

Untersuchungen über die Veresterung un- symmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XI. Abhandlung:

Verhalten der Hemipinestersäuren gegen Hydrazinhydrat und gegen Thionylchlorid

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und Peter v. Rušnov.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1903.)

Einleitung.¹

Im Anschluß an meine Arbeiten über die Veresterung der Hemipinsäure² habe ich Herrn P. v. Rušnov veranlaßt, Versuche behufs Erlangung weiterer Beweise für die Konstitution ihrer Estersäuren zu unternehmen. Es wurden zwei Wege eingeschlagen.

Einerseits sollten die Estersäuren in Hydrazidsäuren übergeführt und letztere zu Abkömmlingen der Aminodimethoxybenzoesäuren abgebaut werden;³ andererseits sollten die Aminodimethoxybenzoesäuren auch auf folgendem Wege erreicht werden. Da die direkte Überführung der Estersäuren in

¹ Von Rud. Wegscheider.

² Monatshefte für Chemie, 3, 359 (1882); 11, 538 (1890); 16, 75 (1895); 18, 418, 589, 641 (1897); 23, 329, 369 (1902).

³ Vergl. Curtius, Berichte der Deutschen chem. Ges., 29, 782 (1896).

Aminsäuren mindestens bei den *b*-Estersäuren¹ auf Schwierigkeiten stößt,² sollten die Estersäuren zuerst in Esterchloride und diese in Aminsäureester verwandelt werden. Beide Wege führten nicht zum Ziele.

Sowohl die *a*- als die *b*-Hemipinmethylestersäure wirken bei Zimmertemperatur auf Hydrazinhydrat im wesentlichen nur unter Salzbildung ein. In der Hitze erhält man aber aus beiden Estersäuren das ziemlich zersetzliche Dihydrazid der Hemipinsäure. Daß das Hydrazinhydrat nicht bloß mit dem veresterten, sondern auch mit dem freien Carboxyl reagiert, steht nicht ohne Analogie da. Denn Pellizzari³ hat durch Erwärmen der trockenen Natriumsalze der Essigsäure und Ameisensäure mit Hydrazinsulfat Diacetyl- und Diformylhydrazid erhalten. Sowohl bei den Hemipinestersäuren als bei den Versuchen von Pellizzari kann man annehmen, daß sich zuerst Hydrazinsalz bildet, welches unter Wasserabspaltung in das Dihydrazid übergeht. In einer nach Abschluß der im folgenden beschriebenen Versuche erschienenen Mitteilung⁴ haben in der Tat Curtius und Franzen den Nachweis erbracht, daß Hydrazinsalze leicht in Hydrazide übergehen.

Die Hemipinsäure scheint somit große Neigung zu haben, in das Dihydrazid überzugehen, ähnlich wie die Malonsäure, von der Curtius, Schöfer und Schwan⁵ angeben, daß ihr Ester mit Hydrazinhydrat in jedem Verhältnis nur Dihydrazid liefert. Sie unterscheidet sich diesbezüglich auffallend von der Phtalsäure, deren Dihydrazid von Curtius und Davidis⁶ nicht erhalten wurde. Vielleicht hängt dieses Verhalten der

¹ Wegen der Benennung der Estersäuren siehe Wegscheider, Berichte der Deutschen chem. Ges., 35, 4330 (1902); 36, 304 (1903).

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 372, 381 (1902). Die auf S. 372 dieser Mitteilung gemachte Bemerkung über eine Angabe von Errera ist gegenstandslos, da nach einer brieflichen Mitteilung des Herrn Prof. Errera die betreffende Stelle einen Schreibfehler enthält. Es soll im Bande 32 der Berichte der Deutschen chem. Ges., S. 2795, Zeile 3 v. o., heißen: »des Esters« statt »der Säure«.

³ Chem. Zentralblatt, 1899, I, 1240.

⁴ Berichte der Deutschen chem. Ges., 35, 3239 (1902).

⁵ Journal für prakt. Chemie. N. F., 51, 187 (1895).

⁶ Journal für prakt. Chemie. N. F., 54, 66 (1896).

Hemipinsäure mit ihrem Charakter als starke Säure zusammen.

