

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{11}N_2Cl_9$.

Procente: C 28.76, H 1.09, Cl 67.35, N 2.79.

Gef. » » 28.67, » 1.56, » 67.39, » 2.96.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, wie schon angedeutet, ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; er ist in der Kälte indifferent gegen verdünnte Säuren und Alkalien. Bei seiner trocknen Zersetzung entwickelt er einen Strom von Salzsäure, bei Verwendung einer grösseren, mehrere Gramme überschreitenden Menge kommt es zu einem stürmischen, zur Verharzung führenden Process, den man durch Kühlen mässigt, um zu einer wasserklaren Schmelze zu gelangen. Es werden, wie ich mich durch Titriren der aufgefangenen Salzsäure überzeugt habe, 18 pCt. von der verwendeten Substanz in Form von Chlorwasserstoff abgespalten, was unter Bezugnahme auf das eben gegebene Molekulargewicht des Körpers (1001.5) 5 Mol. Chlorwasserstoff entspricht.

Reducirt man die oben abgeleitete Formel entsprechend, so gelangt man zu $C_{24}H_6N_2Cl_{14}$ und $C_{24}H_{20}N_2$, Tetraphenylhydrazin, als dessen Derivat ich das oben geschilderte bemerkenswerthe Product anzusehen geneigt bin. Ich gedenke in der Folge auf dasselbe zurückzukommen.

Privat-Laboratorium Seiffendorf, Kr. Freystadt.

472. R. Anschütz und J. Drugman: Darstellung von Dicarbonestersäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. November.)

Vor etwas über Jahresfrist veröffentlichte Herr Emil Fischer in Gemeinschaft mit Hrn. A. Speier Beobachtungen¹⁾ über die Darstellung von Carbonsäureestern mittels verdünnter alkoholischer Lösungen von Mineralsäuren. Sie zeigten, dass z. B. überraschend kleine Mengen von Salzsäure genügen, um in der Wärme eine weitgehende Esterbildung herbeizuführen. In ihrer Abhandlung findet sich folgende Bemerkung: »Ferner haben Anschütz und Pictet den neutralen Weinsäureester durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung dargestellt, aber ihr Verfahren ist umständlicher und nicht ergiebiger als das unsrige.«

Bei der Esterification mittels Alkohols und Salzsäure handelt es sich erstens um die Esterbildung und zweitens um die Herausarbeitung des entstandenen Esters, um die Estergewinnung.

¹⁾ Diese Berichte 28, 3252.

²⁾ Diese Berichte 13, 1175.

Unzweifelhaft kürzt das Verfahren der HHrn. E. Fischer und A. Speier die Esterbildung beträchtlich ab, gegenüber der früher allgemein angewendeten Esterification mit concentrirter alkoholischer Salzsäure, wie sie auch Amé Pictet und ich mit der gewöhnlichen Weinsäure ausführten. Die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Weinsäurelösung wurde von uns 24 Stunden stehen gelassen, und dann nach Abdestilliren von Alkohol und wässriger Salzsäure, von neuem mit Alkohol und Salzsäuregas behandelt.

Anders liegt es bei der Estergewinnung. E. Fischer und A. Speier destillirten in der Regel nach Beendigung der Esterification den Alkohol zur Hälfte oder zu drei Vierteln ab, verdünnten den Rückstand mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser, neutralisirten mit Soda und zogen mit Aether aus. Bei den Oxysäuren, wie Glykolsäure und Weinsäure, wurde die Reactionsflüssigkeit von ihnen durch längeres Schütteln mit gepulvertem kohlensaurem Kalium neutralisirt, die gelösten Kaliumsalze durch Aether gefällt, das Filtrat vorsichtig eingedampft und der Rückstand im Vacuum fractionirt. An Stelle dieser verschiedenen Maassnahmen zur Estergewinnung kann man häufig mit besonderem Vortheil die von Amé Pictet und mir befolgte unmittelbare Destillation des Rohesters unter stark vermindertem Druck treten lassen. Dadurch wird die Estergewinnung wesentlich abgekürzt und darin sahen wir damals den Fortschritt gegenüber der früheren Arbeitsweise.

Im Nachfolgenden berichte ich über einige von Hrn. Julien Drugman und mir mit Dicarbonsäuren angestellten Esterificirungsversuche, bei denen wir die Esterbildung nach E. Fischer und A. Speier mit der Estergewinnung nach Anschütz und Pictet verbanden, in der Absicht, auf diese Weise die neutralen Ester und die sauren Ester, wenn sich letztere unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren lassen sollten, neben einander in einer Operation zu bereiten. Dass dies manchmal gelingt, habe ich bei der Auffindung der Aethoxalsäure¹⁾ gezeigt, die beträchtlich höher, als der neutrale Oxalsäureäthylester unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillirt. Dabei musste das Verfahren der Esterbildung nach E. Fischer und A. Speier es bequemer, als das alte Verfahren gestatten, durch Aenderung der Concentration und der Wirkungszeit der verdünnten alkoholischen Salzsäure den Grad der Esterification stark zu beeinflussen. Auch bot die Anwendung verdünnter alkoholischer Salzsäure bei ungesättigten Dicarbonsäuren den Vorzug, dass die Bildung von Chlorwasserstoff-Additionsproducten und ihren Estern vermieden wurde.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2412.

