

Mittheilungen.

46. Victor Meyer: Weiteres über die Esterbildung aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

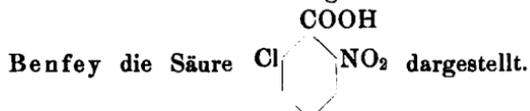
Im Anschluss an meine früheren Mittheilungen erlaube ich mir heute einige weitere Beobachtungen über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand bekannt zu geben.

Hemimellithsäure.

Auf Grund des Estergesetzes hatte ich vorausgesagt, dass die Hemimellithsäure, $C_6H_2(COOH)_3$ (1, 2, 3), mit Alkohol und Salzsäure nur einen Diester geben würde, während ihre Isomeren Triester geben. Nach einer freundlichen Mittheilung des Hrn. Professor Graebe hat sich dies in der That bethätigt. Im Laufe einer grösseren Untersuchung über die (bisher nur schwer zugängliche) Hemimellithsäure ist diese in seinem Laboratorium mit Alkohol und Salzsäure behandelt worden; dabei wurde nur ein Dimethylester erhalten.



Das Gesetz der Esterbildung ist bisher bei den zweifach ortho-substituirten Benzoësäuren nur in solchen Fällen geprüft worden, in denen die beiden Substituenten gleich waren. Um zu erfahren, ob es in dieser Reihe auch bei ungleichen Substituenten gelte, hat Hr. Stud.



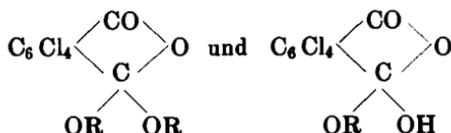
Die Gewinnung derselben, obwohl wesentlich erleichtert durch die Liberalität der Chemischen Fabrik Griesheim, welche mir grössere Mengen des *o-o*-Dinitrotoluols überlassen hatte, ist doch mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden. Dies Toluolderivat ist bei Weitem schwieriger oxydirbar als das symmetrische Trinitrotoluol, sodass schon die Gewinnung grösserer Mengen *o-o*-Dinitrobenzoësäure eine zeitraubende und umständliche Arbeit ist. Die Umwandlung derselben in die chlorhaltige Säure geht nicht glatt von statten. Besser erhält man die letztere, indem man das *o-o*-Dinitrotoluol mit Schwefelammonium zu Nitrotoluidin reducirt und in letzterem die Amidgruppe nach Sandmeyer durch Chlor ersetzt. So erhält man

das *o*-Chlornitrotoluol, $\text{Cl} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array} \text{NO}_2$, in guter Ausbeute. Die Oxy-

dation desselben zur Säure gelingt nach den gewöhnlichen Methoden nur schwierig, reichlich erhält man sie indessen nach der Vorschrift, welche zur Umwandlung des *o*-Nitrotoluols in die *o*-Nitrobenzoesäure¹⁾ führt, indem man 62 Stunden hindurch mit 3 Th. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.37 am Rückflusskühler kocht. Die so gewonnene Chlornitrobenzoesäure giebt mit Methylalkohol und Salzsäure keinen Ester. — Das Gesetz gilt also auch bei Ungleichheit der beiden Substituenten.

Tetrachlorphtalsäure.

In der letzten Mittheilung²⁾ habe ich die Gründe angeführt, welche Veranlassung gaben, auf die Graebe'sche Hypothese zurückzukommen, nach welcher es möglich erscheint, dass die Ester der substituirten Phtalsäuren nicht die normale Esterstructur besitzen, sondern vielleicht in der zweiten Form



erscheinen.

