

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 Brühl<sup>1)</sup> bei der Camphorsäure und Wegscheider<sup>2)</sup> 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. Meyer<sup>3)</sup> 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 Braunschweig<sup>4)</sup> 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.

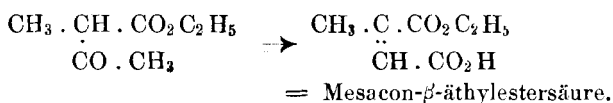
2) Monatsh. **16**, 75. Diese Berichte **28**, 1468, 2536.

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

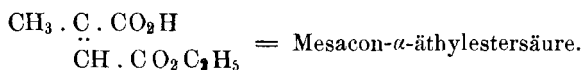
4) Diese Berichte **26**, 337.

ich gemeinschaftlich mit Hrn. J. Drugman in der vorhergehenden Abhandlung berichtete. Denn die von der Mesaconsäure sich ableitenden Methyl- und Aethyl-Estersäuren sind nicht nur leicht rein darzustellen, bei gewöhnlicher Temperatur fest und mit bestimmten Schmelzpunkten begabt, sondern auch ihre Constitution lässt sich experimentell beweisen. •

Die bei 67—68° schmelzende Mesacon- $\beta$ -äthylestersäure ist nämlich schon von Ch. Cloëz <sup>1)</sup> aus dem Methylacetessigsäure-äthylester erhalten worden durch Einführung von zwei Bromatomen und anhaltendes Kochen des Dibromsubstitutionsproductes mit Baryumcarbonat und Wasser:



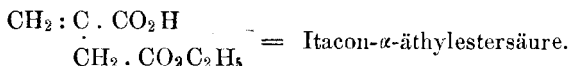
Aus dieser Bildungsweise folgt die Constitution der auch durch halbseitige Verseifung des neutralen Mesaconsäurediäthylesters von J. Drugmann und mir dargestellten Mesacon- $\beta$ -äthylestersäure. Der leicht mit Alkohol und Salzsäure aus Mesaconsäure entstehenden, leicht mit Alkalien verseifbaren, bei 42° schmelzenden Mesacon- $\alpha$ -äthylestersäure kommt daher die Formel zu:



Aus der Erkenntniss der Constitution der beiden Mesaconäthylestersäuren würde man demnach die folgende Gesetzmässigkeit bei der Esterbildung unsymmetrischer aliphatischer Dicarbonsäuren ableiten können:

Bei der Esterificirung einer unsymmetrischen Dicarbonsäure mit Alkohol und Salzsäure wird in das mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbundene Carboxyl leichter ein Alkyl eingeführt, als in das mit einem quaternären Kohlenstoffatom vereinigte Carboxyl.

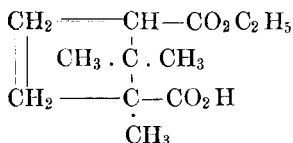
Ueberträgt man die bei der Mesaconsäure gemachten Erfahrungen auf die Itaconsäure, so wäre in den leicht mit Alkohol und Salzsäure entstehenden Itacon- $\alpha$ -alkylestersäuren das Carboxyl mit dem secundären Kohlenstoffatom verbunden:



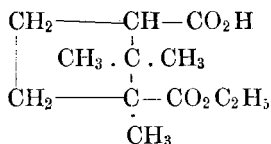
Dehnt man diese Betrachtung auf die Camphorsäure aus, so würde unter Annahme der Bredt'schen Camphorsäureformel der

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 3, 602.

Orthocamphoräthylestersäure oder Camphor- $\alpha$ -äthylestersäure die Formel:



und der Allocamphoräthylestersäure oder Camphor- $\beta$ -äthylestersäure die Formel:



zukommen. Dieselben Formeln für die isomeren Campheräthylestersäuren befürwortete vor Jahresfrist auch schon Bredt<sup>1)</sup> unter Berufung auf Menschutkin's Versuche über die Esterificationsgeschwindigkeit bei Monocarbonsäuren.

Ich habe in dieser und der vorhergehenden Abhandlung die mit Alkoholen und Salzsäure leicht entstehenden Estersäuren unsymmetrischer Dicarbonsäuren als  $\alpha$ -Estersäuren, die isomeren, schwerer durch Alkalien verseifbaren Estersäuren als  $\beta$ -Estersäuren bezeichnet. Die von Brühl eingeführte Bezeichnung Orthoestersäuren für die leicht entstehenden, sauren Camphorsäureester halte ich nicht für empfehlenswerth, weil man »Ortho« in Verbindung mit Ester in den Ausdrücken Orthoameisensäureester, Orthokohlensäureester, Halborthooxalsäureester bereits in einer anderen, ganz bestimmten Bedeutung braucht.

Es wird sich auch bei den Estersäuren der Itaconsäure und der Camphorsäure, sowie einiger anderer, unsymmetrischer Dicarbonsäuren zunächst darum handeln die Constitution experimentell ebenso scharf zu beweisen, wie es bei den Mesoconalkylestersäuren gelungen ist. Erst dann wird die oben aufgestellte Gesetzmässigkeit so sicher begründet sein, dass man sie zu Constitutionsschlüssen verwerthen darf.

Bonn, October 1897.

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung (1896) 20, 843.