

schlag wird zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildet ein beinahe weisses (Analyse a) oder ein blau-grünes (Analyse b) Pulver vom Schmp.  $85^{\circ}$  (corr.). Die letzte Form wird durch mehrtägige Wirkung des Lichtes gelblich grün gefärbt.

$C_6H_4O_3N_2$ . Ber. C 47.4, H 2.6, N 18.4.

Gef. a) » 47.6, » 3.0, » 18.8.

» b) » 47.7, » 2.9, » 18.8.

In einem einzigen Fall wurden lange, blau-grüne Nadeln vom Schmp.  $81-82^{\circ}$  (corr.) erhalten; die Menge derselben war indessen zu einer Analyse nicht ausreichend.

*m*-Nitroazobenzol,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ .

Zu einer heissen, alkoholischen Lösung von Anilin (2 Mol.) in Eisessig fügt man eine warme Lösung von *m*-Nitronitrosobenzol in Eisessig; die Mischung färbt sich alsbald dunkel. Sie wird zum Sieden erhitzt und dann bei Zimmertemperatur drei Stunden stehen gelassen. Dann versetzt man sie mit überschüssiger concentrirter Salzsäure und endlich tropfenweise mit Wasser. Hierbei scheidet sich ein dunkler krystallinischer Körper aus. Derselbe wird abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, aus gewöhnlichem Alkohol und endlich aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildet orangerothe Nadeln vom Schmp.  $81-82^{\circ}$  (corr.). Er stimmt in seinen Eigenschaften mit der Beschreibung des *m*-Nitroazobenzols, welches Meldola und Hanes<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von Alkohol und Salpetersäure auf *m*-Nitrobenzol-*p*-azoanilin erhalten haben, überein.

University Place, Neb., U. S. A., den 1. Juli 1903.

#### 435. Robert Kahn: Ueber die Bildung von Estersäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Münster.]

(Eingegangen am 13. Juli 1903.)

Die Bemerkungen Wegscheider's<sup>2)</sup> zu meiner Abhandlung »Ueber die Aufspaltung von Säureanhydriden usw.«<sup>3)</sup> veranlassen mich, Folgendes zu erwidern:

Meine Ausführungen beschäftigten sich vorläufig ausschliesslich mit vicinal monosubstituirtten Orthodicarbonsäuren vom Typus der 3-Nitroptalsäure. Die Gründe, die mich veranlassen,

<sup>1)</sup> Proc. chem. Soc. 140, 143.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1544 [1903]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 3857 [1902].

diese Reihe als besonders geeignet für die Erforschung des Reaktionsverlaufes zwischen Säureanhydriden und Alkoholen zu betrachten, habe ich am Eingang (S. 3859 Z. 11) und in den Schlusssätzen meiner Abhandlung (S. 3883 Z. 5) angedeutet. Wegscheider nimmt an, dass bei der Aufspaltung dieser Säureanhydride (wie aller Säureanhydride überhaupt) vorwiegend die stärkere Carboxylgruppe alkylirt wird; ich bin der Ansicht, dass die Esterbildung an der sterisch behinderten Carbonylgruppe erfolgt.

Nachdem nun Wegscheider in einer Reihe von Abhandlungen<sup>1)</sup> seine Anschauungen über den Reaktionsverlauf klargelegt hat, und ich meiner abweichenden Meinung ebenfalls Ausdruck verliehen habe, bietet eine weitere theoretische Auseinandersetzung wenig Interesse. Dem zur Zeit vorliegenden experimentellen Material kann aber eine entscheidende Bedeutung nicht beigemessen werden; denn in allen untersuchten Säuren, deren Constitution mit genügender Sicherheit festgestellt ist, ist die stärkere Carboxylgruppe zugleich die sterisch behinderte. Es gilt also, dem Problem mit dem geeigneten Material näher zu treten, d. h. die Einwirkung von Alkoholen auf die Anhydride solcher Säuren zu studiren, deren schwächere Carboxylgruppe die sterisch behinderte ist. Dieses Material ist schwer zugänglich. Trotzdem kann mit Sicherheit erwartet werden, dass sich die Frage durch das Experiment einer unzweideutigen Lösung zuführen lassen wird.

In Folge dessen sehe ich vorläufig um so lieber davon ab, meine Einwände gegen die Wegscheider'sche Auffassung nochmals in extenso zu präcisiren, als sowohl im hiesigen, wie im Wegscheider'schen Institut Experimentaluntersuchungen im Gange sind, die der Lösung der Frage dienen sollen<sup>2)</sup>.

Im Einzelnen habe ich Folgendes zu bemerken:

1. Was den einzigen, auf neuen Versuchsergebnissen beruhenden Einwand Wegscheider's, nämlich das Ergebniss der Einwirkung von Diazomethan auf asymmetrische Dicarbonsäuren betrifft, so kann die Thatsache, dass bei dieser Reaction selbst in Fällen sterischer Hinderung überwiegend die stärkere Carboxylgruppe alkylirt wird, meine Anschauung nach keiner Richtung erschüttern. Da die Reaction der Esterbildung durch Diazomethan auch bei diorthosubstituirten Monocarbonsäuren nicht der sterischen Hinderung unterliegt, so war dieses Resultat vorauszusehen. Die Anomalie wird durch

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 16, 144, 146 [1895]; 18, 420, 428 [1897]; 20, 692 [1899].

