

Um zu sehen, ob ein Theil des *p*-Methoxybenzaldehyds bei der Behandlung seines Aniles mit Jodmethyl die Methylgruppe abgespalten habe, wurde eine Portion des Einwirkungsproductes mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 1 Stunde lang erwärmt, wodurch das Anil zerlegt wurde. Die saure Flüssigkeit wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein Oel zurück, von dem durch Digeriren mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung das Phenylhydrazon dargestellt wurde. Der Schmp. 120° dieses Hydrazons kennzeichnet es als dasjenige des Anisaldehyds¹⁾. Die alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert, die entstandene Trübung mit Aether aufgenommen und der Aether verdunstet. Es blieb eine geringe Menge eines Oeles zurück, das sich nicht in Natronlauge löste und ein Phenylhydrazon vom Schmp. 120° gab. Es war demnach eine Spur Anisaldehyd, die beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit der stark verdünnten Natronlauge in diese übergegangen war.

279. Rud. Wegscheider: Ueber die Tautomerie der *o*-Aldehydsäuren.

(Eingeg. am 30. April 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Opiansäure hat nach Ostwald¹⁾ die Affinitätsconstante 0.0882. Nach allen vorliegenden Erfahrungen wirkt der Eintritt der Nitrogruppe immer verstärkend auf die sauren Eigenschaften, bezw. erhöhend auf die Affinitätsconstante. Die Nitroopiansäure, der nach Liebermann²⁾ die Stellung $\text{COH} : \text{COOH} : \text{OCH}_3 : \text{OCH}_3 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$ zukommt, zeigt nun aber ein sehr unerwartetes Verhalten. Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, die ich ausgeführt habe und durch Hrn. Dr. Hans Süss genauer wiederholen liess, haben die Affinitätsconstante 0.00029 ergeben, d. h. ein Sechstel der Constante der Essigsäure. Die Nitroopiansäure ist also nicht nur keine stärkere Säure als die Opiansäure, sondern sie ist in wässriger Lösung eine sehr schwache Säure. Eine so kleine Constante ist, wie ich glaube, bei zweifellosen Carbonsäuren, die nicht zugleich eine basische Gruppe enthalten, überhaupt nicht beobachtet worden. Die Constante der Nitroopiansäure ist sogar kleiner als die der Dehydracetsäure (0.00053)³⁾ und des

¹⁾ Rudolph, Ann. d. Chem. 248, 103.

²⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 3, 268 [1889].

³⁾ Diese Berichte 19, 352 [1886].

⁴⁾ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 400 [1889].

Dihydroresorcins (0.00055)¹⁾. Unter diesen Umständen kann der Nitroopiansäure in wässriger Lösung nicht die Formel einer Carbonsäure zugeschrieben werden. Man kann daher annehmen, dass sie in

Lösung der tautomeren Formel $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2$ $\begin{matrix} CH(OH) \\ >O \\ CO \end{matrix}$ entspricht.

Es soll damit nicht gesagt sein, dass die wässrige Lösung nicht einen (wenn auch kleinen) Theil der Nitroopiansäure in Form der Carbonsäure enthalten könne. Die Nitroopiansäure giebt eine gute Constante; aber das ist mit der Annahme der Gegenwart beider Formen vereinbar, wie eine einfache Rechnung lehrt.

Es seien der Reihe nach C_1, C_2, C_3, C_4 die Concentrationen der nicht dissociirten Carbonsäure und ihrer Ionen, ferner des tautomeren Oxy lactons und seiner Ionen. Dann ist die Concentration der Wasserstoffionen $C_2 + C_4$. Man hat die Gleichgewichtsbedingungen

$$k_1 = \frac{C_2(C_2 + C_4)}{C_1}, \quad k_2 = \frac{C_4(C_2 + C_4)}{C_3}, \quad k_3 = \frac{C_1}{C_3}.$$

