

Dies Salz ist bei weitem explosiver, als die früher von mir beschriebene Verbindung. Während diese in kleinen Mengen nur mässig verpufft, detonirt die reine Verbindung mit ausserordentlicher Heftigkeit. Wird dieselbe in einem Reagenzrohr lose zusammengedrückt und dann erhitzt, so ist die Explosion so heftig, dass das Rohr jedesmal in Staub verwandelt wird. Auch auf dem Platinblech explodirt die Substanz lebhaft. Erwärmt man eine kleine Probe der mit alkoholischem Natron gefällten, wenig explosiven Substanz auf dem Uhrglase kurze Zeit im Wasserbad, so geht sie rasch unter Verwitterung in die stark explodirende Verbindung über.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

304. Christian Göttig: Ueber die Bildung von Chlorhydrinestern im Allgemeinen und einen neuen Dichlorhydrinester der Anissäure.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor kurzer Zeit theilte ich mehrere Beobachtungen¹⁾ mit, wonach die Entstehung von Estern der drei Oxybenzoësäuren aus deren Lösungen in Glycerin unter Einwirkung von Salzsäure sich nicht in normaler Art unter ausschliesslicher Bildung von Oxybenzoësäureglycerinäthern, sondern in der Weise vollzieht, dass hauptsächlich Dichlorhydrinester der betreffenden Säure entstehen.

Bei meinen Versuchen, festzustellen, wie weit sich diese Anomalie auch auf andere Säuren ähnlicher und verschiedener Constitution erstreckt, hat sich bis jetzt herausgestellt, dass auch theilweise bei entsprechender Behandlung ganz anders constituirter Säuren, wie z. B. der Gallussäure und der Bernsteinsäure, Körper entstehen, welche bei Behandlung mit Kalilauge, durch Entwicklung eines von Epichlorhydrin herrührenden chloroformähnlichen Geruches, sich als Ester eines Dichlorhydrins kennzeichneten, während die der Oxybenzoësäure näher stehende Phtalsäure beispielsweise durch Einwirkung von Salzsäure chlorfreie Producte lieferte.

Bei der mehr oder minder beträchtlichen Schwierigkeit, diese Körper zu isoliren, ist es mir bis jetzt nur gelungen, einen Dichlorhydrinester der Anissäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_3\text{H}_5 \cdot \text{Cl}_2$, in nachfolgend beschriebener Weise rein zu gewinnen.

Bei mehrstündiger Behandlung einer über 100°C . im Kochsalzbade erhitzten Lösung von Anissäure in etwa dreissigfacher Menge reinen Glycerins mit Salzsäuregas bildete sich eine Substanz, die bei

¹⁾ Diese Berichte 24, 508, 2741, 3845; 25, 811.

einzelnen Versuchen sich in grösserer Menge krystallinisch ausschied, zumeist aber hauptsächlich in der Flüssigkeit gelöst blieb und aus derselben durch Extraction mit Aether in Gestalt von meistens radial gruppirten Krystallaggregaten gewonnen wurde.

Die Untersuchung des genannten Esters durch Behandlung mit Aetzkali und Barythydrat zeigte, dass dieser Körper bedeutend schwerer zersetzbar ist, als die auf entsprechende Weise aus den Oxybenzoësäuren erhaltenen Stoffe, so dass der für die Dichlorhydrinester charakteristische Chloroformgeruch beim Erhitzen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gar nicht, durch Behandlung mit Barythydrat oder sehr concentrirter Kalilauge schwächer als bei entsprechender Behandlung der Oxybenzoësäuredichlorhydrinester bemerkbar wurde. Doch liessen die Ergebnisse der Analyse sowie anderweitige Versuche keinen Zweifel darüber, dass der entstandene Körper ein Dichlorhydrinester der Anissäure war, und dürfte die schwächere Verbreitung des chloroformähnlichen Geruches darauf zurückzuführen sein, dass sich Epichlorhydrin durch Einwirkung sehr concentrirter Lösungen starker Basen bei höherer Temperatur unter Bildung von Glycerin zerlegt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Ber. für $C_{11}H_{12}O_3Cl_2$:		
Procente: C 50.19,	H 4.55,	Cl 26.91.
Gef. » » 49.92, 50.28, 50.28,	» 4.79, 4.75, 4.77,	» 27.07, 26.29.

