

501. Heinrich Goldschmidt und Lazar Oslan: Zur Kenntniss des Acetessigesters.

(Eingegangen am 27. November.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Kuppelung von Diazokörpern mit Acetessigester erwies es sich als wünschenswerth, die Verseifungsgeschwindigkeit letzterer Verbindung kennen zu lernen. Wir haben daher einige Versuche über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung des Acetessigesters mit Natron in wässriger Lösung angestellt. Die hierbei erhaltenen Resultate, die von den bisher bei Verseifungen beobachteten auffallend abweichen, seien im Folgenden mitgetheilt.

Die Verseifung eines Esters durch ein Alkali ist bekanntlich eine Reaction zweiter Ordnung. Für eine solche gilt, dass bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Stoffe die zur Umsetzung eines bestimmten Bruchtheils derselben nöthige Zeit umgekehrt proportional der Concentration der angewandten Stoffe ist. Je concentrirter also die Lösungen, desto schneller erfolgt die Verseifung. Auch wenn die Concentration eines der beiden Stoffe, z. B. des Esters, constant gehalten, die des andern aber vergrössert wird, nimmt der in kleinerer Menge vorhandene Stoff schneller ab, als wenn er mit der äquivalenten Menge des andern reagirte.

Nichts von alledem ist bei der Verseifung des Acetessigesters wahrzunehmen. Ob die in äquivalenten Verhältnissen angewandten Mengen Ester und Natron gross oder klein sind, ob der Ester oder das Natron in Ueberschuss zugesetzt ist, stets verläuft die Umsetzung mit derselben Geschwindigkeit. Diese Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration ist sonst ein Kriterium der Reaction erster Ordnung. Und in der That, wenn man die Versuche nach der Gleichung für die Reaction erster Ordnung berechnet,

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

worin a bei Anwendung äquivalenter Mengen die gewählte Concentration von Ester, resp. Alkali bedeutet, bei Anwendung nicht äquivalenter Mengen die Concentration des in geringerer Menge angewandten Stoffes, der also völlig aufgebraucht wird, so erhält man aus allen Versuchsreihen ein und denselben Werth von K , der Geschwindigkeitsconstanten.

Bevor die Erklärung dieser auffälligen Erscheinung gegeben wird, sei kurz unsere Versuchsanordnung beschrieben. Der angewandte Acetessigester war aus dem käuflichen Präparat durch viermaliges Fractioniren im Vacuum bereitet. Diese oftmalige Wiederholung der Operation ist, wie unten noch auseinandergesetzt wird, zur Erzielung eines reinen Präparates nothwendig. Die Natronlauge war durch Auflösen von Natriummetall in Wasser hergestellt. Die Versuche

wurden so ausgeführt, dass zunächst gleiche Volumina der Lösungen von Acetessigester und Natron von einer Concentration, die das Doppelte der für den Versuch bestimmten war, bereitet und auf 25° vorgewärmt wurden. Dann wurden die Lösungen zusammengegossen und in den auf 25° angeheizten Thermostaten gebracht. Zur Bestimmung des Fortschritts der Umsetzung wurden je 10 oder 20 ccm der Mischung herauspipettirt und in verdünnte Salzsäure von bekanntem Gehalt eingetragen. Durch Zurücktitriren mit $\frac{1}{10}$ -norm. Baryt und Phenolphthalein wurde die noch nicht zur Verseifung verbrauchte Menge Natron festgestellt. In den folgenden Tabellen bedeutet a die Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure, die der zur Verseifung des Acetessigesters nothwendigen Menge Natron entspricht. Die zur Neutralisirung eines etwaigen Natronüberschusses nothwendige Salzsäure ist also nicht mitgezählt. t ist die Zeit in Minuten, a — x die ccm Salzsäure, die der nach t Minuten noch vorhandenen verbrauchbaren Natronmenge entsprechen, K ist die nach der Gleichung für die Reaction erster Ordnung, unter Anwendung gemeiner Logarithmen, berechnete Geschwindigkeitsconstante.

Tabelle 1.

Concentration des Esters = 0.25
 » » Natrons = 0.25
 10 ccm brauchen 25 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl
 a = 25.

t	a — x	K
12	19.81	0.0084
26	15.43	0.0080
46	10.70	0.0080
70	7.18	0.0077
85	5.51	0.0077
112	3.84	0.0073

Mittel: 0.0078

Tabelle 2.

