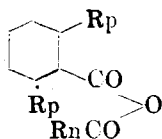


436. Robert Kahn: Ueber die Einwirkung von Alkoholen auf gemischte Anhydride.

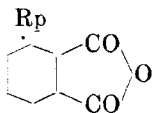
[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Münster.]

(Eingegangen am 13. Juli 1903).

Die Nothwendigkeit, die Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride auch an Anhydriden solcher Säuren zu studiren, deren schwächere Carboxylgruppe sterisch behindert ist, habe ich an anderer Stelle¹⁾ begründet. Da es mir nun nicht gelang, die sehr zersetzliche 3-Aminophtalsäure, die dieser Anforderung entsprechen dürfte, oder Derivate derselben in genügend reinem Zustand zu isoliren, und die 3-Methylphtalsäure, die ausserdem in Betracht zu ziehen wäre, sehr schwer zugänglich ist, verfiel ich auf den Ausweg, das Versuchsmaterial aus zwei verschiedenen einbasischen Säuren zu construiren. Ich ging dabei von der Ansicht aus, dass ein gemischtes Anhydrid:



in seinen allgemeinen Functionen dem Anhydrid einer zweibasischen Säure:



wohl vergleichbar ist.

[Rp soll hierbei ein positivirendes, Rn ein negativirendes Radical bedeuten.]

Die Bemühungen, eine derartige Substanz zu erhalten, führten zu folgenden Versuchen, die auch in Anbetracht der von Rousset²⁾ bestrittenen Existenzfähigkeit gemischter Anhydride, einiges Interesse beanspruchen dürften. Ich theile die vorläufigen Resultate kurz mit, um mir dieses Arbeitsgebiet, welches im Hinblick auf die zwischen Wegscheider und mir bestehende Meinungsverschiedenheit³⁾ für die

¹⁾ Diese Berichte **35**, 3876 [1902]; **36**, 2531 [1903].

²⁾ Bull. soc. chim. [3] **13**, 330 [1895]; vergl. auch Béhal, Bull. soc. chim. [3] **23**, 71, Annales chim. phys. **19**, 274 [1900]; Autenrieth, diese Berichte **34**, 168 [1901].

³⁾ s. Kahn, diese Berichte **35**, 3872 [1902]; Wegscheider, diese Berichte **36**, 1544 [1903]; Kahn, diese Berichte **36**, 2531 [1903].

Beweisführung wichtig geworden ist, für die nächste Zeit zu reserviren. Nach Beendigung der Versuche wird eine ausführlichere Veröffentlichung erfolgen.

Die 3-Aminophtalsäure, die ich durch Reduction von 3-Nitrophtalsäure mit Schwefelwasserstoff erhielt, ist so unbeständig, dass sie beim Umkrystallisiren aus Wasser unter den Händen verschwindet. In der Hoffnung, ihr wahrscheinlicher beständigeres Anhydrid zu erhalten, behandelte ich das von Bernthsen¹⁾ beschriebene gemeinschaftliche Zinksalz der Essigsäure und 3-Aminophtalsäure mit Essigsäureanhydrid und erhielt ein Product, dessen analytischer Befund auf Acetaminophtalsäureanhydrid hinwies. Diese an sich ziemlich beständige Substanz lieferte bei der Einwirkung von Wasser, verdünnter Kalilauge, Alkohol wiederum wenig erfreuliche, unbeständige Stoffe, die in analysenreinem Zustand nicht gewonnen werden konnten. Versuche, Alkylgruppen in die Aminogruppe einzuführen, zeitigten noch ungünstigere Resultate, indem nur ganz geringe Mengen vollständig verharzter Reactionsproducte entstanden.

Bei den untersuchten gemischten Anhydriden kam als eine Componente in allen Fällen Benzoësäure zur Anwendung. Die Anhydride wurden durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Kaliumsalz der anderen Componente in ätherischer Suspension dargestellt. Die Reaction geht bei Zimmertemperatur vor sich und liefert bei genügend langem Schütteln befriedigende Resultate.

Es wurden vorläufig folgende Anhydride der Einwirkung von Alkohol unterworfen:

1. Benzoësäure-*p*-Nitrobenzoësäureanhydrid, $C_6H_5.CO.O.CO.C_6H_4.NO_2$, als Beispiel eines Anhydrides zweier Säuren von erheblich verschiedener Stärke. [Benzoësäure: $K = 0.00600$; *p*-Nitrobenzoësäure: $K = 0.0396$]. Das Anhydrid wurde durch Alkohol in *p*-Nitrobenzoësäureester und Benzoësäure zerlegt. Benzoësäureester und *p*-Nitrobenzoësäure bildeten sich nicht in wägbarer Menge.

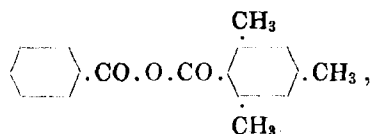
2. Das schon von Gerhardt²⁾ beschriebene Benzoësäure-Cuminsäureanhydrid, $C_6H_5.CO.O.CO.C_6H_4.CH(CH_3)_2$, als Beispiel eines Anhydrides zweier Säuren von wenig verschiedener Stärke. [Cuminsäure: $K = 0.0050$]. Bei der Einwirkung von Alkohol wurden alle vier möglichen Producte (Benzoësäure, Cuminsäure, Benzoësäureester, Cuminsäureester), in erheblicher Menge

¹⁾ Diese Berichte 19, 166 [1886].