Itacon- α -alkylestersäuren. Aus Itaconsäure erhielten wir bei kurz andauerndem Erhitzen mit einhalbprocentiger methyl- oder aethyl-alkoholischer Salzsäure neben den neutralen Estern die früher noch nicht bereiteten sauren Ester, einheitliche Körper mit bestimmten Schmelzpunkten. Wir nennen sie die Itacon- α -alkylestersäuren.

Itacon- α -methylestersäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 : \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3 \end{array}$ schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 67° und siedet unter 12 mm Druck bei 149°.

Itacon- α -äthylestersäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 : \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ schmilzt bei 45° und siedet unter 12 mm Druck bei 153°.

Dieselben Itacon- α -alkylestersäuren entstehen auch durch Addition von Methyl- und Aethyl-Alkohol an Itaconsäureanhydrid, eine Methode, die uns bei Dicarbonsäuren, die kein Anhydrid zu bilden vermögen, wie Fumarsäure und Mesaconsäure nicht zur Verfügung steht.

Die Fumaräthylestersäure erhielt Laubenheimer¹⁾ durch Erhitzen von Fumarsäure mit Aethylalkohol auf 120° und Shields²⁾ durch halbseitige Verseifung des neutralen Esters mit alkoholischem Kali. Bequem bereitet man die Fumaräthylestersäure durch kurze Einwirkung einhalbprocentiger Salzsäure auf Fumarsäure und Rectification der Reactionsflüssigkeit unter stark vermindertem Druck.

Fumaräthylestersäure, $\text{CO}_2 \text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, schmilzt bei 66° und siedet unter 16 mm Druck bei 147°.

Mesaconalkylestersäuren. Bei der Mesaconsäure gelang es, die isomeren Alkylestersäuren darzustellen, und zwar entstehen die Mesacon- α -alkylestersäuren durch kurze Behandlung mit einhalbprocentiger Salzsäure in der Hitze, die Mesacon- β -alkylestersäuren durch halbseitige Verseifung der neutralen Mesaconsäuredialkylester.

Mesacon- α -methylestersäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3 \end{array}$ schmilzt bei 36° und siedet unter 15 mm Druck bei 145°.

Mesacon- α -äthylestersäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ schmilzt bei 42° und siedet unter 15 mm Druck bei 150°.

Mesacon- β -methylestersäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3 \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{H} \end{array}$ schmilzt bei 61—62°.

Mesacon- β -äthylestersäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{H} \end{array}$ schmilzt bei 67—68°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 164, 297.

²⁾ Journ. chem. soc. 59, 738.

Ueber die Begründung der den Itacon- und Mesacon-Alkylestersäuren zuertheilten Constitutionsformeln vgl. die nachfolgende Abhandlung. Die sämtlichen genannten Estersäuren sind analysirt, und es soll versucht werden, sie in die entsprechenden Amin- und Anil-Säuren umzuwandeln.

473. Richard Anschütz: Ueber eine Gesetzmässigkeit bei der Esterbildung unsymmetrischer aliphatischer Dicarbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. November.)

Mit der schrittweisen Einführung von Alkylen in die Carboxyle unsymmetrischer Dicarbonsäuren hat man sich nur bei der Hemipinsäure und der Camphorsäure eingehender beschäftigt. Von beiden Säuren sind je zwei isomere Alkylestersäuren bekannt geworden, die sich unter anderem, wie Brühl¹⁾ bei der Camphorsäure und Wegscheider²⁾ bei der Hemipinsäure bewies, durch ihre verschiedene Beständigkeit gegen Alkalien von einander unterscheiden, indem das mittels Alkoholen und Salzsäure schwerer einführbare Alkyl bei der Verseifung der neutralen Ester mit Alkalien auch schwieriger herausgenommen wird. Wegscheider gelang es, die Constitution der isomeren Alkylestersäuren der Hemipinsäure oder 3,4-Dimethoxyorthophtalsäure experimentell festzustellen und damit zu zeigen, dass das Verhalten der Hemipinsäure gegen Alkohole und Salzsäure unter das von V. Meyer³⁾ zuerst ausgesprochene Gesetz der Esterbildung aromatischer Monocarbonsäuren fällt. Die Constitution der isomeren Estersäuren, die sich von der Camphorsäure ableiten, ist dagegen noch nicht bewiesen. In vieler Hinsicht erinnert die Camphorsäure in ihrem Verhalten an die leicht ein Anhydrid bildenden aliphatischen Dicarbonsäuren.

Im Anschluss an seine Untersuchungen über die Camphoralkylestersäuren zog daher Brühl in Gemeinschaft mit Braunschweig⁴⁾ die einfachste, unsymmetrische, gesättigte, aliphatische Dicarbonsäure in den Kreis seiner Arbeit, ohne indessen das gesteckte Ziel zu erreichen. Weit günstiger, als bei der Brenzweinsäure oder Methylbernsteinsäure liegen die Verhältnisse bei der Mesaconsäure oder Methylfumarsäure, über deren isomere Methyl- und Aethyl-Estersäuren

1) Diese Berichte **25**, 1796; **26**, 284; **28**, 1913, 2868.

2) Monatsh. **16**, 75. Diese Berichte **28**, 1468, 2536.

3) Diese Berichte **27**, 510, 1580, 3146; **28**, 182, 1254.

4) Diese Berichte **26**, 337.