.: 0.3540 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

C ₁₄ H ₁₀ O ₈ N ₂ .	Ber.	C 50.30,	H 2.99,	N 8.37.
	Gef. a)	» 50.22, 50.19,	» 3.10, 3.09,	» 8.48, 8.47.
	b)	» 50.21, 50.23,	» 3.12, 3.15,	» 8.37, 8.38.
	c)	» 50.14, 50.09,	» 3.33, 3.32,	» 8.50, 8.52.
	d)	» 50.10, 50.07,	» 3.30, 3.24,	» 8.28, 8.31.
	e)	» 50.18, 50.23,	» 3.08, 3.12,	» 8.42, 8.43.
	f)	» 50.16, 50.21,	» 3.18, 3.19,	» 8.60, 8.59.
	g)	» — —	» — —	» 8.33, 8.42.
	h)	» 50.22, 50.18,	» 3.09, 3.08,	» 8.33, 8.53.
	i)	» 50.29, 50.10,	» 3.01, 3.13,	» 8.48, 8.49.
	k)	» 50.12, —,	» 3.06, —,	» — —

Beim längeren Erhitzen im Ölbad auf 195—200° verliert die *Bis-p*-nitrophenoxyessigsäure Kohlensäure (gef. 7 bzw. 8 %, ber. für 1 Mol. 13 %). Der Rückstand ist bis auf einen geringen Teil (13 % der verarbeiteten Säure) in Äther löslich. Das braune, flockige Unlösliche schmolz zwischen 130° und 140° und enthielt 5.7 % N. Das Hauptprodukt der Zersetzung ist *p*-Nitrophenol, Schmp. 115°. Die analysierten Präparate sind mit den Buchstaben der ihnen entsprechenden oben entwickelten *Bis*-nitrophenoxyessigsäure bezeichnet.

c) 0.1330 g Sbst.: 0.2522 g CO₂, 0.0428 g H₂O. — 0.0729 g Sbst.: 6.4 ccm N (22°, 765 mm).

g) 0.1110 g Sbst.: 0.2109 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.1118 g Sbst.: 0.2123 g CO₂, 0.0378 g H₂O. — 0.1466 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 770 mm).

g') 0.1460 g Sbst.: 12.8 ccm N (70°, 770 mm).

i) 0.1120 g Sbst.: 0.2125 g CO₂, 0.0378 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 11.5 ccm N (23°, 759 mm). — 0.1949 g Sbst.: 17.0 ccm N (22°, 760 mm).

i') 0.1559 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 747 mm).

C ₆ H ₅ O ₃ N.	Ber.	C 51.80,	H 3.60,	N 10.07.
	Gef. c)	» 51.70,	» 3.60,	» 10.26.
	g)	» 51.83, 51.80,	» 3.39, 3.78,	» 10.24.
	g') (aus der Mutterlauge von g)	» 10.47.		
	i) C 51.76,	H 3.78,	» 10.29, 10.12.	
	i') (aus der Mutterlauge von i)	» 10.27.		

Bis-p-nitrophenoxy-essigsäuremethylester,
(NO₂.C₆H₄.O)₂CH.CO.OCH₃.

Darstellung aus der Säure, die a) aus dem hochschmelzenden *Bis-nitrophenoxy-malonsäurediäthylester*, b) aus dem niedrigschmelzenden *Diäthylester* gewonnen war, durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

Bildung aus Natrium-nitrophenoxy-malonsäuredimethylester mit c) Nitrophenoxy-brom-malonsäuredimethylester; d) mit Jod (s. o.), e) aus *bis-nitrophenoxy-malonsäurem Natrium* (sehr wenig); f) aus dem entsprechenden Kaliumsalz und Jodmethyl.

Bis 2 cm lange prismatische Nadeln (aus Methylalkohol); Schmp. 146°.

Schwer löslich in Äther, Ligroin; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Essigester, Eisessig; leicht löslich in Aceton, Chloroform.

a) 0.1640 g Sbst.: 0.3109 g CO₂, 0.0527 g H₂O. — 0.2022 g Sbst.: 0.3836 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.2028 g Sbst.: 13.8 ccm N (15°, 744 mm). — 0.1721 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 772 mm).

b) 0.1670 g Sbst.: 0.3162 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1205 g Sbst.: 0.2284 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1860 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 772 mm). — 0.1244 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 758 mm).

c) 0.1970 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 759 mm). — 0.1529 g Sbst.: 11.0 ccm N (23°, 763 mm).

d) 0.1611 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.0513 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 0.3049 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1831 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 773 mm). — 0.1572 g Sbst.: 11.0 ccm N (21°, 773 mm).