Das Dihydrazid der Hemipinsäure wurde durch Kochen mit Alkohol in das Hemipinhydrazid $C_{10}H_{10}O_4N_2$ übergeführt.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Hemipin-*b*-methylestersäure wurde Hemipinsäureanhydrid erhalten. Da sonach auf große Zersetzlichkeit des gesuchten Esterchlorids geschlossen werden mußte, wurde versucht, das Rohprodukt der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Estersäure direkt mit konzentriertem Ammoniak zu behandeln. Aber auch so wurde nicht das gewünschte Amid der Estersäure erhalten. Vielmehr zeigte sich, daß durch die Behandlung mit Thionylchlorid die *b*-Estersäure zu einem erheblichen Teil in die *a*-Estersäure umgelagert wurde; die Umlagerung tritt wahrscheinlich beim Esterchlorid ein. Neben den Estersäuren wurde bei der Einwirkung sehr konzentrierten Ammoniaks auf das (vermutlich die beiden isomeren Esterchloride enthaltende) Einwirkungsprodukt von Thionylchlorid auf die *b*-Estersäure ein Körper gewonnen, dem vielleicht die Formel $C_{10}H_{14}O_5N_2$ zukommt.

Versuche.¹

Es wurden die Methylestersäuren der Hemipinsäure verwendet. Die *a*-Methylestersäure wurde durch sechsstündiges Kochen von Hemipinsäureanhydrid mit Methylalkohol² dargestellt. 70 g in Anhydrid übergeführte Hemipinsäure lieferten 60 g reine *a*-Estersäure vom Schmelzpunkt 121 bis 122°.

Die *b*-Methylestersäure wurde durch Veresterung der Hemipinsäure mit Methylalkohol und Salzsäure in der Siedehitze³ gewonnen. 90 g Hemipinsäure gaben, nachdem in ihre siedende methyllkoholische Lösung 7 Stunden Salzsäuregas eingeleitet und die Lösung dann 12 Stunden stehen gelassen worden war, 30 g reine *b*-Estersäure vom Schmelzpunkt 136 bis 137°.

¹ Von P. v. Rušnov.

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 86 (1895).

³ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 3, 365 (1882); 16, 86 (1895).

Dagegen gaben 40 g Hemipinsäure, nachdem in ihre siedende methylalkoholische Lösung bloß 2 Stunden Salzsäuregas eingeleitet und sofort mit Wasser verdünnt und ausgeäthert wurde, 23 g reine *b*-Estersäure.

α) Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Hemipinmethylestersäuren.

Das Hydrazinhydrat wurde nach der Vorschrift von Lobry de Bruyn dargestellt.¹

1. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die *a*-Estersäure in der Hitze.

15 g *a*-Methylestersäure wurden mit 7·5 g Hydrazinhydrat am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach ungefähr 30 Minuten schied sich ein krystallinischer Körper aus der klaren Flüssigkeit ab. Dieser wurde abgesaugt, das Filtrat im Vakuum eingedickt, Krystallisation und eingedampftes Filtrat gesondert in Wasser aufgenommen.

Die Lösung des Filtrats gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure 9·5 g unveränderte *a*-Estersäure.

Die Krystallisation löste sich im Wasser nur teilweise. Das Ungelöste (5 g) schmolz im geschlossenen Röhrchen bei 215°; im offenen Röhrchen verkohlte die Substanz ohne zu schmelzen. Sie erwies sich als Hemipinsäuredihydrazid.

Ehe hierauf näher eingegangen wird, soll noch die Aufarbeitung der davon abfiltrierten Lösung erwähnt werden. Diese Lösung wurde mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag hatte einen sehr unscharfen Schmelzpunkt zwischen 120 und 230°. Diese Substanz wurde mit Alkohol gekocht, das Ungelöste abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Der Körper (0·4 g) schmolz bei 265 bis 268°. Eine Stickstoffbestimmung ergab 10·04%. Eine Hemipinhydrazidsäure $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH) \cdot (CO-NH-NH_2)$ würde 11·7%, ihr Methylester 11·0% verlangen. Die Annäherung des gefundenen Stickstoffgehaltes an diese Werte kann ein Zufall sein. Zu einer weiteren quantitativen Bestimmung war keine Substanz mehr vorhanden. Das

¹ Rec. trav. chim., 15, 175 (1896)

Filtrat von dieser Substanz ergab noch eine kleine Menge eines Produktes vom Schmelzpunkt 255 bis 260°. Schließlich war noch eine geringe Quantität eines Produktes vom Schmelzpunkt 200 bis 220° zu isolieren. Die Natur dieser Körper bleibt dahingestellt.

