

Bei der Ausführung der in den vorstehenden drei Abhandlungen beschriebenen Versuche, erfreute ich mich der werthvollen Hülfe der HHrn. Dr. H. Tryller und H. Heine, denen ich auch an dieser Stelle gerne meinen besten Dank ausspreche.

175. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

VI. Theoretische Ergebnisse der Versuche über die Bildung substituirter Aethenyltricarbonsäure- und Acetsuccinsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 16. März.)

Die in den Abhandlungen III, IV und V über Verkettungen mitgetheilten Reactionen sollten bei normalem Verlauf zu Derivaten der folgenden beiden Typen führen:

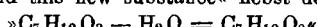
aus Malonester	aus Acetessigester
X	X
R . O . CO . C . Y	R . O . CO . C . Y
R . O . CO . C . Z	R . O . CO . C . Z
R . O . CO	CH ₃ . CO
Aethenyltricarbonsäureester	Acetsuccinsäureester.

Zur Verwerthung des umfangreichen Zahlenmaterials erscheint es nothwendig, dasselbe durch Diagramme zu veranschaulichen. Diese

lesen derselben bin ich in der Lage, zu behaupten, dass es sich hier nicht um ein ungenaues Referat im Jahresbericht handelt, sondern um falsche Behauptungen Bischoff's. Man findet nirgends in der Arbeit von Thorne, dass Aethyläkulinsäure beim Destilliren 1 Mol. Wasser verliert.«

Dem gegenüber brauche ich blos den Satz:

»It follows therefore, that, on distillation, α -ethyl- β -acetopropionic acid splits up into water and this new substance« nebst dem Schema:

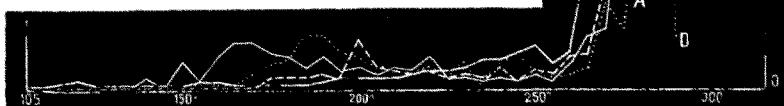


aus Thorne's Arbeit (Journ. Chem. Soc. 39, 341 Zeile 18 u. 22 v. o.) zu citsieren, um zu zeigen, wer »falsche Behauptungen« aufstellt.

sind so hergestellt worden, dass auf der Ordinatenaxe die Grammengen der Einzelfractionen eingetragen wurden, während die Abscissenaxe die Fractionsintervalle von 5 zu 5° enthält. Zum Verständniss der so entstehenden »Ausbeutecurven« muss noch erwähnt werden, dass sich natürlich nicht stets ein ausgesprochenes Maximum finden kann, denn wenn der Siedepunkt des Productes nahe der Fractionsgrenze liegt, so wird das Hauptproduct in zwei grossen unmittelbar auf einander folgenden Fractionen auftreten, wie z. B. Diagramm I, Curve A. Berücksichtigt man diesen Umstand, so geben die Diagramme ein übersichtliches Bild von den Mengenverhältnissen der hochsiedenden normalen Verkettungsproducte und von den intact gebliebenen Ausgangsmaterialien. Als Umwandlungsproducte der α -Bromfettsäureester treten ferner dort, wo diese Ester an der Verkettung nicht theilnehmen, α -Aethoxyfettsäureester auf, wie besondere Versuche¹⁾ ergeben haben. Die Siedeintervalle dieser Substanzen liegen sehr nahe denen der Bromester. Ungesättigte Ester, z. B. Methacrylsäureester aus α -Bromisobutterester, die bei $130 - 140^{\circ}$ sieden, sind, wie die Curven zeigen, nirgends in nennenswerther Menge aufgetreten.

Von den zahlreichen Schlüssen, die sich aus den 16 Diagrammen, von denen hier nur die besonders charakteristischen mitgetheilt werden, fast von selbst ergeben, seien hier nur vier Hauptmomente kurz erörtert.

I. Sämmtliche Malonesterverkettungen (I—VIII)²⁾ zeigen im Verhältniss zu den analogen Acetessigesterverkettungen (IX—XVI)²⁾ einen günstigen Verlauf.