Um bestimmte Anhaltspunkte für die Constitution zu haben, beziehungsweise festzustellen, dass der erhaltene Körper ein Ester der Anissäure war, wurde derselbe mit heiss concentrirter Kalilauge gekocht und das erhaltene Product mit Wasser ausgelaugt, sowie durch Salzsäure zerlegt. Der ausgeschiedene Krystallbrei zeigte nach dem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt zwischen 178° und 180° C. und erwies sich als Anissäure.

Ein gleiches Resultat ergab sich bei der Behandlung mit überschüssigem, im Krystallwasser geschmolzenen Barythydrat.

Hieraus ergibt sich, dass der hier in Rede stehende Körper ein Anissäureester ist, und dürfte es sich nur darum handeln, ob er der Ester des α -Dichlorhydrins, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, oder ein solcher des β -Dichlorhydrins¹⁾, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH \cdot CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, ist, von dem wiederum zwei verschiedene Modificationen, welche im Verhältniss der stereochemischen Isomerie stehen, theoretisch möglich sind.

¹⁾ Die von mir mit den Benennungen α - bzw. β -Dichlorhydrin belegten Körper werden theilweise in der chemischen Literatur auch umgekehrt resp. anders, z. B. im Fehling'schen Handwörterbuch primäres und secundäres Dichlorhydrin genannt. Wegen dieser Unklarheiten habe ich zur Vermeidung von Verwechslungen die Constitutionsformeln hier angegeben.

Hierüber dürften die Entstehungsbedingungen des in Rede stehenden Esters Aufklärung geben.

Die Thatsache, dass der Anissäureester bei einer über 100° C. liegenden Temperatur sich bildet, lässt mit Wahrscheinlichkeit darauf schliessen, dass hier die α -Verbindung vorliegt, insofern auch das α -Dichlorhydrin, durch dessen Einwirkung auf Anissäure oder dessen Chlorid sich die Entstehung dieses Esters erklärt, hauptsächlich über 100° C. aus Salzsäure und Glycerin entsteht, während bei niedrigerer Temperatur fast nur die Bildung des β -Dichlorhydrins beobachtet wird.

Der Anissäure- α -Dichlorhydrinester bildet Krystallnadeln, welche meist sternförmig gruppirt sind, bei 74—76° C. schmelzen und in Wasser schwer, dagegen in Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Durch Kochen mit verdünnter Alkalilösung ist derselbe schwer zersetzbar, zerfällt jedoch bei Erhitzung mit krystallisirtem Barythydrat oder heiss concentrirter Kalilauge unter Bildung von anissauren Salzen und Epichlorhydrin.

Berlin, den 15. Juni 1894.

305. D. Vorländer: Anilin und Isodibrombernsteinsäureester.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Zur Darstellung des Dianilinobernsteinsäureäthylesters gingen sowohl Gorodetzky und Hell¹⁾, als auch Lopatine²⁾ von dem bei 58° schmelzenden Dibrombernsteinsäureester aus.

Durch Einwirkung von Anilin auf den flüssigen Isodibrombernsteinsäureäthylester³⁾ entsteht kein isomerer, sondern der bekannte Dianilinobernsteinsäureester.

8 g Isodibrombernsteinsäureäthylester werden mit einem Ueberschuss von Anilin (15 g) und 10 ccm absolutem Alkohol 20 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das Product giebt nach der Behandlung mit salzsäurehaltigem Wasser und Aether, der ein braunes Harz aufnimmt, eine reichliche Menge gelblicher Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol die Gestalt weisser, glänzender Nadeln erhalten. Diese schmelzen bei 149—150°, sind schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Chloroform und warmem Benzol und zeigen alle Eigenschaften des Dianilinobernsteinsäureäthylesters (Ausbeute 4 g).

1) Diese Berichte 21, 1795.

2) Compt. rend. 105, 230.

3) Pictet, diese Berichte 13, 1671.