Concentration des Esters = 0.125
 » » Natrons = 0.125
 20 ccm brauchen 25 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl
 a = 25.

t	a — x	K
5	22.80	0.0076
10	20.87	0.0078
20	17.40	0.0079
35	13.32	0.0078
56	9.64	0.0079
125	3.05	0.0073

Mittel: 0.0077

Tabelle 3.

Concentration des Esters = 0.0625
 » » Natrons = 0.125
 20 ccm brauchen 25 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl
 a = 12.5.

t	a — x	K
10	10.50	0.0076
20	8.59	0.0081
35	6.37	0.0084
65	3.60	0.0083
92	2.34	0.0079

Mittel: 0.0081

Tabelle 4.

Concentration des Esters = 0.0625
 » » Natrons = 0.25
 20 ccm brauchen 50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl
 a = 12.5.

t	a — x	K
11	10.32	0.0076
20	8.56	0.0082
35	6.19	0.0087
55	4.13	0.0087
85	2.42	0.0084
120	1.36	0.0080

Mittel: 0.0082

Tabelle 5.

Concentration des Esters = 0.125
 » » Natrons = 0.0625
 20 ccm brauchen 12.5 ccm $\frac{1}{10}$ -ccm HCl
 $a = 12.5$.

t	a - x	K
10	10.54	0.0074
20	8.47	0.0085
35	6.56	0.0080
50	5.10	0.0078
75	3.08	0.0081
150	0.97	0.0074
		Mittel: 0.0079

Die Uebereinstimmung der K-Werthe in den verschiedenen Versuchsreihen zeigt deutlich, dass man es hier wirklich mit einer Reaction zu thun hat, deren zeitlicher Verlauf durch die Gleichung für die Reactionen erster Ordnung richtig zum Ausdruck kommt. Dies giebt sich auch dadurch zu erkennen, dass in gleichen Zeiten fast derselbe Procentsatz der reagirenden Stoffe sich umsetzt, wie auch ihre Concentration sei. Untersucht man z. B., wieviel Procent in 35 Minuten umgesetzt sind, so findet man die folgenden Werthe aus den fünf Reihen, wobei der der ersten durch Interpolation gewonnen ist:

47.5 46.7 49.0 50.5 47.4 pCt.,

also nahezu dieselben Werthe trotz der sehr verschiedenen Concentrationsverhältnisse.

Die Thatsache, dass die Verseifung des Acetessigesters wie eine Reaction erster Ordnung verläuft, gestattet, die folgenden drei Schlüsse zu ziehen:

1. Der Acetessigester ist in wässriger Lösung eine so starke Säure, dass er beim Zusammenbringen mit der äquivalenten Menge eines Alkalis nahezu vollständig in Natracetessigester übergeht. Nur ein ganz kleiner Antheil dieses Salzes ist durch Hydrolyse in freien Acetessigester und freies Alkali zerfallen.

2. Die Verseifung des Acetessigesters erfolgt ausschliesslich oder doch fast ausschliesslich, indem der freie Acetessigester sich mit dem freien Alkali umsetzt. Der Natracetessigester, der die Hauptmasse des Reaktionsgemisches ausmacht, wird von dem Alkali nicht in merkbarer Weise angegriffen.

3. Das Verseifungsproduct, das acetessigsäure Natrium, vermag in wässriger Lösung nicht ein zweites Natriummolekül in merklicher Menge unter Bildung eines secundären Salzes zu binden.

Mit Hülfe dieser drei Sätze lässt sich nämlich eine Geschwindigkeitsgleichung für die Verseifung ableiten, die im Wesentlichen auf die Gleichung der Reactionen erster Ordnung hinauskommt.

