



Grenze, sondern nur deren Geschwindigkeit beeinflusst und zwar ist die Geschwindigkeit der primären Säure die höchste und die der primär-secundären Säure die niedrigere. Durch die Untersuchung der Aetherificirung einer tertiären Säure, der Terephthalsäure, werden diese Schlüsse noch bekräftigt. Wie die einbasischen tertiären Säuren, zeigt die Terephthalsäure 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.

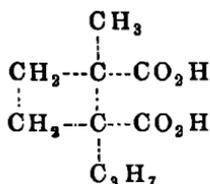
Auch die Citraconsäure und ihre Isomeren unterscheiden sich durch die Geschwindigkeit der Aetherificirung, die folgende Werthe zeigt:

	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 Cahours<sup>1)</sup> durch Nitriren des Anisols gewonnen; aber erst später erkannte Heinrich Brunck<sup>2)</sup>, 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) auskristallisirt, während das andere flüssig bleibt. — Den Beweis für die Richtigkeit seiner Arbeit führte Brunck

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 74, 299.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Chemie 1867, 202.