

Wendet man statt einer tertiären Base wasserfreies Eisenchlorid als salzsäureentziehendes Mittel an, so bildet das Phenyllessigsäureanhydrid durchweg das Hauptproduct der Reaction.

Endlich sei erwähnt, dass auch das *p*-Nitrobenzoylchlorid mit Pyridin reagirt; nach Zugabe von Wasser wurde ein Körper erhalten, der nach dreimaliger Krystallisation aus Aceton den Schmp. 238° zeigte und von Soda¹⁾ sofort gelöst wurde; es lag *p*-Nitrobenzrensäure vor.

$C_7H_5NO_4$. Ber. C 50.3, H 3.0, N 8.4.
Gef. » 50.6, » 3.3, » 8.5.

319. Edgar Wedekind: Ueber das Verhalten von tertiären Basen gegen Brommalonsäuremethylester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 18. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor einiger Zeit habe ich an anderem Orte²⁾ neue Beobachtungen über die Additionsfähigkeit des Halogenessigesters³⁾ an tertiäre Amine mitgetheilt; das Verhalten der ersteren ist dasjenige der Halogenalkyle, und nur graduell verschieden. Die so gewonnenen quaternären Salze eignen sich vermöge ihrer zum Theil hervorragenden

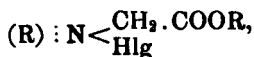
¹⁾ Die Säureanhydride zeigen bekanntlich eine mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zunehmende Beständigkeit gegen Soda: schon das Isovaleranhydrid kann unverändert aus sodalischer Suspension mit Dampf abgeblasen werden; das Zimmtsäureanhydrid und ebenso das Benzoësäureanhydrid können sogar eine Zeit lang mit verdünnten Alkalien gekocht werden, ohne das völlige Lösung eintritt.

²⁾ E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffes, Leipzig 1899.

³⁾ Dass die niederen Halogenfettsäuren mit starken, tertiären Basen reagieren, ist schon lange bekannt; es entstehen hierbei jedoch meistens die entsprechenden Anhydroproducte, die sogenannten Betaïne, wie das Pyridin-betaïn, $C_5H_5:N < \overset{CH_3}{O} > CO$; ein Halogensalz ist das Product aus Monochloressigsäure und Trimethylamin (vgl. diese Berichte 2, 163 [1869]; 3, 155 [1870]). Neuerdings haben L. J. Simon und L. DuBreuil (Compt. rend. 132, 418 ff. Chem. Centralblatt 1901, I., 744) die Einwirkung von Monohalogenfettsäuren auf Pyridin und Chinolin eingehend studirt; sie erhalten je nach den Mengenverhältnissen basische oder neutrale Hydrohalogenide von Betaïnen; vgl. auch Krüger, Journ. f. prakt. Chem. 43, 271, 364; 44, 130.

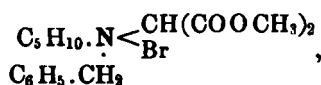
Krystallisationsfähigkeit zur Charakterisirung der betreffenden Basen. Dargestellt wurden u. A. die Chloride, Bromide und Jodide des Benzylpiperidiniumessigsäureäthylesters, sowie das Bromid des entsprechenden Methylesters; ebenso lieferte das Triäthylamin mit Jodessigsäuremethylester ein prächtig krystallisirendes, farbloses Salz vom Schmp. 138—139°; mit Chinolin entstand auf demselben Wege ein rothbraunes Jodid, das sich bei 151—152° zersetzt. Auch das *N*-Methyltetrahydrochinolin reagierte noch — wenn auch wesentlich langsamer — mit den Jodessigestern: die entstandenen quaternären Salze konnten von Nebenproducten, deren Natur noch nicht genügend aufgeklärt ist, durch fractionirte Krystallisation getrennt und dadurch identificirt werden, dass sie auch aus Tetrahydrochinolin-*N*-essigestern durch Addition von Jodmethyl sich darstellen liessen.

In allen genannten Fällen konnte das normale Additionsproduct von der allgemeinen Formel¹⁾,

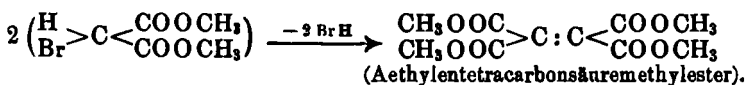


gewonnen werden; eine Grenze der Reaction in Bezug die verwendbaren Basen ergab sich erst in der Reihe der tertiären Aniline, von welchen nur das Anfangsglied (Dimethylanilin) noch merkliche Neigung zeigt, sich mit Jodessigester zu verbinden.