Hemipinsäuredihydrazid $C_6H_2(OCH_3)_2(CONHNH_2)_2$.

Die Analyse des bei 215° schmelzenden Körpers ergab:

0·1935 g im Vakuum getrockneter Substanz gaben bei 14° und 750·5 mm 35·5 cm³ Stickstoff.

0·1810 g im Vakuum getrockneter Substanz lieferten 0·0825 g H₂O und 0·3124 g CO₂.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_4$
C	47·08	47·21
H	5·10	5·55
N	21·50	22·10

Das Hydrazinsalz des Monohydrazides der Hemipinsäure $C_6H_2(OCH_3)_2(CONHNH_2) \cdot (COOH) \cdot (N_2H_4)$ würde geben müssen: C 44·1%, H 5·9%, N 20·6%. Da überdies ein solches Salz wahrscheinlich in Wasser leicht löslich wäre,¹ kann kaum bezweifelt werden, daß das Dihydrazid vorlag.

Somit muß angenommen werden, daß das Hydrazinhydrat nicht bloß mit dem veresterten, sondern auch mit dem freien Carboxyl reagiert hat.

Das Hemipinsäuredihydrazid ist sehr zersetzlich und es soll daher dahingestellt bleiben, ob der Schmelzpunkt 215° einer völlig reinen Substanz zukommt.

Durch Eintragen in Wasser, Zusatz der zur Lösung erforderlichen Menge Ammoniak² und Wiederausfällen mit Salzsäure wurde der Schmelzpunkt höher und sehr unscharf.

¹ Vergl. Curtius und Foersterling, Journal für prakt. Chemie. N. F., 51, 385, 393 (1895).

² Bekanntlich hat ein Wasserstoff der Hydrazide saure Eigenschaften (Curtius, Journal für prakt. Chemie. N. F., 50, 280 [1894]).

Eine Probe, die zweimal in der erwähnten Weise behandelt wurde, gab folgende Analysenzahlen:

0·1635 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0·0665 g H₂O und 0·3070 g CO₂.

0·1398 g im Vakuum getrockneter Substanz ergaben bei 15·5° und 755·5 mm 20 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₁₀ H ₁₃ O ₄ N ₃	C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N ₃
C	51·2	50·2	50·6
H	4·5	5·4	4·7
N	16·9	17·6	17·8

Daß die Zusammensetzung eine gewisse Annäherung an die Formeln C₁₀H₁₁O₄N₃ und C₁₀H₁₃O₄N₃ zeigt, ist vielleicht nur Zufall. Die eine Formel geht aus der des Dihydrazids durch NH₃-Verlust, die andere durch Ersatz von N₂H₃ durch NH₂ hervor.

Schon durch Auskochen mit Äther erleidet das Dihydrazid Zersetzung. Eine geringe Menge ging in Lösung, die ohne zu schmelzen verkohlte. Die ungelöste Hauptmenge schmolz bei 220°. Die Analyse ergab:

0·1981 g im Vakuum getrockneter Substanz lieferten bei 14·5° und 754 mm 35 cm³ Stickstoff.

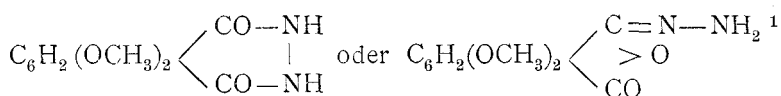
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C ₁₀ H ₁₄ O ₄ N ₄
N	20·04	22·04

Als diese Substanz mit Kalilauge gekocht und mit Salzsäure wieder ausgefällt wurde, blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Man darf daraus wohl auf die Beständigkeit des Dihydrazids gegen Alkalien schließen, wenn auch der Versuch nicht mit reiner Substanz gemacht wurde. Wiederholtes Umkrystallisieren des Dihydrazids mit Alkohol führte zum

Hemipinhydrazid:



Durch einmaliges Umkrystallisieren des Dihydrazids vom Schmelzpunkte 215° aus Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, wurde der Schmelzpunkt unscharf (200 bis 222°). Aus der Mutterlauge war ein Körper vom Schmelzpunkt 250 bis 260° in kleiner Menge gewinnbar. Wiederholtes Umkrystallisieren des bei 200 bis 222° schmelzenden Körpers führte schließlich wieder zu einem Körper mit ziemlich scharfem Schmelzpunkt, der jedoch von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig war. Er wurde im zugeschmolzenen Röhrchen bei langsamem Erhitzen bei 218 bis 221°, bei raschem Erhitzen bei 228 bis 231° gefunden.