C ₁₅ H ₁₂ O ₈ N ₂ .	Ber.	C 51.72,	H 3.45,	N 8.05.
	Gef. a)	» 51.70, 51.73,	» 3.61, 3.70,	» 8.13, 8.19.
	b)	» 51.63, 51.71,	» 3.58, 3.72,	» 8.21, 8.17.
	c)	» — — ,	» — — ,	» 8.00, 8.34.
	d)	» 51.80, 51.72,	» 3.56, 3.68,	» 8.29, 8.20.

Der Ester gibt bei der Verseifung die ursprüngliche Säure (s. o.).

Bis-p-nitrophenoxy-essigsäureäthylester,
 $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2 \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5.$

Darstellung mittels Alkohol und Chlorwasserstoff aus der obigen Säure, die a) aus dem hoch-, b) aus dem niedrigschmelzenden *Bis-nitrophenoxy-malonsäurediäthylester* stammte. Als Nebenprodukt ist der Äthylester nicht bei Verkettungsreaktionen aufgefunden worden.

Weiß, sternförmig gruppierte Nadelchen (aus Weingeist); Schmp. 137°. Schwer löslich in Äther, Ligroin; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Essigester, Eisessig; leicht löslich in Aceton, Chloroform.

a) 0.1610 g Sbst.: 0.3122 CO₂, 0.0723 g H₂O. — 0.1472 g Sbst.: 0.2860 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1745 g Sbst.: 11.7 ccm N (15°, 744 mm). — 0.1470 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 760 mm).

b) 0.1297 g Sbst.: 0.2524 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.1472 g Sbst.: 0.2860 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1563 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 760 mm). — 0.1465 g Sbst.: 10.2 ccm N (25°, 758 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}$	Ber.	C 53.03,	H 3.87,	N 7.74.
Gef. a)	»	52.88, 52.98,	» 3.99, 4.0,	» 7.82, 7.89.
» b)	»	53.07, 53.09,	» 4.03, 3.99,	» 7.98, 7.87.

Bis-p-nitrophenoxy-acetylentetracarbonsäure-tetramethylester,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{OCH}_3)_2$
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{OCH}_3)_2.$

Darstellung aus Natrium-nitrophenoxy-malonsäuredimethylester und Nitrophenoxy-brom-malonsäuredimethylester in Xylol (s. o.).

Kleine, farblose Blättchen, bei langsamem Verdunsten bis 1 mm große, flächenreiche, abgestumpfte Pyramiden (aus Benzol). Schmp. 203°.

Schwer löslich in Äther, Ligroin; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Essigester, Eisessig; leicht löslich in Aceton, Chloroform.

0.2215 g Sbst.: 0.3980 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 0.2435 g CO₂, 0.0463 g H₂O. — 0.2199 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 763 mm). — 0.2024 g Sbst.: 9.2 ccm N (26°, 773 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{14}\text{N}_2$	Ber.	C 49.25,	H 3.74,	N 5.23.
Gef. »	»	49.11, 49.19,	» 3.92, 3.84,	» 5.21, 5.29.

Verseifung. 5.56 g Ester, 3.36 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser 4 Stunden gekocht. Ungelöst blieb 1 g. Die Rohsäure (4.0 g) war dunkelrotbraun, spaltete von 95° an Kohlensäure ab; sie wurde 4 Stunden auf 140° erhitzt, wobei 1.5 g Kohlensäure wegging. Die Schmelze wurde in Äther gelöst, wobei geringe Mengen grauer Flocken nachblieben. Die konzentrierte Ätherlösung wurde mit Ligroin gefällt und dann die Säure aus Wasser kristallisiert. Das Hauptanteil war *p*-Nitrophenol, Schmp. 113—114°.

0.1210 g Sbst.: 0.2293 g CO₂, 0.0392 g H₂O. — 0.1101 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 762 mm).

C₆H₆O₃N. Ber. C 51.80, H 3.60, N 10.07.

Gef. » 51.68, » 3.62, » 10.33.

Daneben traten leichte, wollige, farblose Nadeln in geringer Menge auf, die stickstofffrei waren, bei 180—181° schmolzen, beim Erhitzen Wasser abgaben und das Aussehen und den Geschmack von Bernsteinsäure besaßen.

Bis-p-nitrophenoxy-acetylentetracarbonsäure-tetraäthylester,

$$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$$

$$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$$

Darstellung aus Natrium-nitrophenoxy-malonsäure-äthylester und Nitrophenoxy-brom-malonsäureäthylester in Xylol (s. o).