²⁾ Ann. d. Chem. 87, 79 [1853]

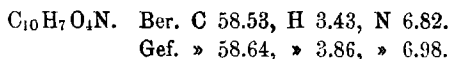
erhalten. Das Estergemisch wurde verseift, eine abgewogene Menge der erhaltenen Säuren in überschüssiger $n./_{10}$ -Kalilauge gelöst und mit $n./_{10}$ -Salzsäure titirt. Die erhaltenen Zahlen zeigten rund 20 pCt. Cuminsäureester an.

3. Das dem Benzoësäure-Cuminsäureanhydrid isomere Benzoësäure-Mesitylcarbonsäureanhydrid,

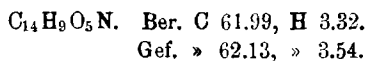


als Beispiel eines Anhydrides einer sterisch behinderten und einer nicht behinderten Säure. Alkohol wirkte auf dasselbe unter Bildung von Mesitylcarbonsäureester und Benzoësäure ein. Benzoësäureester und Mesitylcarbonsäure konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. Die Bestimmung der Affinitätsconstante der Mesitylcarbonsäure steht noch aus. Folgen die in ihr enthaltenen drei Methylgruppen ihrer allgemeinen positivirenden Tendenz, so kann das vorliegende Ergebniss als eine Stütze meiner Auffassung angesehen werden, dass bei der Anhydridveresterung vorwiegend die sterisch behinderte Carboxylgruppe alkylirt wird, auch wenn sie die schwächere ist. Da jedoch hinsichtlich der Methylwirkung Ausnahmen bekannt sind ¹⁾, will ich derzeit bestimmte Schlussfolgerungen noch nicht ziehen.

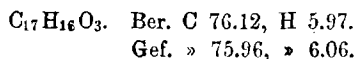
3-Acetaminophtalsäureanhydrid, gelbe Krystalle, aus Benzol, Schmp. 181°.



Benzoësäure-*p*-Nitrobenzoësäureanhydrid, weisse Krystalle, aus Schwefelkohlenstoff, Schmp. 130°.



Benzoësäure-Mesitylcarbonsäureanhydrid, weisse Krystalle, aus Schwefelkohlenstoff, Schmp. 105°.



¹⁾ z. B. *o*-Toluylsäure, Brenzweinsäure äussern eine höhere Affinitätsconstante als Benzoësäure bzw. Bernsteinsäure.

Ausser der Mesitylcarbonsäure beabsichtige ich noch, die bis jetzt unbekannt vicinale Diaminbenzoësäure, ($\text{COOH}:\text{NH}_2:\text{NH}_2 = 1:2:6$), die ich durch Reduction der von mir dargestellten entsprechenden Nitraminbenzoësäure¹⁾ zu erhalten hoffe, in gemischte Anhydride überzuführen, und diese der Einwirkung von Alkohol zu unterwerfen.

437. C. Paal und Carl Koch: Ueber Pyridazinderivate.
III. Dimethylpyridazindicarbonsäureester.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Kürzlich berichteten Paal und Ueber²⁾ über die aus dem Curtius'schen³⁾ 3.6-Dimethyl-4.5-dihydropyridazin-4.5-dicarbonsäureester darstellbaren Pyridazinderivate. Durch Oxydation erhielten sie aus dem Dihydroester die in der Ueberschrift genannte Verbindung. Bei Anwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel entstand neben dem Dicarbonsäureester auch das Kaliumsalz der Estersäure. Durch Oxydation mit concentrirter Salpetersäure bildete sich in guter Ausbeute ein öliges Product, das im wesentlichen aus dem Ester bestand, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Wir haben nun gefunden, dass sich der Ester aus der Dihydroverbindung in reiner Form und mit quantitativer Ausbeute durch Oxydation mittels salpetriger Säure erhalten lässt.

1 Theil Dihydroester wird in 2 Theilen Eisessig gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter, wässriger Lösung portionsweise eingetragen. Die Oxydation ist in wenigen Minuten beendet. Man stumpft hierauf die Essigsäure mit Sodalösung ab, wobei sich das Oxydationsproduct als gelbliches Oel abscheidet, das mit Aether ausgeschüttelt wird. Der mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete Auszug hinterlässt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels das Pyridazinderivat als Oel, das beim Abkühlen rasch zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt lag bei 22° und änderte sich auch nicht, als die Substanz aus Ligroin umkrystallisirt wurde, aus dem sie sich in langen, weissen, gefiederten Nadeln abschied. Der Erstarrungspunkt liegt bei 21° . (Der in der Abhandlung von Paal und Ueber angegebene Schmelzpunkt

¹⁾ Diese Berichte 35, 3863 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 497 [1903].

³⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 50, 519.