Die reinste Substanz wurde gewonnen, als die bei 218 bis 222° schmelzenden Fraktionen, die bei der Umkrystallisation des Dihydrazids erhalten worden waren, 16 Stunden mit Alkohol am Rückflußkühler gekocht wurden. Die beim Abkühlen erhaltene Krystallisation schmolz im geschlossenen Röhrchen bei 227 bis 229° und bildete feine seidenglänzende Nadeln. Die Analyse ergab:

0·1960 *g* im Vakuum getrockneter Substanz ergaben 0·0805 *g* H₂O und 0·3917 *g* CO₂.

0·2197 *g* im Vakuum getrockneter Substanz lieferten bei 14° und 743·5 *mm* 23·5 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für <u>C₁₀H₁₀O₄N₂</u>
C	54·5	54·05
H	4·56	4·50
N	12·8	12·6

Da die Abhängigkeit des Schmelzpunktes des Hydrazids von der Art des Erhitzens auf eine beim Erhitzen eintretende

¹ Vergl. Curtius und Försterling, Journal für prakt. Chemie. N. F., 51, 371, 389 (1895).

Zersetzung schließen ließ, wurde die Substanz mehrere Stunden im Kohlensäurestrom auf 220° erwärmt. Unter starkem Methylamingeruch bildeten sich verschiedene Zersetzungsprodukte mit sehr unscharfen Schmelzpunkten. Nun wurde der Versuch mehrere Tage fortgesetzt. Der Rückstand, mit Alkohol gekocht, zeigte einen Schmelzpunkt von 282 bis 284° . Nach abermaligem Kochen mit Alkohol war der Schmelzpunkt auf 270 bis 277° gesunken. Eine Stickstoffbestimmung ergab 8.4% . Die Verminderung des Stickstoffgehaltes könnte auf die Bildung eines symmetrischen, aus zwei Molekeln Hemipinsäure und einem Molekel Hydrazin aufgebauten Hydrazids bezogen werden.¹ Da jedenfalls keine glatte Zersetzung eintrat, wurde der Versuch nicht weiter verfolgt. Schon in einfacheren Fällen² ist die Reaktion nicht glatt; bei der Hemipinsäure liegt auch die Abspaltung von Methyl aus den Methoxylen nicht außerhalb des Bereiches der Möglichkeit.

Das Hemipinsäuredihydrazid zersetzt sich bei 16stündigem Erhitzen auf 210° in ähnlicher Weise wie das Hemipinhydrazid, was ja auch zu erwarten war. Auch beim Dihydrazid wurde Methylamingeruch und das Auftreten eines höher (bei 260 bis 270°) schmelzenden Körpers beobachtet.

2. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf *a*-Estersäure bei Zimmertemperatur.

Da bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat in der Hitze auf die Hemipin-*a*-Estersäure die gewünschte Hydrazidsäure nicht erhalten worden war, wurde die Einwirkung in der Kälte versucht.

3 g *a*-Estersäure wurden mit 1.5 g Hydrazinhydrat einige Stunden in der Kälte stehen gelassen. Die Substanz löste sich anfänglich im Hydrazinhydrat auf. Nach einigen Stunden schied sich ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Trocknen zwischen 55 und 100° schmolz. Dieser wurde abfiltriert. Das

¹ Vergl. Curtius, Journal für prakt. Chemie. N. F., 50, 281 (1894).

² Curtius, Schöfer und Schwan, Journal für prakt. Chemie. N. F., 51, 191 (1895).

Filtrat enthielt nur Hydrazinsalz der Estersäure, denn es gab nach dem Eindicken im Vakuum, Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure unveränderte *a*-Estersäure vom Schmelzpunkt 119°.

Die Krystalle vom Schmelzpunkt 55 bis 100° waren ebenfalls in der Hauptsache Hydrazinsalz der Estersäure, denn durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure stieg der Schmelzpunkt auf 116°.