Gelbstichige, sternförmig gruppierte Nadelchen (aus Alkohol). Schmp. 107—109°.

Leicht löslich in Ligroin, Äther; löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig, Benzol; leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform.

0.1572 g Sbst.: 0.3014 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 0.3821 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1404 g Sbst.: 0.2708 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 6.7 ccm N (27°, 757 mm). — 0.1602 g Sbst.: 6.7 ccm N (26°, 753 mm).

C₂₆H₂₈O₁₄N₂. Ber. C 52.70, H 4.73, N 4.73.

Gef. » 52.26, 52.62, 52.61, » 4.80, 4.89, 5.23, » 4.76, 4.74.

Mono-p-nitrobenzyl-acetylentetracarbonsäure-tetramethylester,

$$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{OCH}_3)_2$$

$$\text{HC}(\text{CO} \cdot \text{OCH}_3)_2$$

8.4 g Acetylentetracarbonsäuretetramethylester wurden in eine 1.5 g (2 Atome) Natrium enthaltende 10-prozentige Natrium-methylatlösung eingetragen. Unter Kälteentwicklung trat allmählich Lösung des Esters und Ausscheidung der Natriumverbindung ein. Zu diesem Brei wurden 11.1 g *p*-Nitrobenzylchlorid (2 Mol.), in Methylalkohol gelöst, hinzugegeben und tüchtig geschüttelt. Beim Erwärmen schied sich *p*-Dinitrostilben aus. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler war die Reaktion gegen Phenolphthalein neutral. Aus dem Filtrat des Natriumchlorids wurden durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol etwa 10 g des oben formulierten Monosubstitutionsproduktes erhalten.

Schwach gelbliche Nadeln, Schmp. 119—120°; unlöslich in Ligroin, löslich in Benzol, leicht löslich in Aceton, Chloroform sowie in heißem Methyl- und Äthylalkohol.

0.1367 g Sbst.: 0.2566 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.2033 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.3353 g Sbst.: 11.0 ccm N (15°, 745 mm). — 0.2889 g Sbst.: 9.0 ccm N (15°, 757 mm).

C₁₇H₁₉O₁₀N. Ber. C 51.39, H 4.79, N 3.52.

Gef. » 51.18, 51.44, » 4.99, 4.87, » 3.82, 3.69.

Aus den Mutterlaugen ließ sich ein gelbes Öl erhalten, das sowohl mit Wasserdämpfen als im Vakuum destilliert werden kann (Nitrobenzylmethyläther?).

Der beschriebene Mononitrobenzylkörper entstand neben Dinitrostilben auch, als der Acetylenester mit der 2 Natriumatomen entsprechenden Menge Natriummethylat in 10-prozentiger Lösung im Bombenrohr unter Verdünnung mit Benzol auf 120—130° erhitzt wurde. Daneben bildete sich ein fester, höher schmelzender Körper, der vielleicht das Diprodukt ist. Letzteres aus dem Monokörper, Natriummethylat und Nitrobenzylchlorid zu erzeugen, gelang in Methylalkohol nicht. Von 3.45 g Ester wurden 3 g zurückgehalten, das Chlorid war in Dinitrostilben übergegangen.

Bei den mitgeteilten Versuchen bin ich in ausdauernder Weise von den HHrn. Dr. Dr. Öchslen und Teletow aufs beste unterstützt worden.

441. Arnold Chazel:

Studien über Monosubstitutionsprodukte des diacylierten *p*-Phenylendiamins mit verschiedenen Säureresten.

[Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie organischer Stoffe an der K. K. Technischen Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 4. Juni 1907.)

G. Koller¹⁾ berichtet in seiner Arbeit »Substitutionsprodukte diacylierter Diamine der Benzolreihe mit verschiedenen Säureresten« über die orientierende Wirkung zweier durch Säurereste der Fettreihe substituierten Amidogruppen auf ein elektro-negatives Radikal. Nun war es mir von Interesse, dieses Verhalten zu studieren, wenn nur ein die Amidogruppe substituierender Säurerest der Fettreihe, der andere der Benzolreihe angehört.

Koller beobachtete die *p*-Acetylamidophenyloxaminsäure bei zwei verschiedenen Nitrierungsarten, und fand, daß sich die *p*-Acetylamidophenyloxaminsäure bei diesen Versuchen ebenso verhält wie

¹⁾ Diese Berichte **36**, 410 [1903].