

Über die Veresterung der *o*-Aldehydsäuren

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., Leo Ritter Kušy v. Dúbrav
und Peter v. Rušnov.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

Einleitung.¹

Wie ich zuerst an der Opiansäure gezeigt habe,² können *o*-Aldehydsäuren zwei Reihen von Estern geben. Der einen Reihe können die Formeln der Ester von Aldehydcarbonsäuren, der anderen die der Äther der tautomeren Oxylactone (beziehungsweise die der Anhydride der Carbonsäuren von Halbacetalen) zugeschrieben werden. Die vorliegenden Literaturangaben erwecken den Eindruck, als wenn die Verwirklichung dieser Isomerie nur bei wenigen Aldehydsäuren möglich wäre.

Stabil³ hat solche isomere Ester bei der Phtalaldehydsäure, Liebermann⁴ bei der Methylnoropiansäure erhalten. Dagegen gelang es E. Fink⁵ nicht, isomere Ester der Brom- und Nitroopiansäure darzustellen. Ebensovienig sind isomere

¹ Von R. Wegscheider.

² Monatshefte für Chemie, 13, 252, 702 (1892); 14, 311 (1893); 17, 111 (1896); 23, 369 (1902).

³ Recherches sur l'acide orthoaldéhydrophtalique, Thèse. Genève 1894, p. 25. Vgl. auch Monatshefte für Chemie, 23, 370 (1902).

⁴ Ber. der Deutschen chem. Ges., 30, 692 (1897).

⁵ Über Kondensationsprodukte aus *o*-Aldehydosäureamiden. Diss., Berlin 1895, S. 39; Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 924 (1898).

Ester bei der *peri*-Naphtaldehydsäure¹ und Mucobromsäure² erhalten worden. Auch bei analogen Ketonsäuren liegt kein sicherer Fall einer derartigen Isomerie vor. Zum Beispiel sind diesbezügliche Versuche an der *o*-Benzoylbenzoesäure bisher erfolglos geblieben.³

Aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial läßt sich noch kein Urteil darüber gewinnen, bei welchen Aldehyd- und vielleicht auch Ketonsäuren die in Rede stehende Esterisomerie verwirklicht werden kann. Es schien daher wünschenswert, eine Vermehrung der Beispiele anzustreben. Die hiebei gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß isomere Ester öfter erhalten werden können, als man nach den bisherigen Angaben vermuten möchte. So ist es, wie in der folgenden Abhandlung mitgeteilt wird, Herrn v. Kuśy gelungen, die isomeren Methylester der 3- und der 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure darzustellen. Auch bei der Nitroopiansäure läßt sich diese Isomerie (im Widerspruche zu den vorliegenden Angaben) realisieren, wie die im folgenden mitgeteilten Versuche der Herren v. Kuśy und v. Rušnov zeigen,⁴ wenn auch vorläufig nur hinsichtlich der Methylester. Daß von der Nitroopiansäure isomere Methylester existieren, ist besonders bemerkenswert; denn die Nitroopiansäure verhält sich in wässriger Lösung ganz anders als die Opiansäure, derart, daß bei ersterer die tautomere Oxy-lactonform die bei weitem begünstigte zu sein scheint.⁵

Fink hatte einen bei 180° schmelzenden Methylester der Nitroopiansäure durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol (mit und ohne Chlorwasserstoff), aus dem Säurechlorid mit Methylalkohol und aus dem Silbersalz mit Jodmethyl und Methylalkohol erhalten. v. Rušnov hat ebenfalls die

¹ Zink, Monatshefte für Chemie, 22, 987 (1901); vgl. auch H. Meyer, ebendort, S. 784.

² Bistrzycki und Herbst, Ber. der Deutschen chem. Ges., 34, 1021 (1901).

³ Haller und Guyot, Chem. Zentralblatt, 1900, I, 260; Graebe, Ber. der Deutschen chem. Ges., 33, 2026 (1900); vgl. H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 22, 786 (1901).