Als nun Variationen in Bezug auf die Halogenfettsäureester vorgenommen wurden, zeigte sich, dass auch die Halogenderivate zweibasischer Ester mit starken tertiären Aminen reagiren: Brommalonsäuremethylester wurde z. B. in äquimolekularen Mengen mit Benzylpiperidin vermischt und einige Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen; es bildeten sich farblose Krystalle, die von dem anhaftenden Oel durch Abpressen befreit wurden. Dieselben schmelzen nach einmaliger Krystallisation aus Methylalkohol bei 120—120.5° und erwiesen sich als stickstoff- und bromfrei; es war also in diesem Falle nicht das erwartete Additionsproduct,



gebildet worden, sondern es hatte offenbar nur eine Bromwasserstoffabspaltung aus je zwei Molekülen des Brommalonsäureesters unter dem Einfluss der Base stattgefunden und zwar im Sinne folgenden Schemas:



¹⁾ R = (C₂H₅)₃, C₆H₅, C₆H₄:C₃H₃, C₆H₄:C₃H₆(CH₃) u. s. w.

Mit dieser Annahme steht der analytische Befund im Einklang.
 0.1292 g Sbst.: 0.2164 g CO_2 und 0.0546 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$. Ber. C 46.15, H 4.62.

Gef. » 46.86, » 4.49.

Der Tetramethylester der Äthylentetracarbonsäure (Dicarbintetracarbonsäure) ist schon von C. A. Bischoff¹⁾ dargestellt worden; nach nochmaliger Krystallisation zeigte auch das von mir gewonnene Product den von Bischoff angegebenen Schmp. 121° .

Hr. Dr. A. Fock hatte die Freundlichkeit, die Krystalle des auf dem geschilderten Wege erhaltenen Methylesters zu messen; die Beschreibung lautet:

Dicarbintetracarbonsäuremethylester.

Krystallsystem: monoklin.

$a:b:c = 2.2170:1:?$

$\beta = 83\frac{1}{2}^\circ$.

Beobachtete Formen: $\alpha = \{100\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$ und $c = \{001\} \cap P$.

Die farblosen Krystalle sind dünn tafelförmig nach dem Pinakoid $a\{100\}$ und bis zu 10 mm lang, $2\frac{1}{4}$ mm breit und $\frac{1}{4}$ mm dick. Die Randflächen finden sich nur an einigen Individuen in messbarem Zustande ausgebildet.

Beobachtet	Berechnet
$a:m = (100):(110) = 65^\circ 35'$	—
$a:c = (100):(001) = 83^\circ 30'$	—
$m:c = (110):(001) = \text{—}$	$87^\circ 19'$.

Spaltbarkeit deutlich nach $c\{001\}$.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch $a\{100\}$ tritt eine Axe aus und zwar scheinbar um ca. 15° geneigt gegen die zugehörige Normale.

Damit auch eventuelle krystallographische Beziehungen des Methylesters der Dicarbintetracarbonsäure zu dem schon länger bekannten Äthylester Berücksichtigung fanden, wurden auf meine Bitte auch Krystalle der letzteren von Hrn. Dr. Fock gemessen, und zwar mit folgendem Resultat:

Dicarbintetracarbonsäureäthylester.

Krystallsystem: triklin.

$a:b:c = 0.5237:1:1.0854$.

$A = 96^\circ 53'$ $\alpha = 93^\circ 18\frac{1}{2}'$

$B = 117^\circ 58'$ $\beta = 117^\circ 21\frac{1}{2}'$

$C = 98^\circ 30'$ $\gamma = 95^\circ 59\frac{1}{2}'$.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1283, 1286 und 1746 [1896].

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty \check{P} \infty$, $c = \{001\} \infty P$; $m = \{110\} \infty P'$,
 $n = \{\bar{1}\bar{1}0\} \infty P$, $q = \{011\}$, $P' \infty$ und $0 = \{112\}$, $\frac{1}{2}P$.

Die farblosen Krystalle sind theils prismatisch nach der Verticalaxe, theils mehr tafelförmig nach dem Pinakoid $b\{010\}$. Die Form $0\{112\}$ wurde nur an einzelnen Individuen in geringer Ausdehnung und nicht messbarem Zustande aufgefunden.