Die in üblicher Weise berechnete Affinitätsconstante ist

$$K = 100 \frac{(C_2 + C_4)^2}{C_1 + C_3},$$

wobei die zulässige Annahme gemacht ist, dass isomere Ionen gleich schnell wandern. Aus diesen Gleichungen folgt

$$K = 100 \frac{k_1 k_3 + k_2}{1 + k_3}.$$

K ist also jedenfalls eine Constante. Die Menge der vorhandenen Carbonsäureform kann bei mässiger Verdünnung nur gering sein. Einen jedenfalls zu hohen Werth von k_3 erhält man unter der Annahme, dass die Oxy lactonform überhaupt nicht dissociirt ist, und dass die Säureform der Nitroopiansäure dieselbe Constante hat wie die Opiansäure. Dann ist $k_2 = 0$, $k_1 = 9 \times 10^{-4}$. Mit $K = 29 \times 10^{-5}$ folgt $k_3 = 0.003$. Von dem nichtdissociirten Antheil ist also nicht einmal $\frac{1}{3}$ pCt. als Carbonsäure vorhanden. Die Berücksichtigung des ionisirten Antheils verschiebt das Verhältniss zu Gunsten der Carbonsäureform. Aber da der Dissociationsgrad der Nitroopiansäure in $\frac{1}{1000}$ -n. Lösung noch nicht 6 pCt. ist, überwiegt selbst bei dieser hohen Verdünnung die Oxy lactonform sehr bedeutend.

Ob sich das Vorhandensein beider Formen durch einen abnormen Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit ausdrückt, und ob die Salze der Nitroopiansäure in Lösung der Carbonsäureformel entsprechen (was durch Untersuchung der Hydrolyse zu entscheiden ist), soll noch ermittelt werden.

¹⁾ v. Schilling und Vorländer, Ann. d. Chem. 308, 191 [1899].

Die ungewöhnliche Beständigkeit der Oxy lactonform der Nitroopi ansäure zeigt sich auch an ihren Estern. Fink¹⁾ hat nur einen Methylester (Schmp. 180°) erhalten. Versuche, die Hr. L. von Kusy im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat, haben ergeben, dass aus dem Silbersalz ein isomerer Ester vom Schmp. 76—78° erhalten werden kann. Wahrscheinlich ist der Fink'sche Ester als ψ -Ester aufzufassen. Er ist aber, wie Hr. P. von Rusnov gefunden hat, im Gegensatz zu den ψ -Estern der Opiansäure gegen heisses Wasser ziemlich beständig. Da das Gleiche für den bei 76—78° schmelzenden Ester gilt, giebt dieser Umstand keinen Anlass zur Vertauschung der Formeln.

Es scheint also der grossen Beständigkeit der Oxy lactonform der Nitroopi ansäure eine ähnliche Beständigkeit des ψ -Esters zu entsprechen. Auffällig ist der grosse Schmelzpunktsunterschied der beiden Ester; der Fink'sche Ester schmilzt höher als die freie Säure. Es wird von Interesse sein, das Molekulargewicht zu bestimmen.

Wenn man der Nitroopi ansäure in wässriger Lösung die Oxy lactonformel zuschreibt, so macht es ihre ausserordentlich kleine Affinitätsconstante wahrscheinlich, dass auch Dioxylactone schwache Säuren sind. Dann ist es kaum möglich, Dicarbonsäuren, deren Affinitätsconstante etwa den Werth 0.01 übersteigt, die wiederholt (zuerst wohl von Roser²⁾ in Erwägung gezogene Dioxylactonformel zuzuschreiben. Insbesondere ist die von Anschütz³⁾ vertretene Annahme, dass die Isomerie der Fumar- und Malein-Säure durch die Auffassung der Maleinsäure als Dioxylacton zu erklären sei, kaum zulässig. Ferner kann in der Leitfähigkeit der Nitroopi ansäure ein weiterer Grund für die von mir⁴⁾ vertretene Anschauung erblickt werden, dass die Isomerie der Hemipinestersäuren nicht durch Zuweisung der Formel von Dioxylactonmonoäthern an die eine Reihe von Hemipinestersäuren erklärt werden kann. Denn beide Reihen sind ziemlich starke Säuren.