⁴ Vorläufige Mitteilung, Ber. der Deutschen chem. Ges., 36, 1543 (1903).

⁵ Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., 36, 1541 (1903).

Veresterung der Säure durch Methylalkohol untersucht und die Angaben von Fink bestätigen können; der Schmelzpunkt des Esters wurde etwas höher (182°) gefunden. Nichtsdestoweniger konnte v. Kušý aus dem Silbersalz einen isomeren Ester vom Schmelzpunkte 76 bis 78° erhalten und zwar dadurch, daß er die Einwirkung nicht wie Fink bei 100°, sondern bei Zimmertemperatur vornahm. Hienach ist leicht einzusehen, warum Fink nicht zum Ziele gelangte. Bei 100° wird die Einwirkung von Jodmethyl auf Salze bei Gegenwart von Methylalkohol nicht selten durch Nebenreaktionen gestört,¹ die darauf beruhen, daß sich aus Methylalkohol und Jodmethyl Methyläther bildet. Der übrig bleibende Jodwasserstoff gibt mit dem Silbersalz Jodsilber und freie Säure; letztere reagiert dann mit dem Methylalkohol unter Bildung des bei 182° schmelzenden Esters. Auch bei Zimmertemperatur treten Störungen ein; denn v. Kušý hat neben wahren Ester viel freie Säure erhalten.

Für die Beurteilung der Konstitution der erhaltenen Ester wurde in erster Linie die Bildungsweise benützt. Nach Analogie mit den Opiansäureestern sind jene Ester, die bei der Einwirkung von Methylalkohol (ohne Mineralsäuren) auf die freie Säure entstehen, als ψ -Ester (Oxylactonäther) zu betrachten, die aus den Silbersalzen mit Jodmethyl erhaltenen als wahre Carbonsäureester. Hieraus ergibt sich folgende Tabelle der Schmelzpunkte der gut bekannten isomeren Methylester von *o*-Aldehydsäuren:

	ψ -Ester	Wahrer Ester
Opiansäuremethylester	103°	82—84°
Opiansäureäthylester	92°	64°
Methylnoropiansäureäthylester	104—106°	102—103°
Nitropiansäuremethylester	182°	76—78°
5-Nitro-2-aldehydbenzoesäuremethyl- ester	101—103°	85—86°
3-Nitro-2-aldehydbenzoesäuremethyl- ester	106—108°	145—146°

¹ Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 13, 706 (1892); 16, 131 (1895); 23, 384 (1902) und die Arbeit von Wegscheider und Glogau über die Veresterung der Phtalonsäure und Homophtalsäure, ebendort, 24 (1903).

In der Regel schmelzen die ψ -Ester höher als die wahren. Doch sind die Schmelzpunkte der Methylnoropiansäureester fast gleich und bei der 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure schmilzt der wahre Ester erheblich höher.

Mit dem Verhalten der Ester, soweit es bisher untersucht ist, stehen die vorstehenden Annahmen über ihre Konstitution nicht im Widerspruch.

Die ψ -Ester der Opiansäure unterscheiden sich von den wahren Estern durch ihre besonders leichte Verseifbarkeit durch Wasser. Dieses Verhalten findet sich auch bei den übrigen oben angeführten Estern meist wieder. Bei den Estern der 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure ist der Unterschied allerdings abgeschwächt; der wahre Ester ist gegen Wasser recht beständig, der ψ -Ester wird ziemlich leicht, aber doch nicht so glatt wie die ψ -Ester der Opiansäure verseift. Abweichend verhalten sich dagegen die Ester der Nitroopiansäure. Hier sind beide Isomere gegen Wasser ziemlich beständig; ja, Beobachtungen, die bei der Oxydation gemacht wurden, könnten sogar die Vermutung hervorrufen, daß der ψ -Ester schwerer verseifbar ist als der wahre. Diese Erscheinung hängt jedenfalls mit der Beständigkeit der Oxy-lactonform zusammen, die sich aus der Leitfähigkeit der wässrigen Lösung ergibt.¹ Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß auch die zweite Säure, deren ψ -Ester hinsichtlich der Verseifbarkeit dem Opiansäure- ψ -Ester nicht völlig gleicht, nämlich die 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure, in wässriger Lösung eine sehr schwache Säure