Betrachten wir zunächst die Umsetzung zwischen äquivalenten Mengen Ester und Natron. a sei die Anfangsconcentration beider Stoffe, $a - x$ die Concentration nach Ablauf einer gewissen Zeit. Dann ist in der Lösung nur ein kleiner Antheil ξ freien Acetessigesters vorhanden und ein ebenso grosser Antheil freies Natron (Satz 1). Diese reagiren mit einander (Satz 2 und 3). Die Geschwindigkeitsgleichung ist dann

$$\frac{dx}{dt} = \xi^2 k$$

worin k die wahre Geschwindigkeitsconstante der Verseifung ist. ξ , der hydrolysirte Antheil des Natracetessigesters, lässt sich nach dem Massenwirkungsgesetz finden. Es muss die Beziehung bestehen:

$$\frac{\text{Freier Ester} \times \text{freies Natron}}{\text{Natracetessigester} \times \text{Wasser}} = \text{Const.}$$

Setzt man die Werthe ein und bringt die Menge des Wassers (55.5 Grammmoleküle per Liter), die sich nicht merklich ändert, in die Constante, so erhält man den Ausdruck

$$\frac{a - x - \xi}{\xi^2} = x$$

x ist die hydrolytische Constante des Natracetessigesters. Diese hat bekanntlich die Bedeutung

$$x = \frac{55.5 K_2}{K_1}$$

worin K_2 die Affinitätsgrösse des Wassers, K_1 die des Acetessigesters ist.

Wenn man ξ gegen $a - x$ vernachlässigt, so findet man

$$\xi = \sqrt{x(a - x)}$$

Dieser Werth giebt die jeweilige Concentration des freien Esters und des freien Alkalis. Setzt man ihn in die obige Geschwindigkeitsgleichung ein, so ergibt sich

$$\frac{dx}{dt} = k (\sqrt{x(a - x)})^2 = kx(a - x).$$

Diese Gleichung ist aber mit der Geschwindigkeitsgleichung für Reactionen erster Ordnung identisch. $k \cdot x$, das Product zweier Constanten, ist das K in den obigen Tabellen 1 und 2, dividirt durch 0.4343, dem Umrechnungsfactor von gemeinen in natürliche Logarithmen.

Nun sei der Fall betrachtet, dass Acetessigester in der Concentration a mit Natron in der Concentration $a + b$ reagire. Und was hier darüber gesagt ist, gilt mutatis mutandis natürlich auch für den Fall, dass

die Concentration des Natrons a , die des Esters $a + b$ ist. ξ ist wieder die Concentration des freien Esters, und zwar wird ξ nun um so kleiner sein müssen, je grösser der Natronüberschuss b ist. Die Concentration des freien Natrons ist nun $b + \xi$. Die Geschwindigkeitsgleichung ist dann

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \xi (b + \xi).$$

Das Gleichgewicht zwischen dem freien Ester, dem freien Natron, dem Natracetessigester und dem Wasser ist durch die Gleichung

$$\frac{\xi (b + \xi)}{a - x - \xi} = x$$

gegeben. Löst man diese Gleichung in folgender Weise nach ξ auf

$$\xi = x \cdot \frac{a - x - \xi}{b + \xi}$$

und setzt diesen Werth in die Geschwindigkeitsgleichung ein, so erhält man

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x \cdot \frac{a - x - \xi}{b + \xi} (b + \xi) = kx(a - x - \xi).$$

Vernachlässigt man wieder ξ gegen $a - x$, so findet man

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x (a - x),$$

also wieder die Gleichung für Reactionen erster Ordnung. Die Constante $k \cdot x$, getheilt durch 0.4343, ist das K in den Tabellen 3–5, und wie man sieht, ist dieser Werth auch identisch mit dem K in den Tabellen 1 und 2. Damit hat das scheinbar so abnorme Verhalten des Acetessigesters bei der Verseifung eine einfache Erklärung gefunden.

Von den oben ausgesprochenen drei Sätzen, die sich aus dem abnormen Verlauf der Verseifung als nothwendig ergeben, lässt sich der zweite, dass der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Antheil des Acetessigesters allein verseift wird, während eine merkliche Verseifung des anwesenden Natracetessigesters nicht stattfindet, auf anderem Wege nicht beweisen. Es scheint aber nach den Untersuchungen von Emil Fischer ¹⁾, dass es eine allgemeine Eigenschaft der Metallverbindungen von Estern ist, durch Alkalien schwierig verseift zu werden. Emil Fischer hat übrigens schon die langsamere Verseifung des Acetessigesters gegenüber der des Dimethylacetessigesters hervorgehoben.

Was die beiden anderen Sätze anbelangt, die sich auf den Zustand der Lösungen von Acetessigester und acetessigsäurem Natrium in Alkalien beziehen, so ist natürlich eine von dem Verseifungsprocess unabhängige Beweisführung möglich. Satz 3 besagt, dass das acetessigsäure Natrium nicht im Stande ist, in merklicher Menge mit

¹⁾ Diese Berichte 31, 3266.

