

92. Victor Meyer: Ueber ein seltsames Gesetz bei der Esterbildung aromatischer Säuren.

(Gemeinsam mit H. Gümbel und J. J. Sudborough bearbeitet.)

(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor einiger Zeit hatte ich Veranlassung, den Methylester der Mesitylencarbonsäure darzustellen und wollte denselben nach dem üblichen Verfahren aus der Säure und Methylalkohol mit Salzsäuregas bereiten. Zu meiner Ueberraschung erhielt ich indessen den grössten Theil der Säure unverändert zurück und nur ganz wenig Ester. Eine quantitative Bestimmung ergab, dass nur etwa 9 pCt. Ester gebildet waren, während Benzoësäure unter den gleichen Bedingungen ca. 92 pCt. Ester ergab¹⁾.

Ich glaubte zunächst, dass die Anhäufung der Methylgruppen der Grund dieser eigenthümlichen Erscheinung sei, und veranlasste daher Hrn. H. Gümbel, einen Versuch mit Tetramethylbenzoësäure anzustellen, welche sich indessen leicht und reichlich esterificirte. Um der Erscheinung auf den Grund zu kommen, wurde eine Anzahl aromatischer Säuren unter genau gleichen Bedingungen esterificirt.

Es wurden jedesmal 0.5 g Säure in 10 ccm Methylalkohol gelöst und in die mit Wasser gekühlte Lösung trocknes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Das Gemisch blieb sodann 12 Stunden stehen, wurde darauf mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Extract wurde mit verdünnter Natronlauge von unveränderter Säure befreit, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann in einem gewogenen Kölbchen verdampft. Der rückständige Ester wurde nach mehrstündigem Stehen über Schwefelsäure gewogen. Diese Methode erwies sich in allen Fällen als diejenige, welche die grösste Ausbeute an Ester lieferte. Zahlreiche Versuche, bei welchen zeitweilig erhitzt wurde, gaben geringere Mengen von Ester. Es wurde daher in allen folgenden Versuchen genau nach dieser Vorschrift gearbeitet.

Die Versuche ergaben nun zunächst, dass die Zahl der Methylgruppen keinen Einfluss auf die Esterificirbarkeit übt. Es wurden nämlich erhalten:

Aus Benzoësäure	92—95 pCt. Ester
» <i>o</i> -Toluylsäure	90—92 » »
» <i>m</i> - »	90—91 » »
» <i>p</i> - »	92 » »
» Mesitylsäure (1.3.5-Dimethylbenzoësäure)	92—93 » »
» Durylsäure (unsymmetrische Trimethylbenzoësäure, erhalten durch Oxydation von Durol mit Salpetersäure)	83—87 » »

¹⁾ Der Ester der Mesitylencarbonsäure lässt sich leicht aus dem Silber-salz mit Jodmethyl erhalten.

Diese Zahlen zeigen, dass die Benzoësäure und ihre methylyrten Substitutionsproducte bis zum Tetraproduct hinauf im Durchschnitt ca. 90 pCt. Ester liefern. Ein vollkommen von einander verschiedenes Verhalten zeigen aber die beiden isomeren Trimethylbenzoësäuren.

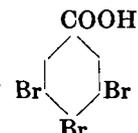
Es lieferte nämlich:

Mesitylencarbonsäure	8.2	8.4	9.1	9.5 pCt. Ester
Die isomere Durylsäure		83.4	84.3	87.4 » »

Hiernach wurde ich zu dem Schlusse gedrängt, dass seltsamer Weise die Esterificirbarkeit bei denjenigen substituirtten Benzoësäuren eine geringe sei, welche die Substituenten in der Mesitylen-Stellung 1, 3, 5 enthalten.

Um diesen Schluss zu prüfen, wurden Versuche mit gebromten Benzoësäuren angestellt. Eine vom symmetrischen Tribrombenzol derivirende Säure wurde aus Tribromanilin nach dem Sandmeyer'schen Verfahren erhalten. Dieselbe ergab bei der Esterificirung nur

1.4 1.8 1.6 pCt. Ester.

Die ihr isomere Tribrombenzoësäure,  ergab dagegen
92.6 und 95.6 pCt. Ester!

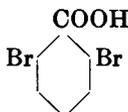
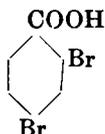
Die Darstellung der beiden Säuren ist mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Ueber dieselbe, sowie über die Eigenschaften der Säuren wird Näheres in der nachfolgenden Abhandlung mitgetheilt.

Aus den vorliegenden Versuchen folgt das überraschende Factum, dass in der That diejenigen trisubstituirtten Benzoësäuren, welche die Substituenten in symmetrischer (1, 3, 5) Stellung enthalten, durch Methylalkohol und Salzsäuregas nur in ganz beschränktem Maasse esterificirt werden können, während ihre Isomeren und alle ihre Analogen der Esterificirung keinerlei Schwierigkeiten entgegen setzen.

Noch sei bemerkt, dass die procentischen Mengen an erhaltenem Ester natürlich nur annähernd richtig sind, da bei der Flüchtigkeit der meisten Ester Verluste an denselben kaum zu vermeiden sind, andererseits die Ester in rohem Zustande gewogen wurden, wodurch kleine Verunreinigungen mit zur Wägung gelangten. Die enorme Verschiedenheit der Estermengen, welche bei den symmetrisch-trisubstituirtten einerseits und allen übrigen bisher untersuchten Benzoësäuren andererseits entstehen, wird aber durch diese geringfügigen Fehler der Einzelbestimmungen in keiner Weise verdeckt.

Eine Hypothese zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung auszusprechen, will ich vorläufig unterlassen, da ich zuvor eine eingehende experimentelle Prüfung der sich darbietenden Vermuthung vornehmen möchte.

Die nächsten Versuche, mit denen ich beschäftigt bin, bezwecken zu entscheiden, welche Substituenten und eventuell welche Wasserstoffatome zum Zustandekommen der Erscheinung (minimale Esterificirbarkeit durch Alkohol und Salzsäure) unbedingt nothwendig sind. Zu diesem Zwecke werden vor Allem die Dibromsäuren



untersucht, welche aus der symmetrischen Tribromsäure durch Wegnahme je eines Bromatoms entstehen, und ebenso die Tetrabrom-

säure, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4 \\ | \\ \text{Br} \end{array}$, welche aus ihr durch Hinzufügen eines Brom-

atoms entsteht.

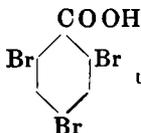
Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung hoffe ich im kommenden Semester berichten zu können.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

93. J. J. Sudborough: Ueber die Darstellung der symmetrischen und einer nicht symmetrischen Tribrombenzoësäure.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Für die vorstehende Arbeit war die Gewinnung der Säuren



und irgend einer ihr isomeren Tribrombenzoësäure von besonderer Wichtigkeit.

Die erstere Säure ist von Hrn. Gumbel im hiesigen Laboratorium dargestellt, eine Isomere bereitete ich, wie unten beschrieben. Die Darstellung beider Säuren gelingt leicht nur bei Einhaltung bestimmter Vorschriften, welche ich deshalb hier mittheilen will.