¹ Wenn die Nitroopiansäure bei Kondensationen viel schwerer reagiert als die Opiansäure (Tust, Ber. der Deutschen chem. Ges., 25, 2002 [1892]; Bistrzycki und Öhlert, ebendort, 27, 2640 [1894]), so steht das mit der Annahme einer größeren Beständigkeit der Oxy-lactonform nicht im Widerspruch. Denn erstens ist es nicht notwendig, anzunehmen, daß bei Kondensationen die Oxy-lactonform reagiert (vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 13, 262 [1892]; Bistrzycki und Czamanski, Mitt. der naturforschenden Ges. in Freiburg [Schweiz], Chemie Band I, S. 158 [1901]); zweitens aber ist zwischen der durch die elektrolitischen Gleichgewichte gemessenen Beständigkeit und der Reaktionsfähigkeit (Reaktionsgeschwindigkeit) der tautomeren Formen zu unterscheiden. Auch wenn man bei Kondensationen annimmt, daß die Oxy-lactonform reagiert, kann die Kondensation ausbleiben, weil ihre Geschwindigkeit sehr gering ist.

ist, wie Herr Dr. Hans Süß gefunden hat und demnächst mitteilen wird.

Ein weiterer Unterschied zwischen den wahren und ψ -Estern besteht hinsichtlich ihrer Oxydierbarkeit. Es ist bisher nicht gelungen, ψ -Ester zu Estersäuren von Dicarbonsäuren zu oxydieren, während dies bei den wahren Estern der Opian-säure möglich ist. Nach dieser Richtung sind bisher nur wenige Versuche gemacht worden. So hat sich der bei 85 bis 86° schmelzende wahre Ester der 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure zu einer neuen 4-Nitroptalestersäure oxydieren lassen. Die Nitroopiansäureester scheinen sich ebenfalls den Opiansäureestern ähnlich zu verhalten. Die Oxydation des bei 180° schmelzenden Esters ist v. Rušnov trotz mehrfach geänderter Versuchsbedingungen nicht gelungen. Es trat nur teilweise Verseifung ein. Mit dem bei 76 bis 78° schmelzenden Ester konnte v. Kušý vorerst nur einen Oxydationsversuch machen. Dieser hat allerdings keine Estersäure, wohl aber (zum Unterschied vom ψ -Ester) überwiegend Nitrohemipinsäure geliefert. Da letzteres bei dem Ester vom Schmelzpunkte 180° nicht beobachtet worden war, liegt folgende Auffassung nahe, welche aber nur mit allem Vorbehalt gegeben werden kann: Der bei 76 bis 78° schmelzende Ester wird leichter oxydiert als die freie Säure; die Nitrohemipinsäure entsteht nicht durch Oxydation der durch Verseifung entstandenen Nitroopiansäure, sondern durch Verseifung der aus dem Ester entstandenen Nitrohemipinestersäure.

Gegen die im vorstehenden angenommene Konstitution der Nitroopiansäuremethylester liegt somit vorerst kein erhebliches Bedenken vor.

Über die Konstitution des einzigen bisher bekannten Nitroopiansäureäthylesters läßt sich derzeit nichts bestimmtes sagen. Sein niedriger Schmelzpunkt (96°) stellt ihn dem niedrig schmelzenden Methylester an die Seite und könnte veranlassen, ihn ebenfalls als wahren Ester zu betrachten. Daß der isomere Ester nicht erhalten wurde, könnte darauf beruhen, daß die Bildung der ψ -Ester einer Hemmung durch Orthosubstituenten unterliegt, die viel mehr von der Größe des einzuführenden Alkyls abhängt als die Veresterung der Carboxylgruppe. Daß

Orthosubstitution die Bildung der ϕ -Ester erschwert, wird auch dadurch angedeutet, daß die 3-Nitro-2-aldehydobenzoessäure¹ durch Methylalkohol nur schwer in den ϕ -Ester verwandelt wird; ob in diesem Falle die Darstellung des Äthyl- ϕ -Esters gelingt, ist noch nicht untersucht.

