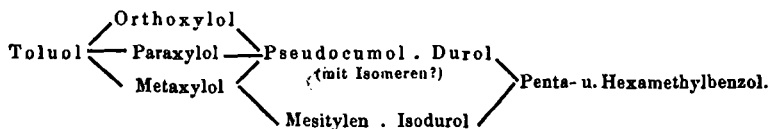


Temperatur flüssigen Isodurolo durch Abpressen leichter als vom Durolo vollständig trennen lassen.

Der Verlauf der Methylierung des Benzols lässt sich nach dem Vorstehenden mit Hervorhebung der Hauptprodukte durch das folgende Schema ausdrücken:



486. N. Menschutkin: Ueber die Aetherificirung einiger mehrbasischen Säuren.

(Eingegangen am 22. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Wie bei meinen früheren Versuchen, das Aetherificirungsvermögen der Alkohole und Säuren betreffend, habe ich auch für die mehrbasischen Säuren die Aetherificirung ihrer Isobutylsysteme bei 150° nach den Methoden untersucht, die ich früher bereits beschrieben habe ¹⁾.

Die Grenzreihe der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ gab mir Gelegenheit die Aetherificirung der primären Bernsteinsäure und normalen Pyroweinsäure, sowie der primär- secundären Pyroweinsäure zu untersuchen und zwar mit folgendem Resultat:

		Anfangs- geschwin- digkeit	Grenze
Bernsteinsäure	$(CO_2H)CH_2 \cdot CH_2 \cdot (CO_2H)$	42.94	70.18
Norm. Pyrowein- säure	$(CO_2H)CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (CO_2H)$	50.21	73.91
Pyroweinsäure	$CH_3 \cdot CH \cdot (CO_2H) \cdot CH_2 \cdot (CO_2H)$	42.85	73.52

Obgleich die Bedingungen für die Aetherbildung bei den mehrbasischen Säuren complicirter sind, als bei den einbasischen Säuren, findet doch, in dieser Hinsicht, eine vollkommene Analogie zwischen den genannten Säuren statt. Die Grenzen, sowie die Geschwindigkeiten der Aetherificirung bei den mehrbasischen Säuren sind um ein Unbedeutendes höher als bei den gesättigten einbasischen Säuren mit gleicher Anzahl der Kohlenstoffatomen. Auch die Isomerie der mehrbasischen Säuren beeinflusst deren Aetherificirung in der nämlichen Weise, wie es bei den einbasischen Säuren der Fall war. Die Aetherificirung der beiden Pyroweinsäuren zeigt, dass die Isomerie nicht die

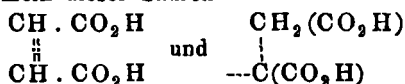
Grenze, sondern nur deren Geschwindigkeit beeinflusst und zwar ist die Geschwindigkeit der primären Säure die höchste und die der primär-secondären Säure die niedrigere. Durch die Untersuchung der Aetherificirung einer tertiären Säure, der Terephtalsäure, werden diese Schlüsse noch bekräftigt. Wie die einbasischen tertiären Säuren, zeigt die Terephtalsäure eine so kleine Anfangsgeschwindigkeit, dass dieselbe nicht bestimmt werden konnte und erfolgt die Aetherbildung so langsam, dass nach 384 Stunden nur 25 pCt. der Säure ätherificirt waren, also die Grenze lange nicht erreicht wurde.

Eine so weit gehende Analogie in der Aetherificirung der ein- und mehrbasischen Säuren hat mich bewogen zu der Untersuchung derjenigen zweibasischen ungesättigten Säuren überzugehen, deren Struktur als noch nicht endgültig festgestellt betrachtet werden kann, um möglichenfalls aus den Aetherificirungsdaten auf ihre Struktur zu schliessen.

Zunächst wurden Fumar- und Maleinsäure ätherificirt und zwar mit folgendem Resultat:

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Fumarsäure	32.69	73.56
Maleinsäure	51.45	72.69

Bei gleicher Grenze unterscheiden sich diese Säuren durch die Geschwindigkeit der Aetherificirung, wie z. B. die oben angeführten isomeren Pyroweinsäuren. Die Isomerie dieser Säuren ist somit in der verschiedenen Stellung des Carboxyls zu suchen, was am besten die Fittig'schen Formeln dieser Säuren



mit dem bivalenten Kohlenstoffatom in der Maleinsäure, wiedergeben.

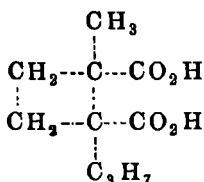
Auch die Citraconsäure und ihre Isomeren unterscheiden sich durch die Geschwindigkeit der Aetherificirung, die folgende Werthe zeigt:

	Anfangsgeschwindigkeit
Citraconsäure . . .	47.42
Mesaconsäure . . .	35.88
Itaconsäure . . .	27.97

Die Grenzen sind bei allen drei Säuren wegen eintretender Zersetzung nicht bestimmbar. Diese Geschwindigkeiten fordern in der Citraconsäure eine Carboxylgruppe in primärer Stellung anzunehmen, was den Fittig'schen Formeln für diese Säuren nicht entspricht.

Die Camphersäure, die zunächst untersucht wurde, zeigt die Eigenschaften einer tertiären Säure. Die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherification ist nur 9.56 und schreitet die Aetherification so langsam, dass nach 504 Stunden (21 Tagen) nur 69.47 pCt. ätherificirt wurden und

die Grenze erst nach 600 Stunden erreicht wird. Wegen Nicht-homogenität des isobutylcamphersauren Systems ist die erhaltene Grenze (78.43 pCt.) nicht die wahre. Gewöhnlich wird Camphersäure als secundär- tertiäre Säure angesehen, wie gesagt, zeigt sie aber die Merkmale einer tertiären Säure. Vielleicht könnte man ihr eher die Ballo'sche Formel



geben (diese Berichte XIV, 337).

Auch für die Constitution der Hydrophthalsäure giebt deren Aetherificirung einige Andeutungen. Die Anfangsgeschwindigkeit wurde = 21.86 und die Genze = 73.44. gefunden. Die Hydrophthalsäure ist, der Geschwindigkeit nach zu schliessen, keine tertiäre Säure mehr, wie die Phtalsäure, sondern sie ist wahrscheinlich eine secundäre Säure, was auch das rasche Eintreten des Grenzzustandes (240 Stunden) anzeigt. Bei der Reduktion der Phtalsäure haben sich somit die beiden Wasserstoffatome an die carboxylirten Kohlenstoffatome angelagert.

Petersburg, $\frac{2.}{16.}$ November 1881.

487. Willgerodt: Ueber die Einwirkung einatomiger Alkohole und Kaliumhydroxyd auf Paranitrochlorbenzol: Darstellung der entsprechenden Paranitrophenoläther.

(Eingegangen am 29. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Behandlung des Paranitrochlorbenzols mit Methylalkohol und festem Kaliumhydroxyd: Darstellung des Paranitroanisols $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_3$.

Nitroanisol wurde bereits im Jahre 1850 von Cahours¹⁾ durch Nitriren des Anisols gewonnen; aber erst später erkannte Heinrich Brunck²⁾, dass dasselbe kein einheitliches Produkt, sondern das Gemisch zweier Anisole ist; er wusste beide durch Abkühlung auf 0° zu trennen, da bei dieser Temperatur das bei 48° schmelzende Isoprodukt (Paranitroanisol) auskrystallisirt, während das andere flüssig bleibt. — Den Beweis für die Richtigkeit seiner Arbeit führte Brunck

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 74, 299.

²⁾ Zeitschrift für Chemie 1867, 202.