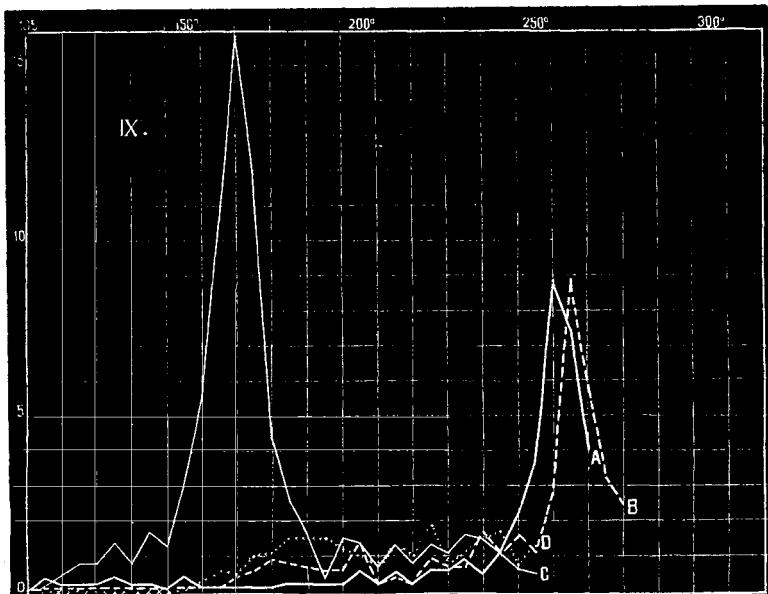


Malonester.

Dies gilt für alle vier Bromfettsäureester. Besonders prägnant äussert es sich bei C und D im Diagramm I und IX, sowie beim

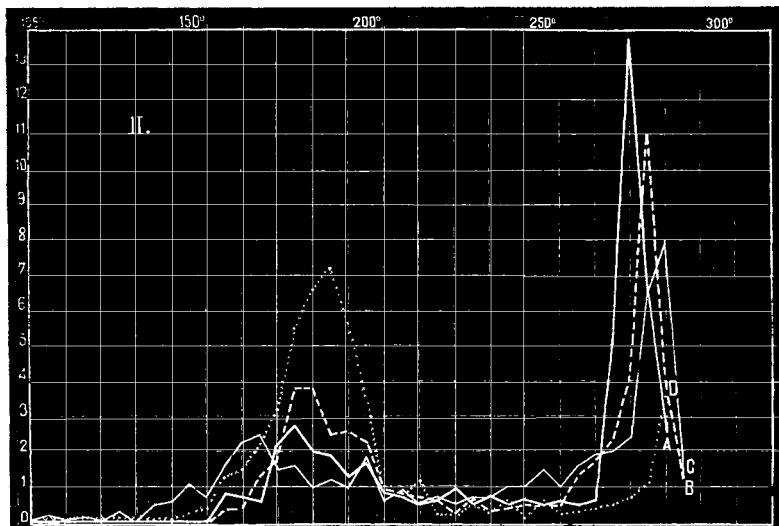
¹⁾ Vergl. auch diese Berichte 23, 666, 668.

²⁾ Vergl. die Tabellen in den vorstehenden Abhandlungen No. V und VI.

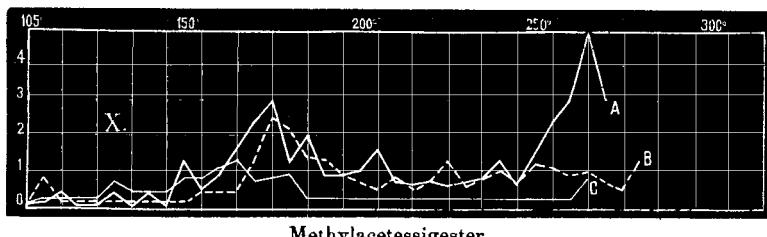


Acetessigester.

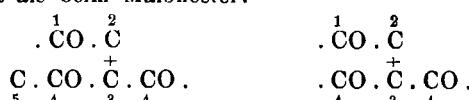
Vergleich der Diagramme II und X. Nach meiner Hypothese ist dieses Verhältniss erklärt dadurch, dass im Acetessigesterskelett die



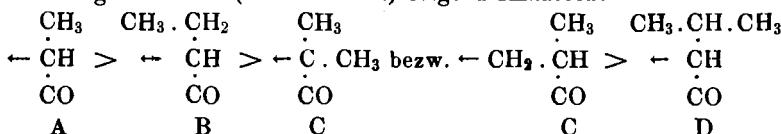
Methylmalonester.