Es soll schließlich noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß sich die Veresterung der *o*-Aldehydsäuren durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff bisweilen von der Veresterung durch Methylalkohol allein unterscheidet. Zwar geben Brom- und Nitroopiansäure nach den Versuchen von Fink, die hinsichtlich der Nitroopiansäure durch v. Rušnov nachgeprüft und bestätigt wurden, bei Gegenwart und Abwesenheit von Chlorwasserstoff denselben Ester. Auch die Opiansäure gibt bei Gegenwart von Chlorwasserstoff ϕ -Ester,² aber weniger glatt als mit Methylalkohol allein. Dagegen gibt methylalkoholischer Chlorwasserstoff bei der 3-Nitro-2-aldehydobenzoessäure nach einem Versuche v. Kuśy's recht glatt den wahren Ester. Es handelt sich da um eine Säure, die mit Methylalkohol allein nur ϕ -Ester, aber diesen recht schwer gibt. Nimmt man an, daß immer beide Veresterungsreaktionen, aber mit verschiedener Geschwindigkeit eintreten, so kann die Erscheinung so gedeutet werden, daß in diesem Falle der Chlorwasserstoff die Bildung des wahren Esters viel mehr beschleunigt als die des ϕ -Esters, so daß der Katalysator das Geschwindigkeitsverhältnis umkehrt. Übrigens kann dabei auch ein verschiedenes Verhalten der beiden Ester gegen Chlorwasserstoff eine Rolle spielen.

Im folgenden sind die Versuche über die Veresterung der Nitroopiansäure mitgeteilt; die Veresterung der Nitroptalaldehydsäuren wird zusammen mit der Darstellung dieser Säuren in der nächsten Abhandlung beschrieben.

¹ Siehe die folgende Abhandlung.

² Anderson; Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 13, 712 (1892).

Nitroopiansäure- ϕ -methylester.

Von P. v. Rušnov.

Die zu den folgenden Versuchen nötige Nitroopiansäure wurde nach Claus und Predari¹ dargestellt. Der Schmelzpunkt der reinen Nitroopiansäure wurde bei 168·5 bis 169·5° gefunden. Prinz² sowie Claus und Predari geben 166° an. Die Säure ließ sich in Opianindigo überführen, der mit Ammoniak und mit Schwefelsäure die von Liebermann³ angegebenen Färbungen zeigte.

Ich habe den Fink'schen Ester durch vierstündiges Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 20 g Nitroopiansäure in 200 g Methylalkohol bei Siedetemperatur dargestellt. Der Schmelzpunkt des Produktes war 180 bis 181°, entsprechend der Angabe von Fink (180°).

Außerdem habe ich die Einwirkung von Methylalkohol allein auf Nitroopiansäure bei 100° untersucht, da Fink bloß im offenen Gefäße gekocht hat. Bei zehnstündigem Erhitzen der Säure mit der zwei- bis vierfachen Menge Methylalkohol wurde nur sehr geringe Veresterung beobachtet. Durch Verlängerung des Erhitzens gelang es, die Ausbeute zu verbessern.

6 g Nitroopiansäure wurden mit 30 g absolutem Methylalkohol 22 Stunden im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt. In der Röhre befand sich eine reichliche Krystallisation. Diese wurde samt dem Abdampfrückstande der Lösung in Wasser eingetragen und so lange tropfenweise Ammoniak zugesetzt, bis das Gemenge alkalisch blieb. Das Ungelöste (4 g) schmolz bei 180 bis 181° und änderte, mit reinem Nitroopiansäuremethylester verrieben, seinen Schmelzpunkt nicht. Das alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert. Das gewonnene Produkt schmolz bei 167 bis 168° (2 g) und erwies sich als unveränderte Nitroopiansäure.