überschüssigem Natron in ein secundäres Salz überzugehen. Dies musste sich dadurch zu erkennen geben, dass eine Lösung des Salzes, die ein Molekül Natron im Ueberschuss enthält, Aethylacetat mit derselben Geschwindigkeit verseift, wie wenn das Natron allein in der Lösung wäre.

Zu diesem Zweck wurden 100 ccm einer Lösung von Acetessigester (0.125-norm.) und Natron (0.25 norm.) 4 Stunden auf 25° erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit musste die Gesamtmenge des Esters in acetessigsaures Natrium übergegangen sein. Dann wurden 100 ccm einer 0.125-norm. Lösung von Aethylacetat in Wasser, die auf 25° vorgewärmt war, zugesetzt. Je 20 ccm wurden nach bestimmten Intervallen herauspipettirt, in titrirte Salzsäure eingetragen und der Ueberschuss der Säure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -norm. Baryt-Lösung und Phenolphthalein bestimmt. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a-x}$$

In der Tabelle bedeutet $a - x$ die Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-salzsäure, die dem nach der Zeit t noch vorhandenen freien Natron entspricht.

Tabelle 6.

Concentration des acetessigsauren Natriums 0.0625

» » freien Natrons 0.0625
 » » Aethylacetats 0.0625.

t in Minuten	a - x	k
3	5.45	6.90
6	3.59	6.62
10	2.53	6.30
15	2.03	5.50
25	1.38	5.28

Bei einem zweiten Versuch wurden sämtliche Concentrationen nur halb so gross gewählt. Es wurden jeweilen 50 g herauspipettirt.

Tabelle 7.

Concentration des acetessigsauren Natriums 0.03125

» » freien Natrons 0.03125
 » » Aethylacetats 0.03125.

t in Minuten	a - x	k
3	9.82	6.31
7	6.70	6.09
12	5.09	5.52
18	3.88	5.39
29	2.77	5.11

Die Werthe für k sinken zwar in beiden Versuchsreihen continuirlich, die Anfangswerthe stimmen aber mit der Verseifungsconstante von Aethylacetat bei 25° gut überein. Nach Versuchen von A. Messerschmitt beträgt diese 6.94. Das Sinken der k -Werthe erklärt sich dadurch, dass das acetessigsäure Natrium während der Verseifung des Aethylacetats partiell zerfällt nach der Gleichung:



Nach Ablauf des Verseifungsprocesses liess sich die Anwesenheit von Carbonaten in der Lösung nachweisen. Dass die Acetessigsäure nur einbasisch reagirt, während der Acetessigester ausgesprochen sauren Charakter besitzt, bietet nichts Befremdendes. Hier liegt wieder ein Fall der gegenseitigen Beeinflussung der sauren Gruppen in mehrbasischen Säuren vor, wie sie von Ostwald¹⁾ an zahlreichen Beispielen nachgewiesen wurde.

Satz 1, wonach Acetessigester eine ausgesprochene Säure sein muss, lässt sich am leichtesten beweisen. Entweder muss man den Grad der Hydrolyse des gelösten Natracetessigesters bestimmen, oder man muss die Affinitätsgrösse des freien Esters direct feststellen. Letzteres lässt sich auch in der That durch die Messung der Leitfähigkeit des Acetessigesters ermöglichen. Dass der Ester in wässriger Lösung ein Elektrolyt ist, hat schon J. U. Nef²⁾ mitgetheilt. Als wir den käuflichen Ester zur Messung der Leitfähigkeit verwandten, erhielten wir keine Constanten, vielmehr ergaben sich für die concentrirtesten Lösungen Affinitätsgrössen, die ganz beträchtlich höher waren, als die weiter unten mitgetheilten. Mit wachsender Verdünnung sanken sie aber schnell und gingen noch bedeutend unter die schliesslich gefundene Affinitätsgrösse herab. Der Ester verhielt sich also so, als enthielte er eine stärker saure Beimengung, die sich mit wachsender Verdünnung zersetzt. Durch Destillation im Vacuum wurde ein Product erhalten, das Affinitätsconstanten ergab, die schon weniger differirten, aber immer noch absteigenden Gang zeigten. Als die Fractionirung im Vacuum viermal wiederholt wurde, liess sich eine Substanz gewinnen, die sich bei der Bestimmung der Leitfähigkeit normal verhielt. Die beiden folgenden Versuchsreihen enthalten die Messungen, die an zwei Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt wurden. Sie stimmen so gut überein, als man es bei Substanzen von so geringer Leitfähigkeit erwarten konnte, da die Correctur für die Leitfähigkeit des angewandten Wassers bei der Berechnung der Versuche eine grosse Rolle spielt. In den folgenden Tabellen bedeutet v die Anzahl Liter Wasser, in denen ein Grammolekül Ester gelöst ist, μ , die molekulare Leit-