Besetzung einer »kritischen Position«: 1—5 durch Kohlenstoff mehr vorhanden ist als beim Malonester:

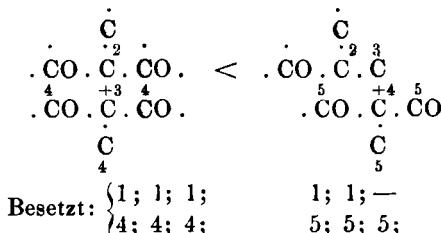


II. Die Reste der Fettsäureester A—D ordnen sich in Bezug auf ihre Verkettungsfähigkeit gegenüber den gleichen Malon- resp. Acetessigesterresten (siehe sub III) folgendermaassen:



Bemerkenswerth erscheint, dass Isobutter- (Curve C) mit Acetessigester (Diagramm IX) selbst kaum mehr verkettbar ist, mit monosubstituierten Malonestern (Diagramm II) aber bekanntlich unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen sich in der β -Stelle verkettet¹⁾, wie aus dem Studium der Verseifungsproducte hervorgeht.

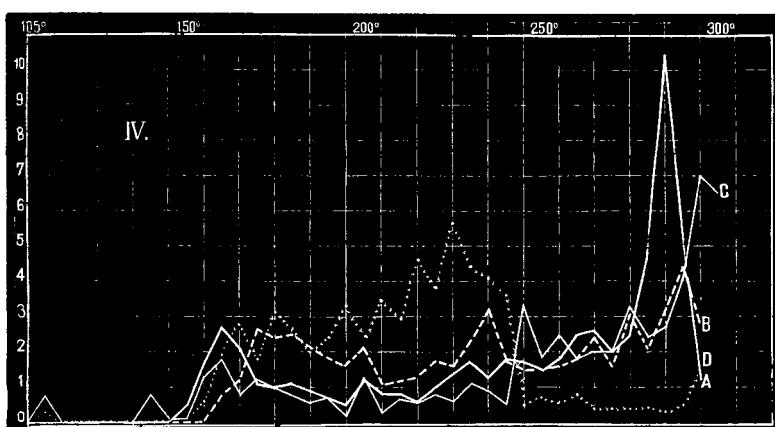
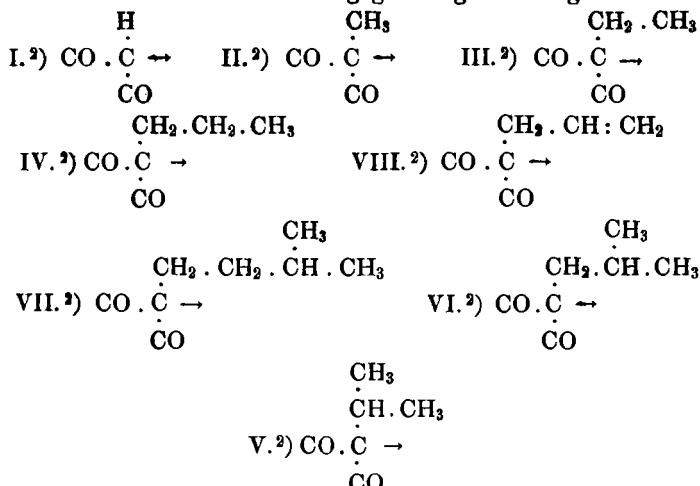
Im Sinne der dynamischen Hypothese ergiebt sich hieraus, dass z. B. von den beiden Gebilden



das zweite günstiger für das Zustandekommen der Verkettung disponirt. Im letzteren Gebilde ist offenbar die dritte — nicht besetzte — Position 1 derjenige Theil des molekularen Schwingungsraumes, nach welchem hin das Ausweichen der in Collision gerathenden Atome noch stattfinden kann.

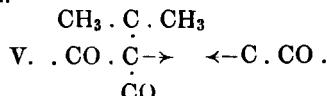
¹⁾ Vergl.: »Intermolekulare Umlagerungen« in meinem Handbuch der Stereochemie 774.

III. Die Malonsäurereste erscheinen in folgender Skala¹⁾, wenn man mit dem zur Verkettung günstigsten beginnt:



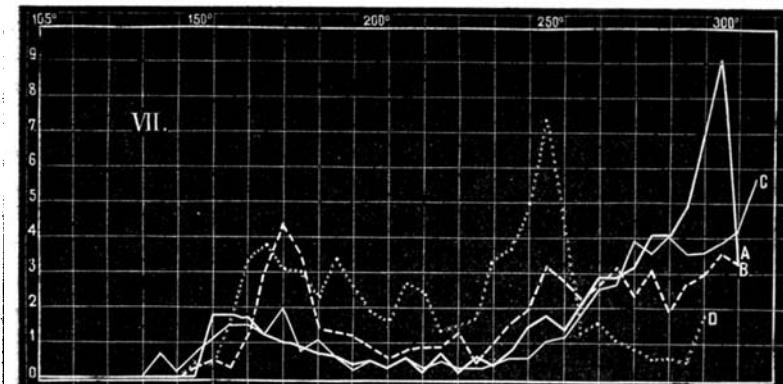
Propylmalonester.