Wohl aber kann die Annahme, dass Dicarbonsäuren und deren Estersäuren in wässriger Lösung zum Theil in der Dioxylactonform enthalten sind, zur Erklärung abnorm kleiner Affinitätsconstanten verwendet werden. So scheint mir diese Annahme für die Pyrocinchonsäure und Methyläthylmaleinsäure wahrscheinlicher als die von Walden⁵⁾ gegebene. Indess ist nach dieser Richtung grosse Vorsicht

¹⁾ Diese Berichte 31, 924 [1898]; Dissertation, Berlin 1895.

²⁾ Ann. d. Chem. 220, 271 [1883].

³⁾ Ebenda 239, 161 [1887]; 254, 169 [1889]; 259, 137 [1890].

⁴⁾ Monatsh. für Chem. 16, 150 [1895].

⁵⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 8, 498 [1891].

nöthig. Denn die Affinitätsconstanten sind auch bei Monocarbonsäuren ohne Aldehydgruppe bisweilen kleiner als zu erwarten ist¹⁾, also in Fällen, wo die hier gegebene Erklärung nicht anwendbar ist.

Wien I, chemisches Universitätslaboratorium.

280. Rud. Wegscheider: Ueber die Bildung von Estersäuren.

Eingeg. am 30. April 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer vor einiger Zeit erschienenen, interessanten Abhandlung²⁾ bekämpft R. Kahn die Anschauungen, welche ich über die Esterbildung aus Säureanhydriden entwickelt habe³⁾. Er behält (S. 3857, 3881) die von mir gemachte Annahme bei, dass die Bildung der Estersäuren derart erfolgt, dass zuerst der Anhydridring aufgespalten wird (und zwar immer in derselben Weise), und dass dann die Spaltungsstücke des veresternden Reagens (Alkohole oder Natriumalkylate) angelagert werden; er wendet sich aber gegen die Art der Durchführung dieser Annahme. Dagegen habe ich Folgendes zu bemerken.

1. Ich hatte auf Grund der vorliegenden Versuche⁴⁾ (nicht, wie Kahn auf S. 3873 sagt, auf Grund theoretischer Betrachtungen) die Regel aufgestellt, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride überwiegend das stärkere Carboxyl verestert wird, also *a*-Estersäuren⁵⁾ entstehen. Bei den Dicarbonsäureanhydriden hat sich diese Regel seither fast immer bestätigt⁶⁾. Wenn Methylalkohol als $\text{CH}_3 + \text{OH}$ angelagert wird, so folgt daraus die an sich nicht unwahrscheinliche Annahme, dass bei der Aufspaltung des Anhydridringes überwiegend das stärkere Carboxyl in die COO-Gruppe, das

¹⁾ Vergl. die 2-Oxy-6-methylbenzoesäure, Wegscheider, *Monatsh. für Chem.* 23, 302 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 3857 [1902].

³⁾ *Monatsh. f. Chem.* 16, 144 [1895]; 18, 427 [1897].

⁴⁾ *Monatsh. f. Chem.* 16, 144 [1895].

⁵⁾ Wegen der Benennung siehe diese Berichte 35, 4330 [1902]; 36, 304 [1903].

⁶⁾ Z. B. bei der 3-Nitroptalsäure, Papaverinsäure, 4-Oxyptalsäure. Eine Ausnahme findet sich vielleicht bei der Phenylbernsteinsäure, über die demnächst eine Veröffentlichung erfolgen wird. Auf Ausnahmen bei gemischten Anhydriden einbasischer Säuren (z. B. Essigbenzoesäureanhydrid, Behal, *Ann. chim. phys.* [7] 19, 287 [1900]) hat mich Hr. Kahn brieflich aufmerksam gemacht. Wie ich bereits in den *Monatsh. f. Chem.* 21, 811 [1900] angedeutet und in der *Oesterr. Chem.-Ztg.* 4, 6 (1. Januar 1901), sowie in einem Vortrage auf