Beim Umkrystallisieren dieser Substanz aus Benzol wurde als erste Fraktion 0·09 *g* vom Schmelzpunkt 264 bis 265° erhalten, welche 7·1% Stickstoff enthält. Der Körper erinnert in seinen Eigenschaften an das früher erwähnte Zersetzungsprodukt des Hemipinhydrazids. Das Filtrat hievon gab unveränderte Hemipin-*a*-Estersäure, die nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 119 bis 120° zeigte. Im ganzen wurden 2·8 *g* Estersäure zurückgewonnen.

Eine Verlängerung der Einwirkungsdauer ergab kein wesentlich anderes Ergebnis.

5 *g a*-Estersäure wurden mit 2·5 *g* Hydrazinhydrat 20 Tage in der Kälte stehen gelassen. Beim Auflösen in Wasser blieben 0·05 *g* vom Schmelzpunkt 218 bis 224° (zugeschmolzenes Röhrchen) ungelöst. Aus der wässerigen Lösung konnten durch Ansäuern mit Essigsäure 4·9 *g* unveränderte Estersäure gewonnen werden, die teils auskrystallisierte, teils ausgeäthert wurde. Ihr Schmelzpunkt lag ungetrocknet bei 100°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und aus Wasser und Trocknen bei 118 bis 121°.

Das Ergebnis der vorstehenden Versuche ist, daß Hemipin-*a*-Estersäure bei Zimmertemperatur mit Hydrazinhydrat nur sehr langsam reagiert, während beim Erhitzen zum Sieden mindestens ganz überwiegend beide Carboxyle (sowohl das freie als das veresterte) in Reaktion treten. Letzteres scheint auch für Zimmertemperatur zu gelten, denn die in geringer Menge erhaltenen stickstoffhaltigen Produkte scheinen Dihydrazid und dessen Zersetzungsprodukte zu sein.

Somit war wenig Aussicht, die gewünschte Hydrazidsäure in guter Ausbeute zu erhalten; daher wurden die Versuche nicht weiter fortgesetzt.

3. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Hemipin-*b*-Methylestersäure.

Erster Versuch. 5 g *b*-Estersäure wurden mit 2·5 g Hydrazinhydrat übergossen. Das Gemenge erwärmte sich stark und bildete einen dicken Brei, der sich nach einiger Zeit gelb färbte. Nach einigen Tagen wurde das Produkt mit Wasser übergossen, wobei 0·05 g (Schmelzpunkt 190 bis 205°) ungelöst blieben. Die wässrige Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert. Es trat keine Fällung ein. Nunmehr wurde erschöpfend, zuletzt unter Zusatz von Salzsäure ausgeäthert. Der Ätherrückstand (4·9 g) gab beim Umkrystallisieren aus Benzol 4·8 g reine *b*-Estersäure (Schmelzpunkt 136 bis 137°, beziehungsweise 135 bis 137°) und 0·05 g einer schmierigen Fraktion. Somit war keine erhebliche Einwirkung eingetreten.

Zweiter Versuch. Es wurden 5 g *b*-Estersäure in 20 g Methylalkohol gelöst, zu 3 g im Wasserbade erwärmten Hydrazinhydrats gegossen und 3½ Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wurde abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Das Ausgefällene (3·8 g) schmolz bei 135 bis 137°, das Filtrat gab beim Ausäthern noch 1·1 g Substanz (Schmelzpunkt 134 bis 137°).

Die *b*-Estersäure war also unverändert geblieben.

Dritter Versuch. 5 g *b*-Estersäure wurden mit 3 g Hydrazinhydrat im Glycerinbade zum Sieden erhitzt, bis nach kurzer Zeit die klare Flüssigkeit durch einen auskrystallisierenden Körper ganz dick wurde. Nun wurde mit Wasser aufgenommen, das Ungelöste (1·3 g), ein zitronengelber mikrokrySTALLINISCHER Körper vom Schmelzpunkt 214 bis 216° (im zugeschmolzenen Röhrchen) abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Das Ausgefällene (2·5 g) hatte den Schmelzpunkt 135 bis 137° und erwies sich als unveränderte *b*-Estersäure. Die Mutterlauge wurde ausgeäthert. Der Ätherrückstand (1 g) schmolz unscharf bei 132 bis 136°. Beim Umkrystallisieren aus Benzol gab er als erste Fraktion ein Produkt vom Schmelzpunkt 200 bis 220° (0·3 g), dessen Schmelzpunkt durch Kochen mit Benzol auf 230 bis 240° stieg, dann *b*-Estersäure (Schmelzpunkt 135 bis 137°).