Die grösste Abweichung vom normalen Verlauf — sogar in Bezug auf die Reste der Essigsäure — zeigt der Isopropylmalonester. Diagramm V veranschaulicht die Umsetzung mit den vier oben genannten homologen Bromestern: Maxima bei den Siedepunkten der Ausgangsmaterialien.

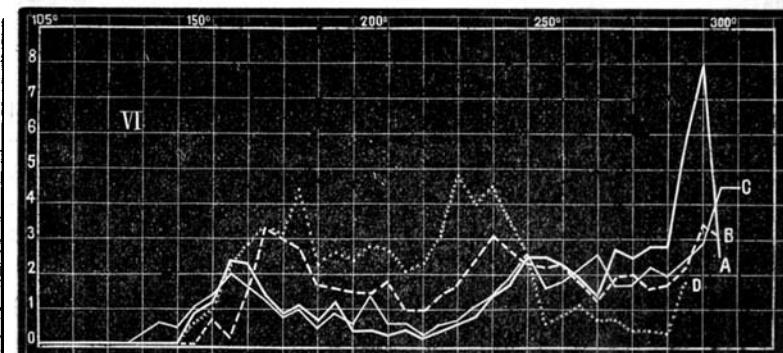


¹⁾ Vergl. vorläufige Mittheilung diese Berichte 27, 1491.

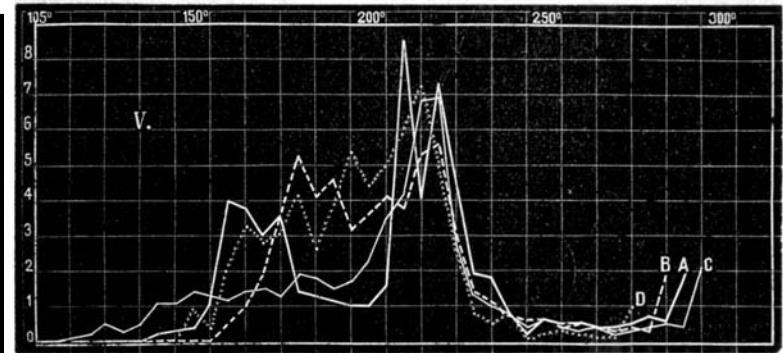
²⁾ Diagrammnummern.



Isamylmalonester.



Isobutylmalonester.

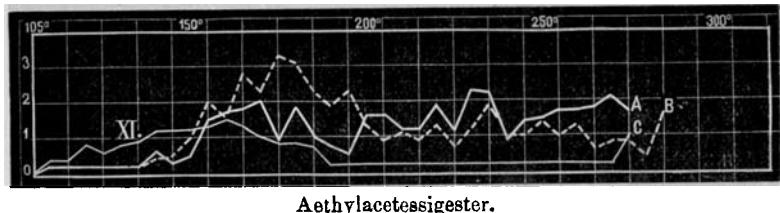


Isopropylmalonester.

Am Modell erkennt man ohne weiteres, dass die beiden CO-Gruppen bzw. die Reste .CO.O.CH₂.CH₃ und .CO.O.CH₃ bei ihrem Bestreben, dem neu hinzukommenden CO-haltigen Reste auszuweichen, durch die beiden Methyle zurückgestossen werden,

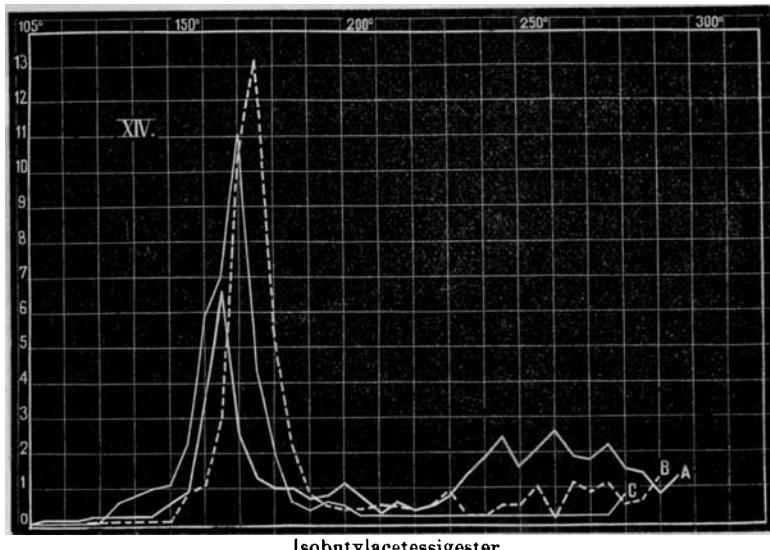
während z. B. in den obigen Gebilden VI und VII (Isobutyl- bzw. Isoamyl) an den in V von Methylen besetzten Positionen je ein Wasserstoffatom steht, welches das »Ausweichen« oder richtiger ausgedrückt: die Verlegung der Schwingungsbahnen gestattet.