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 9, 553.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 334.

fähigkeit für diese Verdünnung, 100 m den Dissoziationsgrad, multiplicirt mit 100 und K_1 die nach dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz berechnete Affinitätsgrösse.

Tabelle 8.

Leitfähigkeit des Acetessigesters bei 25°. I.

$$\mu_{\infty} = 360.$$

v	μ_v	100 m	K_1
16	0.3650	0.1015	0.64×10^{-7}
32	0.5219	0.1450	0.66 » »
64	0.7334	0.2038	0.65 » »
128	1.0397	0.2888	0.65 » »
256	1.4495	0.4026	0.63 » »
512	2.0854	0.5790	0.65 » »
1024	3.1650	0.8792	(0.71 » »)

$$K_1 = 0.000000065.$$

Tabelle 9.

Leitfähigkeit des Acetessigesters bei 25°. II.

v	μ_v	100 m	K_1
16	0.3518	0.0977	0.60×10^{-7}
32	0.5014	0.1393	0.61 » »
64	0.6938	0.1927	0.58 » »
128	0.9623	0.2673	0.56 » »
256	1.4730	0.4092	0.65 » »
512	1.9313	0.5864	0.56 » »
1024	3.0710	0.8530	(0.70 » »)

$$K_1 = 0.000000059.$$

Als Mittel aus beiden Versuchsreihen ergibt sich

$$K_1 = 0.63 \times 10^{-7}.$$

Der Acetessigester ist demnach eine ziemlich starke Säure und zwar beträchtlich stärker, als Phenol. Für letztere Verbindung hat Shields¹⁾ die hydrolytische Constante bei 25° zu 0.000093 gefunden. Berechnet man daraus nach der oben gegebenen Formel die Affinitätsgrösse, so ergibt sich diese, da $55.5 K_2 = 1.3 \times 10^{-14}$ ist, zu 1.4×10^{-10} . Hingegen ist die Affinitätsgrösse des Acetessigesters derjenigen des o-Kresols sehr nahestehend, die Bader²⁾ zu 0.42×10^{-7} gefunden hat. Beide Substanzen zeigen auch wirklich gegenüber Phenolphthalein ein ähnliches Verhalten. Versetzt man verdünnte Lösungen beider Stoffe mit diesem Indicator, so bringt schon ein

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 175.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 6, 293.

Tropfen einer $\frac{1}{10}$ -norm. Barytlösung in beiden eine deutliche Röthung hervor.

Die hydrolytische Constante des Natracetessigesters x ist nach der oben gebrachten Formel:

$$x = \frac{1.3 \times 10^{-14}}{0.63 \times 10^{-7}} = 2 \times 10^{-7}$$

Berechnet man daraus für eine 1-norm. Lösung des Natracetessigesters den Grad der Hydrolyse, so findet man ξ zu 0.00044, für eine 0.25-norm. Lösung ergibt es sich, dass 0.00022 Grammoleküle hydrolysiert sind, für eine 0.0625-norm. Lösung 0.00011 Grammoleküle freien Esters und freien Alkalis im Liter. Man sieht daraus, dass die ξ -Werthe wirklich so klein sind, dass sie, wie es bei der Ableitung der Verseifungsgleichung geschehen ist, gegenüber den Concentrationen des Natracetessigesters vernachlässigt werden können¹⁾. So haben sich also die Consequenzen, die sich aus dem scheinbar abnormen Verlauf der Verseifung ergaben, bestätigen lassen. Will man die Facta, welche die physikalisch-chemische Untersuchung ergeben