Hr. Stud. Geiringer hat auf meine Veranlassung den Methyl-ester der Tetrachlorphtalsäure auf verschiedene Weise dargestellt, nämlich: aus dem Silbersalz, aus dem Chlorid, aus dem Chlorid des Säureesters, aus dem Silbersalz des Säureesters. Es wurde immer derselbe, schon bekannte Ester erhalten. Die zweite, im Graebe'schen Laboratorium einmal beobachtete Form wurde bisher nicht wieder gefunden. Eine bestimmte Aufklärung des abnormen Verhaltens der Tetrachlorphtalsäure kann daher bis heute nicht gegeben werden, doch soll die Untersuchung fortgesetzt werden.

Einfach gechlorte Naphtoësäuren.

Neulich³⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass schon einfach sub-

stituirte α -Naphtoësäuren der Formel $\text{R} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \text{C}^* \\ \text{COOH} \end{array}$ mit Alkohol

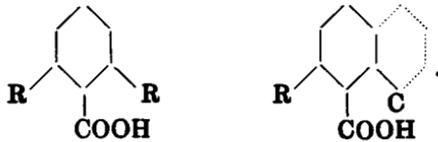
und Salzsäure keine Ester bilden dürfen, wenn die Stellung des dem

¹⁾ H. Erdmann, Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate (Ferd. Enke 1894), S. 368.

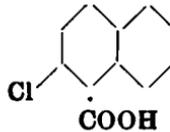
²⁾ Diese Berichte 27, 3149.

³⁾ Diese Berichte 27, 3153.

zweiten Benzolkern angehörigen Kohlenstoffatoms C* die gleiche ist, wie diejenige eines Orthosubstituenten der Benzolreihe. Das folgende Schema lässt deutlich erkennen, dass in diesem Falle eine β -substituierte α -Naphthoësäure sich ebenso verhalten müsste, wie eine zweifach orthosubstituierte Benzoësäure:



Hiernach konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit vorausgesagt werden, dass die β -Chlor- α -Naphthoësäure,

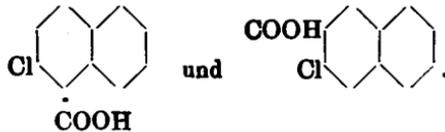


mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester geben werde.

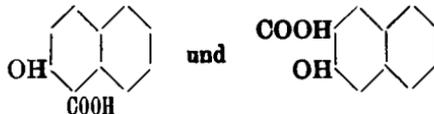
Diese Annahme ist durch Hrn. Stud. J. Nerking wirklich bestätigt worden.

Nothwendig war es dann, noch zu beweisen, dass eine isomere Chlornaphthoësäure mit Alkohol und Salzsäure glatt Ester gebe. Auch dies wurde durch den Versuch bestätigt.

Zur Prüfung dienten uns die beiden Chlornaphthoësäuren:



Die Gewinnung derselben wurde sehr erleichtert durch die Freundlichkeit des Hrn. Dr. C. Kolbe in Radebeul bei Dresden, welcher mir erhebliche Mengen der beiden Oxysäuren:



zum Geschenk machte. Beide wurden mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in die zugehörigen Chlorsäuren übergeführt. Die erstere¹⁾ gab im rohen Zustande Hrn. Nerking zunächst $2\frac{1}{2}$ pCt. Ester, welcher sich aber nicht von der Chlorsäure, sondern von etwas beigemengter Oxysäure ableitete. Nach einmaliger Esterification wurde die Säure vollkommen rein erhalten. Sie gab nun bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure keine Spur eines Esters.

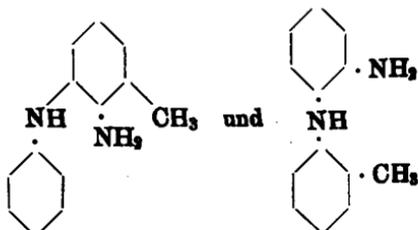
¹⁾ Rabe, diese Berichte 22, 392.

Die isomere Säure, ebenfalls aus der Oxysäure mit Chlorphosphor erhalten¹⁾ und sorgfältig gereinigt, giebt dagegen glatt 90 pCt. Ester.