IV. Die Acetessigesterdiagramme IX bis XVI lassen alle erkennen, dass die Grenze der Verkettbarkeit, selbst für Propionesterreste (A) schon fast erreicht ist beim Aethylacetessigester (XI). Alle Resultate stehen im Einklang mit den aus der Besetzung der »kritischen Positionen« abgeleiteten Consequenzen.



Aethylacetessigester.

Ebenso wie beim Malonester Allyl (VIII), Isoamyl (VII), Isobutyl (VI) sich nahe stehen, so sind auch beim Acetessigester die Bilder für diese Substitutionsderivate XVI, XV und XIV unter sich analoge. Hier erscheinen die Maxima bei dem Ausgangsmaterial (Diagrammbeispiel XIV) (Sdp. 150—170°), dort bei dem Verkettungsproduct Sdp. 280—300°: Diagrammbeispiel VI.



Isobutyacetessigester.

Beim weiteren Verfolgen dieser Probleme haben sich mir interessante Beziehungen ergeben zwischen den hier mitgetheilten Ausbeute-

curven und denjenigen, welche ich bei den Combinationen der Bromfettsäureester mit aromatischen primären und secundären Basen, ferner mit substituirtem Natriumphenolester gewonnen habe. Es wird sich daher seiner Zeit bei der Mittheilung dieser Ergebnisse mit Vortheil auf obige Diagramme Bezug nehmen lassen.

176. F. Henrich: Ueber zwei Modificationen des Mononitrosoorcins.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der k. k. Universität in Graz.)

(Eingegangen am 23. März.)

Gelegentlich der Untersuchung der Farbstoffe des Lakmus und ihrer Bildungsweisen aus dem Orcin, über welche ich später berichten werde, fand ich, dass das Mononitrosoorcin in zwei merkwürdigen, durch Farbe und Krystallform verschiedenen, Modificationen erhalten werden kann.

Nach der Beschreibung von Ch. Krämer¹⁾, welcher Mononitrosoorcin zuerst darstellte, bildet dasselbe aus verdünntem Alkohol krystallisiert, »kleine, dunkelrothe Prismen, welche ohne zu schmelzen, bei 110° sich schwarz färben«. R. Nietzki und H. Maekler²⁾ gewannen den Körper aus denselben Materialien, indem sie die Versuchsanordnung rationeller gestalteten als Kraemer und geben an, die Nitrosoverbindung in »gelben Nadeln, welche sich aus Alkohol krystallisiren lassen und bei 157° unter schwacher Verpuffung schmelzen«, erhalten zu haben. Die Analysen sowohl von Kraemer, als auch von Nietzki-Maekler stimmen auf die Formel C₇H₇O₂NO.

Bei der Wiederholung obiger Versuche fand ich, dass in Bezug auf die Beschreibung des Nitrosoorcins beide Autoren richtige Angaben gemacht haben. Versetzt man eine Lösung von Mononitrosoorcinsalz mit verdünnter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, so erhält man zuerst einen voluminösen, orangegelben Niederschlag, der sich nach einem Stehen in einen gelben, feinpulverigen verwandelt hat. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheint der orangegelbe Niederschlag als ein Gemisch von dünnen, feinen, gebogenen, dunkelorangefarbigen Nadelchen, welche meistens büschelförmig angeordnet sind und derben, gelben, stark lichtbrechenden Prismen, die zwillingsartig zu schönen, regelmässigen Kreuzen gelagert sind. Der gelbe, feinpulverige Niederschlag besteht dagegen ganz einheitlich aus

¹⁾ Diese Berichte 17, 1883 (1884).

²⁾ Diese Berichte 23, 723 (1890).