Der mit Salzsäure dargestellte Methylester gab beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol feine, zu großen kugeligen

¹ Journal für prakt. Chemie. N. F., 55, 173, Anmerkung (1897).

² Journal für prakt. Chemie. N. F., 24, 357 (1881).

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 352 (1886).

Gebilden angereicherte weiße Nadeln. Er ist in Methylalkohol schwer löslich (ungefähr 2 g Ester in 250 g heißem Methylalkohol). In Aceton und heißem Benzol ist er leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert er in weißen Nadeln. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisierten Substanz lag bei 181·5 bis 182·5°.

Ein Versuch, den Nitroopiansäuremethylester mit alkoholischer Kalilauge durch zweistündiges Kochen am Rückflußkühler zu verseifen, ergab keine Nitroopiansäure, sondern ein bei 260° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzendes, in schönen gelben Krystallen krystallisierendes Produkt, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe auflöste, die in Violett und Rot überging, wenn man die Lösung etwas mit Wasser verdünnte. Dasselbe Produkt entsteht auch aus freier Nitroopiansäure durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Der Körper mit der Farbenreaktion wurde vorläufig nicht untersucht.

Wie Liebermann¹ gezeigt hat, kann Kalilauge in Abkömmlingen der Nitroopiansäure eine Methoxylgruppe verseifen. Das im vorstehenden erwähnte Produkt kann wegen des Schmelzpunktes nicht Nitronoropianmethyläthersäure sein.

Es bleibt dahingestellt, ob etwa neben der Entmethylierung Kondensation zu einem Diphtalylderivat (entsprechend dem von Goldschmiedt und Egger² durch Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureester erhaltenen) eingetreten ist oder ob die Bildung des Körpers durch eine Veränderung der Nitrogruppe zustande kommt.

Durch Wasser wird der Nitroopiansäuremethyl- ψ -ester zur freien Säure verseift, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. 0·5 g Methylester der Nitroopiansäure wurden auf dem Wasserbade mit 500 g Wasser bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Wasser angerührt und tropfenweise bis zur alkalischen Reaktion Kalilauge zugesetzt. Das ungelöste Produkt (0·45 g, Schmelzpunkt 181 bis 182°) war unveränderter Methylester. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert. Das durch

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 2277 (1886).

² Monatshefte für Chemie, 12, 49 (1891).

Ausäthern dieser Lösung gewonnene Produkt hatte den Schmelzpunkt 168 bis 169° und erwies sich als freie Nitroopiansäure.

Oxydation des Nitroopiansäure- ϕ -methylesters.

Die im folgenden mitgetheilten Versuche, den Ester zu einer Nitrohemipinestersäure zu oxydieren, verliefen erfolglos. Der Ester wurde in der Hauptsache unverändert zurückgewonnen. Daneben trat beim Arbeiten in wässriger Lösung geringe Verseifung ein. Hierin unterscheidet sich der bei 182° schmelzende Nitroopiansäuremethylester von den wahren Estern der Opiansäure;¹ die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation entspricht vielmehr dem ϕ -Ester der Opiansäure.² Da sich aber der Nitroopiansäureester von dem ϕ -Ester der Opiansäure durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Wasser unterscheidet, lassen die Versuche keinen völlig sicheren Schluß auf seine Konstitution zu.

1. Oxydation in Acetonlösung.

5 g ϕ -Methylester wurden in 60 g Aceton, das vorher zweimal über Kaliumpermanganat destilliert und mit entwässelter Pottasche getrocknet wurde, gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt und langsam eine Lösung von 3 g Kaliumpermanganat in 250 g Aceton zugesetzt. Nach jeder Partie Permanganat, die zugesetzt wurde, wurde bis zur vollständigen Entfärbung gewartet. Nachdem die ganze Permanganatlösung zugesetzt war, wurde vom Manganschlamm abfiltriert und das Aceton vollständig abgedampft. Das gewonnene Produkt, 4·9 g, hatte den Schmelzpunkt 181 bis 182° und erwies sich als unveränderter Nitroopiansäuremethylester.

