

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.

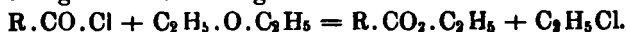
320. E. Wedekind und J. Haessermann: Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethyläther.

[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.

chlorid portionsweise eingetragen. Als die zuerst sehr lebhafte Reaction nachgelassen hatte wurde dieselbe durch Einstellen in warmes Wasser zu Ende geführt.

Nach dem Verjagen des überschüssigen Aethers wurde der Rückstand im Dampfstrom destillirt: es ging der durch seinen Geruch unverkennbare Aethylester der Benzoëssäure über; zum Schluss trat durch Zersetzung des Chlorids entstandene Benzoëssäure auf. Das Dampfdestillat wurde ausgeäthert, der Extract mit Soda gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und rectificirt; es destillirten 30 g Benzoëssäureäthylester vom Sdp. 213°, also fast 50 pCt. der berechneten Menge.

Auch in Gegenwart von tertiären Basen liefern Säurechloride in ätherischer Lösung Aethylester, allerdings in relativ sehr geringer Menge (vergl. die Abhandlung von E. Wedekind: »Ueber die Gewinnung von Säureanhydriden mit Hilfe von tertiären Aminen« S. 2073).

Aus dem Dargelegten ergibt sich, dass Aether in Anwesenheit von Eisen- und Aluminium-Chlorid, sowie von Chlorzink und von tertiären Basen nicht als indifferentes Lösungsmittel gelten kann, eine Thatsache, die seit dem Bekanntwerden der Versuche von P. Jannasch¹⁾ über die Aethylierung von Benzolen und Phenolen mit Hilfe von Aether und Aluminiumchlorid nichts Ueberraschendes mehr hat; die genannten Agentien bewirken nicht nur eine Salzsäure-, sondern auch eine Chloräthyl-Abspaltung.

321. Wahan Manoukian: Ueber die Einwirkung des *p*-Xylylenbromids auf einige primäre, secundäre, tertiäre Amine und Alkaloide.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Scholtz²⁾ hat bei der Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf einige primäre, secundäre, tertiäre Amine und Alkaloide gewisse Gesetzmässigkeiten beobachtet. Es war von Interesse zu sehen, wie sich *p*-Xylylenbromid verhalten würde. Dass die Amine sich in gleicher Weise gegen das *p*-Xylylenbromid, wie gegen die *o*-Verbindung verhalten würden, war von vornherein kaum anzunehmen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1716 [1898] und 32, 239 [1899].

²⁾ Diese Berichte 24, 2402 [1891]; diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707, [1898]; Arch. d. Pharm. 237, Heft 3, 201.