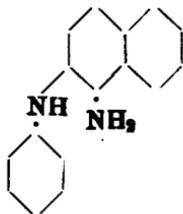
Dieser Versuch ist für die Stereochemie des Naphtalins und der mehrkernigen Ringsysteme um so wichtiger, als man nach Erfahrungen, welche auf einem anderen Gebiet gesammelt sind, vielleicht hätte annehmen können, dass das Kohlenstoffatom des zweiten Benzolkerns im Naphtalin eine andere Rolle spiele, als ein Orthosubstituent im einfachen Benzolmolekül.

Zu dieser Schlussfolgerung schien nämlich eine Erfahrung zu führen, auf welche mich Hr. Prof. Jacobson freundlichst aufmerksam machte und die ich hier kurz anführe:

Nach den Versuchen, welche Jacobson mit seinen Schülern über die Reduction von Homologen des Benzol-azo-phenetols anstellte²⁾, liefern diejenigen Homologen, welche in der Orthostellung zur Azo-Gruppe eine Methylgruppe enthalten, keine Ortho-Semidine, sondern nur Para-Semidine. Diese höchst auffallende Erscheinung hat Jacobson bereits zu der Annahme geführt, dass gegen die Bildung der Complexe



wegen der Anhäufung von Substituenten in der Orthostellung ein Widerstand bestehe. Man konnte demnach erwarten, einen solchen Widerstand auch gegen die Bildung des Complexes



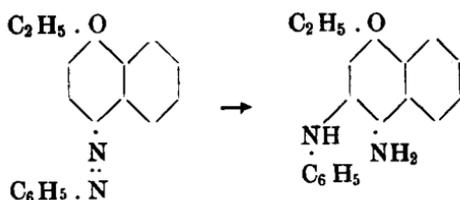
auftreten zu sehen. Dem widerspricht aber das Resultat der Versuche von O. N. Witt und Chr. Schmidt³⁾, welche aus dem Aethyl-

¹⁾ Diese Berichte 26, 668; 26, 2897; 26, 3065.

²⁾ Diese Berichte 26, 701.

³⁾ Diese Berichte 25, 1013; 27, 2351.

äther des Benzolazo- α -naphthols reichlich ein Orthosemidin erhielten:



dagegen ein Parasemidin nicht unter den Reducionsproducten auffanden.

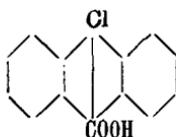
Das Ergebniss des oben beschriebenen Versuches zeigt, dass die gleichen Factoren bei zwei verschiedenen Reactionen — einerseits Esterbildung, andererseits Semidinumlagerung — einen sehr verschiedenen Einfluss ausüben.

Anthracencarbonsäuren.

Nach dem Mitgetheilten liess sich mit grösster Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass die Anthracencarbonsäure



mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester geben werde, da ihr Carboxyl zwischen 2 in Orthostellung befindlichen, 2 Benzolresten angehörigen Kohlenstoffatomen steht. Mit dieser Säure selbst war der Versuch noch nicht angestellt, wohl aber mit deren Chlorsubstitutionsproduct



über welches Hr. Behla vor Jahren in diesen Berichten (20, 703) angab, er habe aus der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure den Ester nicht erhalten können.

Ich habe nun auch die chlorfreie Säure untersuchen lassen.

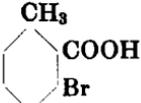
Hr. Nerking hat dieselbe nach der Vorschrift von Gräbe und Liebermann¹⁾ aus Phosgen und Anthracen dargestellt und mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt. Sie gab beim Sättigen der holzgeistigen Lösung mit Salzsäure und 12stündigem Stehen der Lösung keinen Ester. — Die isomere Säure $C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot C_6H_4 - CO_2H$ dagegen giebt nach Börnstein²⁾ bei analoger Behandlung — wie zu erwarten — glatt den Aethylester.

¹⁾ Diese Berichte 2, 678.

²⁾ Diese Berichte 16, 2610.