Von der bei 214 bis 216° schmelzenden Substanz wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0·2000 g im Vakuum getrockneter Substanz ergaben bei 11·8° und 738 mm 37·5 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_4$
N	21·83	22·10

Der Körper ist also das auch aus der α -Estersäure erhaltene Hemipinsäuredihydrazid.

Ausbeute: 1·3 g Hemipinsäuredihydrazid, 3·2 g unveränderte b -Estersäure, 0·3 g vom Schmelzpunkt 200 bis 220°.

Die b -Estersäure verhält sich also gegen Hydrazinhydrat wie die α -Estersäure. In der Kälte tritt nur langsame Reaktion ein, in der Hitze reagieren das veresterte und das freie Carboxyl gleichzeitig.

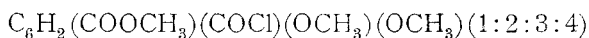
β) Einwirkung von Thionylchlorid auf Hemipin- b -Methylestersäure.

5 g b -Estersäure wurden in einem trockenen, vor Feuchtigkeit geschützten Fraktionierkolben mit 17 g Thionylchlorid versetzt. Nach ungefähr 2 Stunden war die Substanz unter Gasentwicklung im Thionylchlorid gelöst. Es wurde im Vakuum das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und das zurückgebliebene Öl mit absolutem Äther übergossen. Es schied sich sofort ein weißer krystallinischer Körper aus, der sogleich abgesaugt wurde. Dieser Körper schmolz bei 166 bis 167° und erwies sich als Hemipinsäureanhydrid (0·7 g). Das im Vakuum eingedickte Filtrat blieb ölig und wurde daher nochmals in wasserfreiem Äther gelöst. Durch langsames Abdunsten des Äthers wurden folgende Krystallisationen erzielt: 1. 166 bis 167° (0·4 g), 2. 165 bis 167° (0·5 g), 3. 85 bis 95° (3·3 g). Die zwei ersten Fraktionen erwiesen sich als Hemipinsäureanhydrid; die dritte Fraktion wurde, da eine quantitative Chlorbestimmung zeigte, daß die Substanz ganz chlorfrei war, nicht weiter verarbeitet. Nach den Ergebnissen der folgenden Versuche ist

nicht zu zweifeln, daß sie aus den Estersäuren der Hemipinsäure bestand.

Ausbeute: 1·6 g Anhydrid, 3·3 g Estersäuren.

Der Reaktionsverlauf macht es wahrscheinlich, daß zwar das Esterchlorid der Hemipinsäure



entsteht. Dieses Esterchlorid ist aber sehr unbeständig. Zum Teil lagert es sich in das isomere Esterchlorid um, wie aus dem Folgenden hervorgeht. Die Esterchloride gehen mit Spuren von Wasser leicht in die Estersäuren über. Fehlt es an Wasser, so zerfallen sie (oder eines von ihnen) unter Bildung von Hemipinsäureanhydrid. Da zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung die Überführung der *b*-Estersäure in den Ester der Aminsäure $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOCH}_3)(\text{CONH}_2)(\text{OCH}_3)_2$ angestrebt wurde und die Isolierung des Esterchlorids aussichtslos schien, wurde versucht, das Einwirkungsprodukt von Thionylchlorid auf die Estersäure direkt mit Ammoniak zu behandeln. Aber auch so trat der gewünschte Reaktionsverlauf nicht ein.

5 g *b*-Estersäure wurden mit 17 g Thionylchlorid so lange stehen gelassen, bis das Reaktionsgemisch vollkommen klar war.