<sup>2)</sup> In der folgenden Abhandlung werden die Resultate einiger von mir nach dieser Richtung unternommenen Versuche mitgetheilt.

v. Pechmann auf intermediäre Salzbildung<sup>1)</sup> zurückgeführt. Soweit mir bekannt ist, hat diese Anschauung keinen Widerspruch gefunden. Salzbildung findet aber bei asymmetrischen Dicarbonsäuren unter allen Umständen zunächst an der stärkeren Carboxylgruppe statt. Die Bildung von *b*-Estersäuren könnte also hier nur durch secundäre, intramolekulare Wanderung der Methylgruppe erklärt werden, ein Fall, der mit meinen Anschauungen erst recht nicht in Einklang zu bringen ist.

2. Die von Wegscheider (S. 1545, Z. 4 v. u.) ins Treffen geführte V. Meyer'sche Hypothese über die Ursache der erschwerten Esterbildung diorthosubstituierter Benzoësäuren beweist nichts gegen meine Anschauung, dass sich die Bildung von  $\alpha$ -Estersäuren aus Hemipinsäureanhydrid und Alkohol sehr wohl mit der V. Meyer'schen Auffassung vom Wesen der sterischen Hinderung in Einklang bringen lässt. Denn wenn die Esterbildung aus Säure und Alkohol durch Hemmungen, die dem Eintritt der Alkylgruppe begegnen, verlangsamt wird, und die Herabsetzung der Verseifungsgeschwindigkeit (nach Wegscheider's Interpretation S. 1545, Anm. 2) auf dem erschwerten Zutritt des verseifenden Reagens beruht, so ist für den Fall der Anhydridaufspaltung nur die eine Annahme analog, dass der Zutritt des aufspaltenden Reagens an der sterisch behinderten Carbonylgruppe grössere Schwierigkeiten findet, als an der nicht behinderten, und dass demnach die Reaction in der Hauptsache zwischen dieser und dem extraradicalen Sauerstoff erfolgt. Ist dies aber der Fall, so können sich die Spaltstücke R- und -OH nur unter Bildung der  $\alpha$ -Hemipinestersäure an das aufgespaltene Anhydrid anlagern. Meine Bemerkungen hinsichtlich der Wegscheider'schen Polemik gegen V. Meyer<sup>2)</sup> halte ich also aufrecht.

3. Auch gegenüber der vergleichenden Heranziehung der Camphersäure kann ich meine Bedenken vorläufig nicht aufgeben. Mein Einwand in Bezug auf die zweifelhafte Constitution, der von Wegscheider bedingungsweise anerkannt wird, müsste allein schon genügen, diese Substanz als Beweismaterial für die Entscheidung einer so sublimen Frage auszuschalten. Im Uebrigen bin ich natürlich mit Wegscheider der Ansicht, dass bei der Esterbildung ein auffallend verschiedenes Verhalten der verschiedenen Klassen von Carbonsäuren im Allgemeinen bisher nicht hervorgetreten ist. Dieser Satz muss aber gerade für den vorliegenden Fall eine wesentliche Einschränkung erfahren, da speziell in der aromatischen

1) Diese Berichte 31, 501 [1898]. — Wegscheider selbst macht auf die Möglichkeit einer Joneareaction aufmerksam.

2) Diese Berichte 28, 1471 [1895].

Reihe der Vorgang der Esterbildung durch sterische Hinderung in viel eingreifenderer Weise tangirt wird, als bei aliphatischen und hydrocyclischen Verbindungen, bei denen man ja die Erscheinung verzögerter Esterreactionen auf ähnliche Ursachen zurückgeführt hat.

Hierin befinde ich mich in voller Uebereinstimmung mit der Anschauung V. Meyer's, der ausdrücklich darauf hinweist, »dass das Gesetz nur bei den Benzolderivaten, nicht aber bei den Abkömmlingen des Hydrobenzols oder den Fettkörpern gilt«<sup>1)</sup>, an anderer Stelle<sup>2)</sup> die Erscheinung eine »spezifisch aromatische, d. h. durch den aromatischen Charakter der Säure bedingte« nennt und speziell im Hinblick auf hydrocyclische Verbindungen betont<sup>3)</sup>, »dass bei nicht aromatischen, wenn auch cyclischen Säuren das Verhalten bei der Esterbildung nicht nach dem Gesetz vorausgesagt werden kann«.

4. Wegscheider berechnet aus meinen Versuchen (S. 1548, Z. 15 v. u.), dass bei der Einwirkung von Alkylaten auf Anhydride Wasser die Mengenverhältnisse im Sinne der Begünstigung der Alkoholwirkung verschiebt. Er lässt es dahingestellt, ob die Versuchsfehler seine Rechnung zulassen. Ich halte es für ausgeschlossen, dass die Trennungsmethode der fractionirten Krystallisation und Extraction bei den in Betracht kommenden Mengenverhältnissen einer derartigen Rechnung zur Grundlage dienen kann.

5. Durch die Ausführungen Wegscheider's (S. 1547, Z. 20) könnte die Meinung hervorgerufen werden, ich sei der Ansicht, bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride asymmetrischer Dicarbonsäuren solle ausschliesslich die eine der beiden möglichen Estersäuren, bei der Einwirkung von Alkylaten ausschliesslich die dieser isomere Substanz gebildet werden. Dass dies thatsächlich nicht meine Ansicht ist, geht aus meiner Abhandlung deutlich hervor. Ich erinnere an die Besprechung der von Graebe und Leonhardt untersuchten Hemimellithanhydrosäure (S. 3873, Z. 3), die, mit Alkohol behandelt, lediglich eine ( $\alpha$ )-Estersäure lieferte. Ausdrücklich wies ich auf die Wahrscheinlichkeit hin, bei näherer Untersuchung auch die Bildung der isomeren Substanz beobachten zu können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1590 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2776 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2777 [1895].