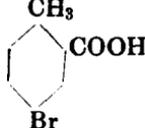
Brom-*o*-toluylsäure.

Racine¹⁾ erhielt aus der *o*-Toluylsäure beim Bromiren eine Säure vom Schmp. 167°, welcher er in Uebereinstimmung mit O. Jacobsen

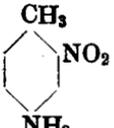
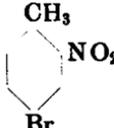
und Wierss²⁾ die Formel  zuschreibt. Racine theilt

aber auch mit, dass dieselbe mit Alkohol und Salzsäure einen Ester giebt.

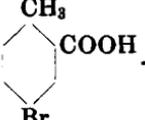
Es war mir hiernach keinen Augenblick zweifelhaft, dass diese Formel unrichtig sein müsse, und ich veranlasste daher Hrn. Geiringer, die Structur der Säure festzustellen. Dies geschah auf dem Wege der Synthese. Von vornherein erscheint die angenommene Structur höchst unwahrscheinlich, da die orientirende Wirkung, welche erfahrungsmässig Carboxyl und Methyl ausüben, es wahrscheinlich machen, dass die *o*-Toluylsäure beim Bromiren ein Product

der Formel  liefern würde. Hr. Geiringer versuchte

dabei, eine so constituirte Säure synthetisch herzustellen und zwar auf folgendem Wege:

p-Toluidin, in schwefelsaurer Lösung nitriert, liefert die Base , welche durch Diazotiren etc. in  übergeführt wird.

Wird in diesem Körper die NO₂-Gruppe reducirt und dann nach Sandmeyer durch COOH ersetzt, so resultirt eine Säure der

Formel .

Diese Säure hat Hr. Geiringer in der angegebenen Art dargestellt und mit der oben erwähnten gebromten *o*-Toluylsäure identisch gefunden. Beide Säuren schmelzen gleichzeitig bei 167°; die Methylester, aus den Säuren mit Alkohol und Salzsäure erhalten, schmelzen gleichzeitig bei 47—48° C.

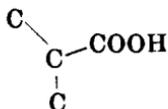
Weitere Untersuchungen von allgemeinerem Interesse, welche an die Ermittlungen über Esterbildung anknüpfen, sind in Angriff genommen. Aus diesen möchte ich heute Einiges kurz mittheilen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 75.

²⁾ Diese Berichte 16, 1959.

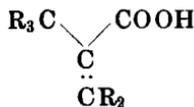
Zunächst habe ich die Untersuchung auf die aliphatische Reihe ausgedehnt. In allgemeiner Form lautet das Estergesetz — wie es sich aus der Untersuchung der aromatischen Säuren hat ableiten

lassen — dass Säuren, welche die Gruppierung



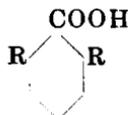
enthalten, dann mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester bilden, wenn sich an den beiden äusseren Kohlenstoffatomen kein Wasserstoffatom befindet. Der einfachste Re-

präsentant derselben wäre die Verbindung:



eine solche Säure [deren Darstellung nicht ohne Schwierigkeiten ist] in der That keinen Ester bilden, so würde damit ein Mittel gefunden sein, um zu prüfen, ob aliphatische Verbindungen mit offenen Ketten in Bezug auf die räumliche Stellung ihrer Atome den cyclischen Verbindungen vergleichbar sind. Ein solcher Vergleich war bisher — abgesehen von besonderen Fällen¹⁾ — ohne Ringschluss nicht möglich; die Analogie z. B. von Bernstein- und Phtalsäure zeigt sich erst bei Bildung des Anhydrids oder Imids, also beim Uebergang zu cyclischen Formen.