Hierauf wurde unter Eiskühlung tropfenweise eine 21·7-prozentige wässrige Ammoniaklösung in das Reaktionsgemisch eintropfen gelassen. Die Reaktion verlief wegen des überschüssigen Thionylchlorides überaus heftig. Die Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert und das Ausgefällene (Schmelzpunkt 85 bis 95°) abgesaugt. Dieses Produkt gab weder eine Chlor- noch eine Stickstoffreaktion. Das Filtrat wurde ausgeäthert, der Ätherrückstand wurde aus absolutem Äther umkrystallisiert. Hierbei wurde unveränderte *b*-Estersäure vom Schmelzpunkt 136 bis 137° und daneben eine Fraktion vom Schmelzpunkt 85 bis 95° erhalten. Letztere wurde mit der Fällung vereinigt und wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Sie erwies sich als Hemipin-*a*-Estersäure. Nach dem Trocknen bei 100° zeigte sie den Schmelzpunkt 117 bis 119°. Sie gab die für die *a*-Hemipinmethylestersäure charakteristische Eisenreaktion und änderte ihren Schmelzpunkt, mit reiner *a*-Estersäure verrieben, nicht.

Ausbeute: 3 g *b*-Estersäure, 2 g *a*-Estersäure.

Das Ergebnis des Versuches ist also die Umlagerung der Hemipin-*b*-Methylestersäure in die *a*-Estersäure. Um den Beweis für die Umlagerung zu vervollständigen, hat Herr Prof. Wegscheider die elektrische Leitfähigkeit der zum Versuche verwendeten *b*-Estersäure und der erhaltenen *a*-Estersäure bestimmt.

Es wurde gefunden:

b-Hemipinmethylestersäure ($\mu_{\infty} = 373$).

<i>v</i>	μ^1	<i>m</i>	<i>K</i>
136·1	126·9	0·3401	0·129
272·6	162·0	0·4344	0·122

a-Hemipinmethylestersäure.

324·8	77·54	0·2079	0·0168
650·6	104·3	0·2797	0·0167

Ostwald² gibt folgende *K*-Werte: *b*-Estersäure 0·130, *a*-Estersäure 0·0160. Hiedurch sind die Estersäuren zweifellos genügend identifiziert.

Die Umlagerung der *b*-Estersäure in die *a*-Estersäure durch methylalkoholischen Chlorwasserstoff wurde von Wegscheider³ nachgewiesen. Es handelt sich da um einen langsam verlaufenden Vorgang, bei dem der Neutralester als Zwischenprodukt entsteht. Die hier mitgeteilte Umlagerung verläuft viel rascher und ohne daß Neutralester in erheblicher Menge auftreten würde. Nach allem, was über die Beständigkeit der Hemipinestersäuren bekannt ist, kann kaum eine andere Annahme gemacht werden als die, daß durch Thionylchlorid das Chlorid der *b*-Estersäure entsteht und daß dieses sich teilweise in das Chlorid der *a*-Estersäure umlagert. Das wässrige Ammoniak führt dann beide Esterchloride in die Estersäuren über.

¹ Reziproke Ohm.

² Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 269 (1889).

³ Monatshefte für Chemie, 16, 90 (1895).

Da bei dem eben beschriebenen Versuch überhaupt keine Amidogruppe eingetreten war, wurde noch ein Versuch mit konzentriertem Ammoniak gemacht, bei dem das mit Thionylchlorid erhaltene Reaktionsprodukt zum überschüssigen Ammoniak gegeben wurde.

5 g *b*-Estersäure wurden mit 19·7 g Thionylchlorid stehen gelassen bis sich keine Gasentwicklung mehr zeigte, hierauf tropfenweise in eine in einer Kältemischung gekühlte 46·6prozentige Ammoniaklösung zufließen gelassen. Das Reaktionsgemisch erhitze sich trotz der Kühlung sehr heftig. Nachdem die ganze Thionylchloridlösung in das Ammoniak eingetragen war, wurde die fest ausgeschiedene Substanz abgesaugt, mit wenig Wasser angerührt und das Ungelöste abgesaugt. Letzteres hatte den Schmelzpunkt 210 bis 215° und gab beim Umkrystallisieren aus Wasser reines Hemipinimid vom Schmelzpunkt 220 bis 222° und Hemipinsäure. Das erste Filtrat schied beim Stehen einen festen Körper (Schmelzpunkt 198 bis 200°) ab, der wahrscheinlich mit dem im folgenden erwähnten Körper vom Schmelzpunkt 203 bis 205° identisch war.