2. Oxydation in wässriger Lösung.

Erster Versuch. 5 g ϕ -Methylester wurden in 200 g zweimal über Kaliumpermanganat destillierten Acetons gelöst

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 3, 360 (1882); 16, 84, 105 (1895).

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 370 (1902).

und in 1000 cm^3 auf dem Wasserbade auf ungefähr 50 bis 55° erwärmtes Wasser gegossen. Dabei entstand eine geringe flockige Ausscheidung. Nun wurde eine heiße Lösung von 4 g Kaliumpermanganat in 250 g Wasser zugesetzt und bis zur Entfärbung erwärmt, die neutrale Lösung vom Manganschlamm abfiltriert und eingeengt. Die erste auskrystallisierende Fraktion (4·5 g) hatte einen Schmelzpunkt von 175 bis 176°. Dieses Produkt gab nach einmaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 181 bis 182° und erwies sich als unveränderter Nitroopiansäuremethylester. Nachdem das Filtrat stark eingeengt war, wurde es mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Das gewonnene Produkt (0·5 g) hatte den Schmelzpunkt bei 167 bis 168° und änderte seinen Schmelzpunkt, mit reiner Nitroopiansäure verrieben, nicht.

Zweiter Versuch. 3 g ψ -Methylester wurden in der zur Auflösung nötigen Menge Methylalkohol gelöst und zu dieser heißen Lösung 3 g in 60 cm^3 Wasser gelöstes Kaliumpermanganat in der Siedehitze langsam zugesetzt. Nach eingetretener vollständiger Entfärbung wurde vom Manganschlamm abfiltriert und zuerst alkalisch, dann sauer ausgeäthert.

Ausbeute: 1·4 g unveränderter Nitroopiansäuremethylester (Schmelzpunkt 181 bis 182°), 1·6 g freie Nitroopiansäure (Schmelzpunkt 167 bis 168°).

Dritter Versuch. 2 g ϕ -Methylester wurden in der zur Lösung in der Hitze nötigen Methylalkoholmenge gelöst und diese Lösung in 1 l auf 80° erhitztes Wasser gegossen. Hierbei trat eine kleine krystallinische Ausscheidung ein. Hierauf wurden 2 g in 40 cm^3 siedendem Wasser gelöstes Kaliumpermanganat zugesetzt. Nach erfolgter Entfärbung wurde heiß vom Manganschlamm abfiltriert. Aus dem erkalteten Filtrate fielen 0·4 g unveränderter Nitroopiansäuremethylester aus. Durch Ausäthern der alkalischen Lösung wurden noch 0·2 g Methylester erhalten. Hierauf wurde mit HCl angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (1·35 g) war Nitroopiansäure vom Schmelzpunkte 167 bis 168°.

Ausbeute: 0·6 g unveränderter Ester, 1·35 g Säure.

Molekulargewicht des Nitroopiensäure- ψ -methylesters vom Schmelzpunkte 182°.

Von L. v. Kušý.

Der hohe Schmelzpunkt des bei 182° schmelzenden Methylesters der Nitroopiensäure, der höher liegt als der der Säure, ließ es als möglich erscheinen, daß diese auffallende Erscheinung auf bimolekularer Zusammensetzung des Esters beruhe. Daher wurde eine Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung im Eykmannschen Apparate ausgeführt. Sie gaben folgende Resultate:

$K = 75$. In 22·79 g Phenol wurden 0·4178 g Substanz gelöst, $\Delta = 0\cdot4^\circ$,
 $M = 341$.

0·4073 g Substanz zugefügt, infolgedessen 0·8251 g Substanz gelöst,
 $\Delta = 0\cdot92^\circ$, $M = 294$.

0·7971 g Substanz zugefügt, infolgedessen 1·6222 g Substanz gelöst,
 $\Delta = 2\cdot00^\circ$, $M = 266$.

0·9970 g Substanz zugefügt, infolgedessen 2·6192 g Substanz gelöst,
 $\Delta = 3\cdot325^\circ$, $M = 260\cdot6$.