Beobachtet	Berechnet
$b:m = (010):(110) = 58^{\circ} 11'$	—
$b:c = (010):(001) = 83^{\circ} 7'$	—
$m:c = (110):(001) = 63^{\circ} 12'$	—
$b:n = (0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0) = 72^{\circ} 10'$	—
$b:q = (010):(011) = 42^{\circ} 21'$	—
$n:c = (1\bar{1}0):(001) = 66^{\circ} 32'$	$66^{\circ} 34'$
$n:q = (1\bar{1}0):(011) = 86^{\circ} 5'$	$86^{\circ} 5'$
$m:q = (110):(011) = 49^{\circ} 29'$	$49^{\circ} 15'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch $c\{001\}$ tritt eine optische Axe scheinbar ca. 25° geneigt gegen die zugehörige Normale aus, desgleichen die zweite Axe durch $b\{010\}$ und zwar unter der scheinbaren Neigung von etwa 55° .

Demnach sind der Aethyl- und Methyl-Ester der Aethylendicarbonsäure nicht isomorph; der erstere krystallisirt im triklinen, der letztere im monoklinen System; bei der geringen Molekulargrösse der Säure ist dieses Ergebniss nicht überraschend.

Die Bildung des Dicarbintetracarbonsäuremethylesters aus Brommalonsäuremethylester unter dem Einfluss einer tertiären Base ist deswegen von Interesse, weil die Abspaltung von Bromwasserstoff in der blichen Weise — mit Hülfe von Natriumalkoholat — den gewünschten Körper nur in ganz geringer Menge liefert; als Hauptproduct dieser Reaction tritt ein sechsbasischer Ester auf¹⁾.

Die Thatsache andererseits, dass der Brommalonsäureester sich mit Benzylpiperidin nicht zu einem quaternären Ammoniumsalz vereinigt, sondern lieber die beschriebene Condensation erleidet, erklärt sich aus der grossen Beweglichkeit des Methinwasserstoffes, welche der Methylengruppe der Halogenessigester (s. o.) fehlt. In bestem Einklang hiermit steht auch die kürzlich von Simon und Dubreuil²⁾ gemachte Beobachtung, dass die Einwirkung von Monobrombernstein-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1282 [1896]: die Darstellung des Methylesters erfolgt am besten aus Acetylentetracarbonsäuremethylester und Brom bei 190° .

²⁾ Compt. rend. 132, 418 ff.; Chem. Centralblatt 1901, I 744.

säure auf Chinolin nicht zu einem Chinolinbetaïn, sondern zu Fumarsäure¹⁾ führt; auch hier wird unter Bromwasserstoffabspaltung eine ungesättigte Säure gebildet.

Schliesslich sei erwähnt, dass der Brommalonsäuremethylester auch mit Tripropylamin reagiert.

Hrn. Dr. A. Fock möchte ich auch an dieser Stelle für seine Bemühungen meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

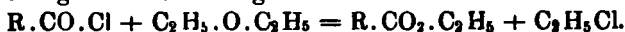
320. E. Wedekind und J. Haeussermann: Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethyläther.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Eine vor Kurzem veröffentlichte Arbeit von Marcel Descudé²⁾ über die »Einwirkung von Säurechloriden auf Alkyläther in Gegenwart von Chlorzink« veranlasst uns ähnliche Beobachtungen kurz mitzuthellen, die wir im Rahmen eines anderen Arbeitsgebietes schon vor einiger Zeit gemacht haben.

In einer Reihe von Versuchen, welche die directe Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Säurechloriden bezweckte, zeigte sich, dass bei Anwendung von Aether als Verdünnungsmittel letzterer mehr oder weniger an der Reaction Theil nimmt, wenn die Umsetzung bei Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid vorgenommen wird; es bildet sich der Aethylester der betreffenden Säure, ein Vorgang, der durch folgende allgemeine Gleichung erläutert wird:



Auf diese Weise entstanden aus Aether und Phenylacetylchlorid Phenyllessigsäureäthylester, sowie aus Isovalerylchlorid und Aether Isovaleriansäureester; während in den citirten beiden Fällen die Ausbeute an Ester eine z. Th. geringe oder doch wechselnde war, ergab die Umsetzung von Benzoylchlorid mit Aethyläther wesentlich bessere Resultate, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

60 g Benzoylchlorid wurden mit 120 g Aether gemischt; in diese Lösung wurden unter Kühlung 60 g wasserfreies, sublimirtes Eisen-

¹⁾ Dass Brombernsteinsäureäthylester durch Behandlung mit wässrigem und alkoholischem Ammoniak Fumarsäureamid liefert, ist schon seit längerer Zeit bekannt. (Körner und Menozzi, Gazz. chim. ital. 17, 171; vgl. O. Lutz, »Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Halogenbernsteinsäuren«, Inaugural-Dissertation, Rostock 1899.)

²⁾ Compt. rend. de l'Acad. des sciences 132, 1129–1131; Chem. Centralblatt 1901, I, 1265.