¹⁾ Man kann die geringe Hydrolyse des gelösten Natracetessigesters auch auf kryoskopischem Wege demonstrieren. Bestimmt man den Gefrierpunkt einer wässrigen Lösung von Acetessigester, setzt dann das gleiche Volum einer gleich starken Natronlösung zu und bestimmt den Gefrierpunkt von Neuem, so findet man ihn nahezu ebenso, wie vorher. Die Concentration des nun in das Ion übergegangenen Esters ist zwar auf die Hälfte zurückgegangen, dafür ist aber die gleiche Anzahl von Natriumionen hinzugekommen, sodass die Gesamtconcentration dieselbe bleibt. Die Hydroxylionen der Natronlösung sind in Folge der Salzbildung verschwunden. Macht man den Versuch in umgekehrter Folge, indem man erst den Gefrierpunkt der Natronlauge bestimmt und dann das gleiche Volum einer Esterlösung derselben Concentration zusetzt, so beobachtet man eine Erhöhung des Gefrierpunkts auf ungefähr die halbe Differenz der Gefrierpunkte des reinen Wassers und der Natronlösung. Die Concentration der Natriumionen ist auf die Hälfte zurückgegangen, die Hydroxylionen sind verschwunden und durch ungefähr die gleiche Anzahl Acetessigesterionen ersetzt worden. Folgende zwei Versuche erläutern das oben Gesagte.

1. Gefrierpunkt des Wassers	2.96°
» einer $\frac{1}{16}$ -norm. Esterlösung	2.84°
» nach Zusatz eines gleichen Volumens $\frac{1}{16}$ -norm. Natron-	
lösung	2.825°
2. Gefrierpunkt des Wassers	2.96°
» einer $\frac{1}{16}$ -norm. Natronlösung	2.72°
» nach Zusatz des gleichen Volumens $\frac{1}{16}$ -norm. Ester-	
lösung	2.85°

Der Einfluss der fortschreitenden Verseifung auf den Gefrierpunkt macht sich bei der niedrigen Temperatur erst nach ungefähr einer Viertelstunde bemerkbar.

hat, zu Speculationen über Constitutionsfragen verwerthen, so wird man wohl in der Annahme bestärkt werden, dass der Acetessigester in wässriger Lösung, wenigstens soweit er elektrolytisch dissociirt ist, nach der Enolform $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ constituirt ist.

Die Untersuchung des Acetessigesters wird fortgesetzt und ist auch bereits auf verwandte Verbindungen ausgedehnt worden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

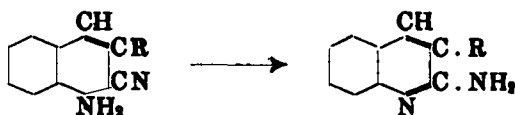
502. R. Pschorr und O. Wolfes:

Umlagerungen von *o*-Amino- und *o*-Nitro-Zimmtsäurenitrilen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. November; vorgelesen in der Sitzung vom 13. November von Hrn. R. Pschorr.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns¹⁾ über eine Umlagerung von α -Phenyl-*o*-Aminozimmtsäurenitrilen in α -Amino- β -Phenylchinoline:



Diese Chinolinbildung erfolgte in alkalischer Lösung, somit wurde angenommen, dass die Umlagerung dem Einfluss des angewandten Natriumalkoholats zuzuschreiben sei. Unsere weiteren Versuche ergaben jedoch, dass eine derartige Umwandlung auch in saurer Lösung erfolgt.

Versucht man α -Phenyl-*o*-Nitrozimmtsäurenitril in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, so enthält die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung nicht das salzsaure Salz des zu erwartenden Aminonitrils, sondern das Hydrochlorat des α -Amino- β -Phenylchinolins. Es ergibt sich dies aus der Art der Einwirkung von salpetriger Säure. Diese reagirt nicht, wie bei der Existenz eines Aminozimmtsäurenitrils zu erwarten wäre, in der Kälte unter Bildung der Diazoverbindung, sondern es findet hier erst in der Wärme eine Einwirkung statt, welche direct zum Phenylcarbostyryl führt.

Mit dem gleichen Erfolg wurden diese Versuche auch ausgeführt bei *o*-Nitrozimmtsäurenitrilen, bei welchen in die α -Stellung die *p*-Nitro- und *p*-Methoxy-Phenylgruppe eingeführt worden waren.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1289.