Bei einer weiteren Bestimmung wurde gefunden:

0·4265 g Substanz, in 23·65 g Phenol gelöst, gaben $\Delta = 0\cdot45^\circ$, $M = 300\cdot4$.
Das berechnete Molekulargewicht des Esters ist 269.

Die sich ergebenden Differenzen dürften auf Versuchsfehler zurückzuführen sein.

Da Phenol ziemlich stark dissoziierend wirkt, wurde eine Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann'schen Apparate mit Benzol ausgeführt und gab folgendes Resultat:

$K = 50$: 0·0759 g Substanz, in 28·03 g Benzol gelöst, gaben $\Delta = 0\cdot04^\circ$,
 $M = 338$.

Wegen der geringen Löslichkeit des Esters in kaltem Benzol konnten keine weiteren Mengen Ester zugesetzt werden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der Ester in verdünnten Lösungen monomolekular ist, was jedoch nicht ausschließt, daß er als fester Körper bimolekular sein könnte.

Wahrer Nitroopiansäuremethylester.

Von L. v. Kušý.

5 g Nitroopiansäure wurden mit Wasser aufgeschwemmt und unter beständigem Rühren tropfenweise mit Ammoniak versetzt, bis ein Tropfen der Lösung mit Phenolphthalein gerade Rotfärbung zeigte. Die nahezu neutrale Lösung wurde mit einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat versetzt, wodurch ein weißer Niederschlag des Silbersalzes entstand, der sich jedoch noch in der Flüssigkeit rasch bräunte. Das Silbersalz wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

7 g des Silbersalzes wurden mit Methylalkohol zu einem Breie angerührt, mit 5 g Jodmethyl versetzt und 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Lösung filtriert, der Rückstand mit Methylalkohol mehrmals nachgewaschen und das Filtrat verdunstet. Der schmierige Rückstand wurde mit Wasser unter tropfenweisem Zusatz von Ammoniak bis zur bleibenden alkalischen Reaktion verrührt, wobei er fest wurde. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern freie Säure (2·44 g) gewonnen.

Der in Ammoniak unlösliche Teil wurde mehrmals aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert, wodurch 0·44 g Ester vom konstanten Schmelzpunkte 76 bis 78° und 0·05 g unreine Fraktionen erhalten wurden.

Die Methoxylbestimmung gab folgendes Resultat:

0·1949 g über Schwefelsäure im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·5100 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_7N$
OCH_3	34·58	34·57

Mit Wasser aufgeköcht, zeigte sich der Ester ziemlich beständig, was auf die Konstitution eines wahren Esters hindeuten würde. Da jedoch der bei 182° schmelzende Methyl-ester der Nitroopiansäure sich nach Versuchen des Herrn

P. v. Rušnov gegen Wasser auch ziemlich beständig erwies, sollte eine Oxydation des niedrig schmelzenden Esters über seine Konstitution entscheiden.

Oxydation.

3 g Ester wurden in ungefähr 10 cm^3 Methylalkohol gelöst und die siedende Lösung in 0.75 l siedenden Wassers unter stetem Umrühren eingegossen. Dieser Emulsion wurde unter weiterem beständigen Rühren eine siedend heiße, fünfprozentige Kaliumpermanganatlösung zugefügt, bis die Entfärbung nur mehr langsam vor sich ging. Der Braunstein wurde abfiltriert und mit heißem Wasser mehrmals gewaschen. Das erkaltete Filtrat wurde ausgeäthert, wobei jedoch nichts in den Äther überging. Nun wurde die ausgeätherte Lösung mit Salzsäure angesäuert und nochmals erschöpfend ausgeäthert. Der Abdampfrückstand des Äthers hatte den Schmelzpunkt 136 bis 144° unter Zersetzung. Dieser wurde mit Benzol ausgekocht, wobei jedoch der größte Teil ungelöst blieb. Der gelöste Teil hatte den Schmelzpunkt 154 bis 161° und wurde mit dem ungelösten Teile vereinigt aus Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden 0.2 g Nitroopiansäure und 1.84 g Nitrohemipinsäure nebst 0.43 g Mischfraktionen abgeschieden

Die Identität der beiden Säuren wurde durch Verreibungsschmelzpunkte mit Proben anderer Herkunft festgestellt. Eine Nitrohemipinestersäure konnte nicht nachgewiesen werden. Weitere Oxydationsversuche konnten leider aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Nitroopiansäureäthylester.

