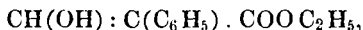


126. Wilhelm Wislicenus: Ueber das Verhalten alkalischer Lösungen des Formylphenylessigesters gegen Säuren.

(Eingegangen am 9. März.)

In einer Abhandlung über die Isomerie der Formylphenylessigester, die vor einiger Zeit an die Redaction der »Annalen« abgesendet worden ist und die demnächst zugleich mit einer Abhandlung von Claisen über ähnliche Isomerien erscheinen wird, habe ich das merkwürdige Verhalten der Natriumverbindung dieser Ester ausführlich beschrieben. Zu einer kurzen Bemerkung über diesen Gegenstand bin ich veranlasst durch eine ganz ähnliche Beobachtung, die soeben A. Hantzsch und Otto W. Schultze im hiesigen chemischen Institut beim Phenylnitromethan gemacht haben ¹⁾.

Wie ich früher bereits mitgetheilt habe, unterscheiden sich die beiden isomeren »Formylphenylessigester« durch ihre sauren Eigenschaften²⁾. Der flüssige, die blauviolette Eisenchloridreaction zeigende Ester ist die schwächer saure Form. Ich bezeichne ihn in Zukunft als α -Ester. Bei der Bestimmung der Constitution hat sich herausgestellt, das dieser Ester — entgegen einer früher geäußerten Vermuthung ³⁾ — »die Enolform«:



also Oxymethylenphenylessigester ist.

Sein Isomeres, der feste, keine Eisenchloridreaction zeigende β -Ester, besitzt weit stärker saure Eigenschaften und ist höchst wahrscheinlich als die »Aldoform«:



d. h. als der eigentliche Formylphenylessigester aufzufassen ⁴⁾

Von ganz besonderem Interesse scheint mir nun die Thatsache zu sein, dass die Isomerie auch noch bei den Metallverbindungen vorhanden ist und es steht damit offenbar die höchst auffallende Erscheinung in Zusammenhang, dass aus ein und derselben alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure der Ester in der flüssigen, schwächer sauren α -Form, durch überschüssige Schwefelsäure aber in der stärker sauren β -Form ausgefällt wird. Bezüglich der Erklärung, die ich für dieses Verhalten zu geben versucht habe, muss ich auf die ausführliche Abhandlung verweisen ⁵⁾.

¹⁾ Vergl. die in diesem Heft erscheinende Abhandlung von A. Hantzsch und Otto W. Schultze.

²⁾ Diese Berichte 28, 767.

³⁾ Diese Berichte 28, 769.

⁴⁾ Die Formylphenylessigester scheinen in dieser Beziehung eine besondere Stellung einzunehmen, da in solchen Isomeriefällen die stärker sauren Eigenschaften gewöhnlich den Enolformen eigen sind.

⁵⁾ Eingehend habe ich dieses Verhalten in einem am 10. Februar in der chemischen Gesellschaft zu Würzburg gehaltenen Vortrage besprochen.

Ein ganz ähnliches Verhalten ist nunmehr von Hantzsch und Schultze an der Lösung des Natriumnitrophenylmethans constatirt worden. Versuche, die ich an anderen Körpern angestellt habe und die fortgesetzt werden, deuten darauf hin, dass man die verschiedene Wirkung schwacher und starker Säuren (z. B. Kohlensäure und Schwefel- oder Salzsäure) auf alkalische Lösungen geradezu als Methode zur Aufsuchung labiler Isomerer von verschiedener Acidität wird benutzen können.

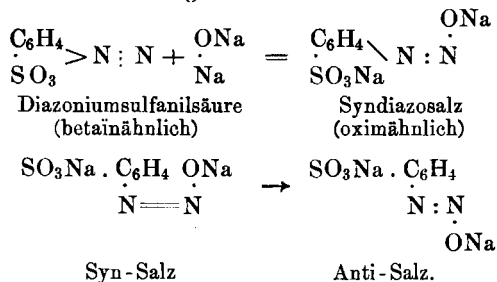
Würzburg, 6. März 1896.

127. D. Gerilowski und A. Hantzsch: Weiteres über die stereoisomeren Salze aus Diazosulfanilsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. März.)

Wie wir in unserer ersten Mittheilung¹⁾ nachgewiesen haben, lassen sich aus Diazosulfanilsäure oder richtiger aus Diazoniumsulfanilsäure durch Alkalien primär Synsalze isoliren, welche sich erst secundär in die stereoisomeren Antisalze umlagern. Diese Reactionen erfolgen nach dem Umwandlungsschema:



Von diesen Salzen war das Natriumsalz der Synreihe deshalb besonders wichtig, weil es im Gegensatz zu dem schwer rein darzustellenden Griess'schen normalen Diazobenzolkalium den ersten relativ leicht erhältlichen Repräsentanten der normalen Diazotate, d. i. sterisch gesprochen, der Syn-Diazotate darstellt. Es hat nun damals bereits gezeigt werden können, dass dieses Syn-Salz dem Anti-Salz analog constituit sein muss, d. i. nicht nach dem Ammonium- oder Diazoniumtypus, $\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{ONa}$, gebaut sein kann, weil zufolge der kryoskopischen Untersuchung beide Salze im Wesentlichen

¹⁾ Diese Berichte 28, 2002.