Im Weiteren ist eine Untersuchung begonnen über die Geschwindigkeit der Esterbildung isomerer aromatischer Säuren. Es lässt sich voraussehen, dass die in Orthostellung mono-substituirten Benzoësäuren eine kleinere Geschwindigkeit zeigen werden, als ihre Isomeren; nach den Ergebnissen der begonnenen Untersuchung scheint dies in der That der Fall zu sein. Auch die Leichtigkeit der Verseifung bei den Estern der isomeren disubstituirten Benzoësäuren wird voraussichtlich bei den Säuren der Formel

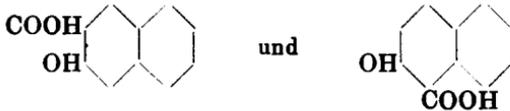


eine ganz andere sein, als bei ihren Isomeren. —

Endlich möchte ich darauf hinweisen, dass das Verhalten der Salicylsäure und der aromatischen Oxycarbonsäuren überhaupt ein genaueres Studium erfordert. Einige dieser Säuren verhalten sich gegen Alkohol und Salzsäure ganz anders, wie die substituirten Benzoësäuren mit neutralen Gruppen, bei welchen allen in einem Tage die Esterbildung vollendet ist. Die Salicylsäure giebt, wenn man beim Einleiten von Salzsäure der spontanen Erwärmung nicht wehrt,

¹⁾ Vgl. A. v. Baeyer, Ann. d. Chem. 258, 180.

in dieser Zeit etwa 50 pCt. Methyl ester, hält man aber die Temperatur von Anfang an auf 0°, so erhält man in 8 Stunden kaum 10 pCt Ester. Analog verhalten sich auch andere *o*-Oxycarbonsäuren, während manche ihrer Isomeren sich den neutral-substituirten Benzoesäuren anschliessen. Hier spielt indessen nicht die Orthostellung allein die entscheidende Rolle, sondern es kommen noch andere Factoren in Betracht, wie sich in auffallender Weise bei den isomeren Oxynaphtoësäuren:



zeigt. Von diesen lässt sich die erstere leicht und in ganz ähnlicher Weise wie Benzoesäure in Ester überführen, während die zweite den äusserst langsamen Esterificationsgang der Salicylsäure zeigt; und doch sind beide Säuren *o*-Oxycarbonsäuren.

Systematische Versuche über die Geschwindigkeit der Esterbildung bei *o*-Oxycarbonsäuren und ihren Isomeren sind daher ebenfalls in Angriff genommen. — Ich theile heute aus einer grösseren Versuchsreihe, mit der Hr. Stud. Regensdorfer beschäftigt ist, Folgendes mit:

Salicylsäure giebt in 8 Stunden:

bei 0°: 9—10 pCt.,

bei 20°: 33—34 pCt.,

bei 40°: 81—82 pCt.,

beim Kochpunkte des Methylalkohols: 98 pCt. Ester.

Paraoxybenzoesäure wird dagegen ganz so leicht wie Benzoesäure esterificirt; die *m*-Säure reagirt etwas langsamer.

o-Oxynaphtoësäure (COOH bei α , OH bei β) giebt in 8 Stunden:

bei 0°: 0 pCt.,

bei 20°: 3 pCt.,

bei 40°: 26 pCt.,

beim Kochpunkte des Methylalkohols: 63.5 pCt. Ester.

Die isomere *o*-Säure ($\beta\beta$) giebt, wie oben erwähnt, schon bei Zimmertemperatur 90 pCt. Ester.

Demnach verhält sich von 2 isomeren Ortho-Oxysäuren die eine wie eine Benzoesäure, die zweite wie eine Salicylsäure. — Auffallend ist ferner, dass sich der Ester der $\alpha\beta$ -Säure farblos, derjenige der $\beta\beta$ -Säure intensiv gelb in Alkalien löst. Durch die Güte des Hrn. Dr. C. Kolbe steht mir eine grosse Zahl von Oxysäuren zur Verfügung, und ich hoffe daher, diese eigenthümlichen Verhältnisse möglichst vielseitig beleuchten zu können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.