Von L. v. Kušý.

Meine Versuche, den zweiten theoretisch möglichen Äthylester der Nitroopiansäure darzustellen, fielen negativ aus; sie sollen aber noch fortgesetzt werden.

Nach den Angaben von Prinz¹ gibt Nitroopiansäure mit Äthylalkohol und Salzsäure einen Ester vom Schmelzpunkte 96°,

¹ Prinz, Journal für prakt. Chemie. N. F., 24, 358 (1881).

was ich bestätigt gefunden habe. Die Ausbeute bei diesem Versuche ist fast quantitativ.

Die Veresterung der Nitroopiansäure durch das Silbersalz mit Jodäthyl gab denselben Ester. 5 g Silbersalz wurden mit Äthylalkohol zu einem Breie angerührt, mit 5 g Jodäthyl versetzt und 8 Tage stehen gelassen; dann wurde es 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, vom Jodsilber abfiltriert und letzteres mit Äthylalkohol gut nachgewaschen. Das Filtrat wurde abgedampft und hinterließ einen Rückstand vom Schmelzpunkte 114 bis 146°. Dieser wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert, wodurch 2.7 g Ester, 0.55 g Säure und 0.35 g Mischfraktionen erhalten wurden.

Auch eine Modifikation dieses Silbersalzversuches gab nicht das gewünschte Resultat. 5 g Silbersalz, das sorgfältig getrocknet wurde, wurde in 5 g Jodäthyl, das längere Zeit über Chlorcalcium gestanden hatte, portionenweise, da starke Erwärmung eintrat, unter Kühlung eingetragen und 5 Tage stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit trockenem Äther aufgenommen und vom Jodsilber abfiltriert. Der Ätherrückstand hatte den Schmelzpunkt 82 bis 92° und wurde zuerst aus Äthylalkohol umkrystallisiert; da hiedurch keine völlige Reinigung herbeigeführt wurde, wurde die Substanz mit Wasser und Ammoniak verrieben, wodurch 1.4 g Ester vom Schmelzpunkte 94 bis 96°, 1.2 g Säure und 0.7 g Mischfraktionen erhalten wurden.

Zu demselben Ester führte auch die Einwirkung von Äthylalkohol auf Nitroopiansäure im Rohre.

2 g Säure wurden mit 30 *cm*³ Äthylalkohol im Rohre 18 Stunden auf 100° erhitzt, der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasser und Ammoniak fein verrieben, wobei sich der größte Teil löste. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert und dadurch 1.7 g Säure zurückgewonnen.

Der Rückstand hatte den Schmelzpunkt 94 bis 95° und erlangte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol den Schmelzpunkt 96° (0.1 g).

Aus der Lauge wurde 0.05 g einer Fraktion vom Schmelzpunkte 93 bis 94° gewonnen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die bei der Veresterung von Aldehydcarbonsäuren auftretende Isomerieerscheinung besprochen.

2. Nitroopiansäure schmilzt bei 168·5 bis 169·5°, der daraus durch Methylalkohol entstehende Ester bei 181·5 bis 182·5°. Er wird durch Wasser nur schwer verseift, durch alkoholische Kalilauge eingreifend verändert und läßt sich durch Kaliumpermanganat nicht oxydieren. Sein Molekulargewicht in Lösung ist normal.

3. Aus dem Silbersalze der Nitroopiansäure wurde ein isomerer Methylester (Schmelzpunkt 76 bis 78°) erhalten, der bei der Oxydation viel Nitrohemipiansäure gab.

4. Es gelang bisher nicht, isomere Äthylester der Nitroopiansäure darzustellen.