

Die oben erwähnte abgehobene Ätherschicht enthält noch eine bei 130° schmelzende Verbindung, die bisher nicht näher untersucht ist.

Einige vorläufige Versuche haben mir gezeigt, daß auch Tetramethyldicarbonsäureester im selben Sinne reagiert. In Arbeit sind ferner Versuche mit Trimethyldicarbonsäureester einerseits und Aceton, sowie dem Dimethylglutarsäureester von Komppa andererseits.

Ich darf wohl um die Überlassung dieses Gebietes für einige Zeit bitten.

Chemisches Institut der Universität Berlin, den 28. Juni 1909.

413. Alfred Einhorn: Bemerkungen zur Abhandlung von J. Herzog: Eine neue Bildung von Estern durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Säuren.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juli 1909.)

Die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Chlorkohlensäurealkylestern auf organische Säuren deren Ester gebildet werden, ist nicht neu und die Behauptung, daß die als Zwischenprodukte bei dieser Reaktion entstehenden gemischten Säureanhydride nicht existenzfähig sind, wenigstens nicht in allen Fällen zutreffend.

Robert Otto und Wilhelm Otto¹⁾ haben schon vor 11 Jahren gezeigt, daß sich die Salze organischer Säuren in alkoholischer Lösung mit Chlorkohlensäurealkylestern in die Ester überführen lassen und daß bei dieser Reaktion zuweilen auch Säureanhydride entstehen, und im D. R. P. 117267²⁾ ist die Darstellung einer ganzen Reihe von Carboxyalkylverbindungen organischer Säuren der Formel R.CO.O.CO-O-Alkyl, speziell auch die von Phenolcarbonsäuren beschrieben, deren Studium Hr. J. Herzog beabsichtigt.

Ich habe mich gelegentlich der Arbeit über die Alkylierung der Phenole³⁾ auch mit der Alkylierung der Säuren unter Anwendung von Chlorkohlensäureestern beschäftigt und dabei in allen Fällen weit bessere Ausbeuten an Estern erhalten wie Hr. J. Herzog⁴⁾, der nur 10% der angewandten Säuren auf diese Weise zu verestern vermochte.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1516 [1888]; Arch. d. Pharm. **228**, 500 [1890].

²⁾ Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarben-Industrie **6**, 146.

³⁾ Diese Berichte **42**, 2237 [1909]. ⁴⁾ Diese Berichte **42**, 2557 [1909].

Erhitzt man z. B. das aus 24 g Benzoesäure nach dem D. R. P. 117267 dargestellte Benzoesäure-Äthylkohlenensäureanhydrid, $C_6H_5.CO.O.COOC_2H_5$, $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden, wobei eine lebhaftere Kohlenensäureentwicklung stattfindet, und destilliert dann, so erhält man neben einem Vorlauf, der Kohlenäure-diäthylester enthalten dürfte, ca. 10 g reinen Benzoesäureäthylester, und es bleiben 7 g Benzoesäureanhydrid im Destillationsgefäß zurück.

Werden 3 g Benzoesäure mit 5.4 g Chlorkohlenensäureäthylester 18 Stunden unter Rückfluß gekocht, und fügt man nach dem Abdestillieren des überschüssigen Chlorkohlenäureesters zum Rückstand verdünnte Natronlauge und äthert aus, so erhält man 2.1 g Benzoesäureäthylester und aus der alkalischen Flüssigkeit kann man mit Mineralsäure 0.8 g Benzoesäure ausfällen.

Läßt man 1 g *p*-nitrobenzoesaures Natrium und die gleiche Menge Chlorkohlenäureäthylester ca. 30—40 Minuten unter Rückfluß sieden, destilliert den Überschuß von Chlorkohlenäureäthylester ab und fügt Wasser und Alkali zum Rückstand, so resultiert eine feste Reaktionsmasse, welcher Äther 0.7 g *p*-Nitrobenzoesäureäthylester, Schmp. 48°, zieht, während 0.15 g *p*-Nitrobenzoesäureanhydrid, Schmp. 187°, zurückbleibt.

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten beabsichtige ich an anderer Stelle demnächst ausführlich über die Erfahrungen zu berichten, welche ich bei der Einwirkung von Chlorkohlenäureestern auf organische Säuren und Oxysäuren gewonnen habe.

414. K. A. Hofmann und K. Buchner: Guanidinperchromat.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Juli 1909.)

Wie K. A. Hofmann¹⁾ früher mitgeteilt hat, entsteht aus ammoniakalischer Ammonchromatlösung und Hydroperoxyd bei längerem Verweilen in der Kälte das zuerst von Wiede²⁾ aus der blauen, ätherischen Überchromsäure bereitete Chromtetroxydtriammin, $CrO_4(NH_3)_3$,

für welches die Formel $(NH_3)_3Cr \begin{matrix} \diagup O \\ \vdash O \\ \diagdown O_2 \end{matrix}$ aufgestellt wurde, die A. Werner³⁾ durch Überführung in Triamminchromsalz bestätigte und Riesenfeld⁴⁾ näher begründete.

Mit Äthylendiamin und mit Hexamethylentetramin ließen sich in ähnlicher Weise⁵⁾ die sehr charakteristisch krystallisierten Analogen

1) Diese Berichte **38**, 3062 [1905]. 2) loc. cit. **30**, 2182 [1897].

3) loc. cit. **39**, 2656 [1906]. 4) loc. cit. **41**, 3536 [1908].

5) K. A. Hofmann, loc. cit. **39**, 3182 [1906].