Durch Ausäthern der ammoniakalischen Lösung wurde dann ein Körper gewonnen, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter lebhafter Zersetzung bei 203 bis 205° schmolz, bald wieder in langen Nadeln erstarrte und dann bei 221 bis 223° ruhig schmolz. Neuerliches Umkrystallisieren aus Alkohol änderte den Schmelzpunkt nicht. Seine Lösungen fluoreszierten grün.

Die Analyse ergab:

0·1187 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0·0555 g H₂O und 0·2174 g CO₂.

0·1770 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben bei 12·5° C. und 747·5 mm 16·5 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₁₀ H ₁₂ O ₄ N ₂	C ₁₀ H ₁₄ O ₅ N ₂
C	49·95	53·53	49·55
H	5·23	5·40	5·83
N	11·0	12·5	11·6

Die Formel $C_{10}H_{12}O_4N_2$ entspricht dem Diamid der Hemipinsäure; die Formel $C_{10}H_{14}O_5N_2$ ist die einer Verbindung des Diamids mit einer Molekel Wasser. Es könnte also eine Krystallwasserverbindung des Diamids oder das Ammonsalz einer Hemipinaminsäure vorliegen. Gegen letztere Annahme könnte der Umstand geltend gemacht werden, daß die Substanz durch Ausäthern erhalten wurde. Doch kann der Äther das Diamid aufgenommen haben und letzteres durch Abdampfen des wasserhältigen Äthers in das Ammonsalz übergegangen sein.

Die Substanz bildet beim Umkrystallisieren leicht etwas Hemipinimid; hierauf sind vielleicht die Abweichungen der gefundenen Analysenzahlen von den berechneten zurückzuführen. Immerhin soll die Formel $C_{10}H_{14}O_5N_2$ nur mit Vorbehalt gegeben werden. Eine Wiederholung der Verbrennung mußte leider wegen Materialmangels unterbleiben.

Beim Kochen mit Wasser gibt die Substanz sofort reines Hemipinimid.

Die Lösung, welche beim Ausäthern den Körper $C_{10}H_{14}O_5N_2$ gegeben hatte, wurde dann mit jener wässerigen Lösung vereinigt, die beim Behandeln des aus dem Reaktionsgemisch auskrystallisierten Körpers vom Schmelzpunkt 210 bis 215° mit Wasser erhalten worden war, angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand aus Wasser umkrystallisiert. Es wurden Fraktionen vom Schmelzpunkt 140 bis 150° und 80 bis 110° gewonnen. Erstere erwies sich als freie Hemipinsäure, gab nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 155 bis 160° und die der Hemipinsäure eigentümliche Eisenreaktion. Letztere schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 119 bis 120°, gab die für die *a*-Hemipinmethylestersäure charakteristische Eisenreaktion und änderte, mit reiner *a*-Estersäure verrieben, ihren Schmelzpunkt nicht. *b*-Estersäure wurde bei diesem Versuche nicht zurückgewonnen.

Ausbeute: Stickstoffhaltige Körper ungefähr 1 g, freie Säure 2·5 g, *a*-Estersäure 1·5 g.

Man kann sich den Reaktionsverlauf in folgender Weise vorstellen: Die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Hemipin-*b*-Methylestersäure liefert, wie aus dem Früheren hervorgeht, ein Gemisch der beiden Esterchloride im Ver-

hältnisse 3 : 2. Das zur *a*-Estersäure gehörige Esterchlorid $C_6H_2(COCl)(COOCH_3)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)$ tauscht jedenfalls bei der Behandlung mit Ammoniak sein Chlor gegen Hydroxyl aus; das veresterte Carboxyl bleibt zum größeren Teil unangegriffen, wie aus der Ausbeute an *a*-Estersäure hervorgeht. Dagegen liefert das Chlorid der *b*-Estersäure teils Hemipinimid, welches mit dem konzentrierten Ammoniak zum Teil in Diamid übergeht,¹ teils wird es zu Hemipinsäure verseift. Doch ist auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das Diamid das primäre Reaktionsprodukt ist.

Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Thionylchlorid eine Umlagerung der *b*- in *a*-Estersäure eintritt, ließ weitere Versuche, auf diesem Wege zu einer neuen Konstitutionsbestimmung der Hemipinestersäuren zu gelangen, zwecklos erscheinen.

¹ Ähnlich geht nach Aschan Phtalimid in Phtalamid über (Berichte der Deutschen chem. Ges., 19, 1399 [1886]).