

168. St. Opolski und T. Zwislocki: Über die Salze der
o- und p-Nitrophenyl-essigester.

(Eingegangen am 7. Juni 1916.)

Daß die Nitrophenylessigester mit Alkalien oder Alkoholaten violette Färbungen geben, wurde zuerst von T. Maxwell¹⁾ beobachtet. A. Meyer²⁾ wollte dies durch die Vermutung erklären, daß dabei ein Wasserstoff der Methylengruppe durch das Alkalimetall substituiert wird. Dieselbe Annahme machte auch W. Borsche³⁾, indem er dem aus Natriumäthylat und Dinitrophenylessigsäure-methylester in alkoholischer Lösung sich bildenden Salze die Formel $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ zuschreibt. Die Salze der nitrierten Phenylessigester hat unseres Wissens niemand zu isolieren und zu bestimmen versucht.

Wie der eine von uns mit A. Weinbaum angedeutet hat⁴⁾, schien es uns interessant, diese Salze näher kennen zu lernen. Wir haben uns dabei auf die Untersuchung der Äthylester der o- und p-Nitrophenylessigsäure beschränkt.

Die o-Nitrophenylessigsäure wurde nach A. Reißert⁵⁾ erhalten und mittels Äthylalkohols und Chlorwasserstoffs esterifiziert. Den entstandenen Ester vermochten wir trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, Benzol, Ligroin und Äther nicht auf den von Reißert angegebenen Schmp. 69° zu bringen. Er schmolz unscharf bei 65–67°, was vielleicht durch eine Verunreinigung mit dem p-Isomeren zu erklären wäre. Aus der ätherischen Lösung dieses Esters fällt das Natriumäthylat das dunkelviolette Salz, welches in absolutem Alkohol mit intensiv violetter Farbe schwer löslich ist. Auch die kleinsten Spuren von Wasser zersetzen es augenblicklich. Sogar in absolutem Alkohol ist es nicht haltbar; die violette Färbung macht bald einer schmutzigen Platz.

0.1372 g Sbst.: 0.0424 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NNa}$. Ber. Na 9.97. Gef. Na 10.03.

Das Kaliumsalz unterscheidet sich durch größere Löslichkeit in Alkohol. Es ist ebenfalls dunkelviolett und auf die Einwirkung der Feuchtigkeit sehr empfindlich.

0.1573 g Sbst.: 0.0545 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NK}$. Ber. K 15.83. Gef. K 15.55.

Infolge der großen Unbeständigkeit des Kaliumsalzes in alkoholischer Lösung wurde das Silbersalz durch längeres Schütteln des

¹⁾ B. **12**, 1765 [1879]. ²⁾ B. **21**, 1306 [1888]. ³⁾ B. **42**, 1310 [1909].

⁴⁾ B. **47**, 1560 [1914]. ⁵⁾ B. **30**, 1030 [1897] und **31**, 395 [1898].

festen-Kaliumsalzes mit alkoholischem Silbernitrat erhalten. Es ist dunkelbraun und in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erwärmen verpufft es plötzlich.

0.1632 g Sbst.: 0.0730 AgCl.

$C_{10}H_{10}O_4NAg$. Ber. Ag 34.15. Gef. Ag 33.72.

Der *p*-Nitrophenylessigester verhält sich seinem *o*-Isomeren ganz ähnlich. Seine Natrium- und Kaliumsalze sind im festen Zustande dunkelbraun und lösen sich in absolutem Alkohol mit einer schön violetten Färbung, welche bald in eine schmutzig-braune übergeht. Das Natriumsalz ist leichter löslich als das Kaliumsalz.

0.1049 g des Natriumsalzes: 0.0319 g Na_2SO_4 .

$C_{10}H_{10}O_4NNa$. Ber. Na 9.97. Gef. Na 9.86.

0.1791 g des Kaliumsalzes: 0.0629 g K_2SO_4 .

$C_{10}H_{10}O_4NK$. Ber. K 15.83. Gef. K 15.77.

In der Absicht, farbige Alkylderivate zu erhalten, haben wir die Kalium- und Silbersalze beider Ester der Einwirkung von Jodmethyl unter Ausschluß der Feuchtigkeit unterworfen. Es bildet sich dabei Kalium- eventuell Silberjodid und eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die sich bald zersetzt. Wir konnten daraus nichts Definierbares isolieren. Eine analoge Reaktion hat W. Borsche¹⁾ untersucht; nach seinem Befunde reagiert das Benzoylchlorid auf *p*-Nitrophenylessigester in Gegenwart von Natriumäthylat nicht.

Die intensive Färbung der Salze beider untersuchten farblosen Ester läßt sich nur durch eine Isomerisation im Sinne der Umwandlungstheorie von Hantzsch erklären. Eine Enol-Isomerisation, die hier wohl möglich wäre, ist mit der großen konstatierten Farbenvertiefung nicht vereinbar. Dagegen spricht auch die große Analogie mit den Salzen der Nitrophenyl-acetonitrile, die der eine von uns bald zu beschreiben beabsichtigt. Man muß annehmen, daß hier die Nitrogruppen und nicht die Carbonylgruppe sich bei der Salzbildung betätigen, was zu der Formel $C_2H_5O.CO.CH:C_6H_4:NO_2Me$ führt.

Lemberg, II. Chem. Universitätslaboratorium.

¹⁾ B. 42, 3596 [1909].