

149. Rud. Wegscheider: Über die Estersäuren der α, α' -Dimethyl-cinchomeronsäure.

(Eingegangen am 4. Juli 1918.)

Mumm und Hüneke¹⁾ haben die isomeren Äthylestersäuren der α, α' -Dimethyl-cinchomeronsäure dargestellt, und zwar das eine Isomere durch Halbverseifung des Neutralestere mit Salzsäure oder Kali, das andere durch Einwirkung von Alkohol auf das Dimethyl-cinchomeronsäure-anhydrid. Die durch Verseifung entstehende Estersäure betrachten sie als die β -Estersäure auf Grund der Erwägung, daß die sterisch nicht behinderte Carbäthoxylgruppe viel leichter angegriffen werde. Auch bei der Bildung der anderen Estersäure aus dem Anhydrid nehmen sie einen Einfluß der sterischen Hinderung an und sehen daher in ihrer Bildungsweise einen Beweis für die γ -Stellung ihrer Carbäthoxylgruppe.

Der Schluß auf die Konstitution der durch Halbverseifung entstehenden Estersäure auf Grund der sterischen Hinderung kann als sehr wahrscheinlich anerkannt werden, wenn auch einzelne Fälle bekannt sind, in denen bei der Halbverseifung überwiegend das sterisch stärker behinderte Carboxyl angegriffen wird²⁾. Daher bleibt für den aus dem Anhydrid entstehenden Halbester nur die Formel der γ -Estersäure übrig. Dagegen kann seine Konstitutionsformel nicht auf seine Bildung aus dem Anhydrid gegründet werden. Denn ich habe gezeigt³⁾, daß bei der Bildung von Estersäuren aus Säureanhydriden und Alkoholen meist nicht die sterische Hinderung in erster Linie maßgebend ist, sondern die Stärke der Carboxyle; die Alkylgruppe geht an das stärker saure Carboxyl⁴⁾. Wenn das stärkere Carboxyl zugleich das sterisch stärker behinderte ist, liefert daher

¹⁾ B. 50, 1571 [1917].

²⁾ Vergl. Wegscheider und Bittner, M. 21, 653 [1900] (Oxy-terephthalsäure); Wegscheider und Faltis, M. 33, 186, 188 [1912] (Amino- und Acetamino-terephthalsäure).

³⁾ M. 16, 132, 144 [1895] (Hemipinsäure, vergl. auch B. 28, 2536 [1895]; 18, 418 (Hemimellitsäure), 631 [1897]; 21, 808 [1900] (3-Nitro-phthalsäure); 23, 362 (Camphersäure), 390 (Papaverinsäure) [1902]; 26, 1042 [1905] (4-Nitro-phthalsäure, vergl. M. 27, 777 [1906]); 29, 541 [1908]; 33, 902 [1912] (Nitro-hemipinsäure).

⁴⁾ Ausnahmen von diesem Satz haben meine Mitarbeiter bisher nur an der Phenyl-bernsteinsäure (M. 24, 415 [1903]) und Homo-phthalsäure (eben dort S. 918) beobachtet, also in Fällen, die mit dem hier in Rede stehenden weniger vergleichbar sind als die Mehrzahl der die Regel bestätigenden.

die Halbverseifung des Neutralesters und die Einwirkung von Alkohol auf das Säureanhydrid dieselbe Estersäure¹⁾. Die Annahme von Mumm und Hüneke, daß bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride die sterische Hinderung maßgebend sei, trifft daher nicht zu. Aber auch die von mir gegebene Regel führt in ihrem Fall nicht zu einem Konstitutionsbeweis für die zweite Estersäure. Denn über das Stärkeverhältnis der Carboxyle in einer stickstoffhaltigen Dicarbonsäure kann man wegen der Verwicklungen, die durch die Bildung von inneren Salzen usw. auftreten²⁾, in der Mehrzahl der Fälle und auch bei der Dimethyl-cinchomeronsäure nichts Zuverlässiges aussagen. Somit gestattet die Bildung aus dem Säureanhydrid keinen Schluß auf die Konstitution der hierbei entstehenden γ -Estersäure. Diese folgt vielmehr ausschließlich aus ihrer Verschiedenheit von der bei der Halbverseifung entstehenden Estersäure.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

**150. P. J. Montagne: Über Phenyl-Wanderungen³⁾.
(13. Mitteilung über molekulare Umlagerungen⁴⁾.)**

[Mitteilung aus dem Labor. für Organische Chemie der Universität Leiden.]
(Eingegangen am 7. Mai 1918.)

Mehrere Reihen von aromatischen Verbindungen erleiden unter bestimmten Einflüssen eine eigentümliche Umwandlung, wobei die Phenylgruppe von einer Stelle im Molekül zu einer andern wandert: Benzophenon-oxim verwandelt sich z. B. in Benzanilid. Bei dieser Umwandlung bieten sich zahlreiche Probleme dar; ich beabsichtige, hier nur eine dieser Fragen zu stellen und zu beantworten, nämlich: Ist diese Phenylgruppe nach der Wanderung mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden, als vor derselben, oder mit einem andern?

Im Jahre 1901 ist diese Frage von mir gestellt und in 2 Fällen auch beantwortet worden. Als Ergebnis der Untersuchungen ließ

¹⁾ Vergl. die Hemipinsäure, 3-Nitro-phthalsäure, Papaverinsäure, Nitrohemipinsäure.

²⁾ Wegscheider, M. 16, 144 [1895]; 26, 1265 [1905]; 37, 235 [1916].

³⁾ Ich beabsichtige, demnächst eine ausführlichere Mitteilung hierüber im Chem. Weekbl. zu veröffentlichen.

⁴⁾ 1.—11. Mitteilung: Siehe R. 21—29 [1902—1910]; 12. Mitteilung B. 43, 2014 [1910]. — S. auch Koopal, R. 34, 115 [1915]; Meerburg, R. 28, 267 [1909].