

Bialon, Konrad, Sophienstr. 19,	}	Heidelberg (durch E. Knoevenagel und L. Gattermann);
Junger, Dr. Ernst, Sophienstr. 15,		
Barth, Georg, Schmiedel, Theodor, Sieber, Wilh.,	}	Techn. Hochschule, München (durch W. von Miller und J. Plöchl);
Jeiteles, Dr. Berthold,		
Baczewski,	}	Chem. Institut der Universität, Prag (durch G. Goldschmidt und F. Tiemann);
Sprenger, Herm.,		
Universitätsstr. 32, Erlangen (durch M. Busch und O. Fischer).		

Für die Bibliothek sind eingegangen:

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. Lfrg. 48. Leipzig, Hamburg 1895.  
 446. Jahn, Hans. Grundriss der Elektrochemie. Wien 1895.  
 447. Möller, F. Peckel. Cod-liver oil and chemistry. London 1895.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 299. Rud. Wegscheider: Ueber die Esterbildung.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

In einer vor einiger Zeit erschienenen Abhandlung <sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saures Kaliumhemipinat  $\alpha$ -Hemipinestersäuren als primäre Reactionsproducte entstehen und dass dieses Versuchsergebniss unter der Annahme, dass hierbei Kalium gegen Alkyl ausgetauscht wird, theoretisch vorhergesehen werden konnte. Ich habe ferner hervorgehoben, dass die Bildung von  $\alpha$ -Estersäuren bei allen Esterificirungsmethoden zu erwarten ist, bei denen die Bildung einwerthiger Hemipinsäureionen ins Spiel kommt, d. h., bei denen ein directer Ersatz von Wasserstoff oder Metall durch Alkyl eintritt. Aus dem Umstand, dass die Esterificirung der Hemipinsäure mit Salzsäure und Alkoholen als erstes

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 16, 75.

Einwirkungsproduct  $\beta$ -Estersäuren liefert, schloss ich, dass letztere Reaction nicht in einer directen Ersetzung von Wasserstoff durch Alkyl bestehen könne, dass vielmehr wahrscheinlich zuerst eine Anlagerung an das Carbonyl des Carboxyls stattfindet. Ich zeigte ferner, dass der hindernde Einfluss orthosubstituierender Gruppen auf den Verlauf verschiedener Reactionen aromatischer Verbindungen, welcher von Kehrman bei der Oximirung substituierter Chinone, dann von V. Meyer und Sudborough bei der Esterificirung aromatischer Säuren mit Chlorwasserstoff und Alkohol nachgewiesen und, soviel mir bekannt, zuerst von V. Meyer bestimmt mit der Raumerfüllung der Substituenten in Zusammenhang gebracht wurde, seiner Stärke nach sich im Allgemeinen nach dem Atomvolum der Substituenten ordnet; ich hob jedoch hervor, dass das Methoxyl eine Ausnahme bildet, welche analog dem verschiedenen Verhalten der Mesitylencarbonsäure und Mesitylessigsäure aufzufassen ist. Ich habe ferner den Satz aufgestellt, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Neutralester unsymmetrischer Dicarbonsäuren jenes Carboxyl zuerst verseift wird, welches bei der Esterification mit Chlorwasserstoff und Alkohol zuerst esterificirt wird, und habe daraus den Schluss gezogen, dass die Ester der durch Salzsäure und Alkohol nicht esterificirbaren Säuren durch Alkalien schwer verseifbar sein werden.

Mit den Resultaten meiner erwähnten Arbeit steht der Inhalt einer soeben <sup>1)</sup> erschienenen Mittheilung von V. Meyer zum Theile in sehr erfreulicher Uebereinstimmung. Insbesondere ist meine Vorhersagung bezüglich der Schwierigkeit der Verseifung der Ester der mit Chlorwasserstoff schwer esterificirbaren Säuren durch die Versuche von V. Meyer <sup>2)</sup> glänzend bestätigt worden <sup>3)</sup>. Der Umstand, dass die Esterificirung der Camphersäure und die Verseifung ihrer Neutralester nach Brühl verschiedene Estersäuren liefert, wird von V. Meyer <sup>4)</sup> ebenso wie von mir <sup>5)</sup> damit in Verbindung gebracht und dabei nur die Esterificirung mit Chlorwasserstoff erwähnt, obwohl die Camphersäure bei allen untersuchten Esterificirungsmethoden (auch mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1254.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1262 ff.

<sup>3)</sup> Einen weiteren Beleg dafür bildet (wenn sie überhaupt eine Carbonsäure ist) die Campholsäure, welche nach Kachler (Ann. d. Chem. 162, 263) und Guerbet (Ann. chim. phys. 1895, Märzheft) durch Alkohol und Chlorwasserstoff nicht esterificirt wird und deren Ester sehr schwer verseifbar sind. Hierauf wird bei der Aufstellung von Structurformeln für die Campholsäure Rücksicht zu nehmen sein. Falls bei Pentamethylen- und Hexamethylen-carbonsäuren dieselben Gesetze gelten, wie bei aromatischen Säuren, was allerdings vorläufig unbekannt ist, würden die in Beilstein's Handbuch angeführten Formeln, sowie die kürzlich von Tiemann aufgestellte (diese Berichte 28, 1089) abzuändern sein.

<sup>4)</sup> S. 1264.

<sup>5)</sup> S. 148.

Schwefelsäure und Alkohol und bei der Einwirkung von Alkohol auf das Anhydrid) dieselben Estersäuren giebt. Auch beurtheilt V. Meyer nunmehr <sup>1)</sup> die Verwerthbarkeit der Beobachtung an der Phloroglucincarbonsäure ebenso wie ich <sup>2)</sup> es gethan habe.

Indess bestehen einige Verschiedenheiten zwischen unseren Auffassungen. Ich bedaure, dass V. Meyer dieselben nicht besprechen konnte <sup>3)</sup>, obwohl er meine Abhandlung bereits einen Monat vor Absendung seines Manuscripts in Händen haben musste.

Die Punkte, in welchen sich die Auffassung V. Meyer's von der meinen unterscheidet, sind folgende:

1. Das verschiedene Verhalten der Säuren bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Salze und bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und Alkoholen ist nach meiner Hypothese darauf zurückzuführen, dass bei ersterer Reaction ein directer Austausch von Metall und Alkyl, bezw. Anlagerung des Alkyls an das Säureion stattfindet, während bei letzterer zuerst eine Anlagerung an das Carbonyl eintritt. Nach V. Meyer drängt das Metallatom die benachbarten, die Esterbildung erschwerenden Gruppen soweit aus ihrer Lage, dass sie nunmehr einen störenden Einfluss durch ihre eigene Raumerfüllung nicht mehr auszuüben vermögen.

Meine Hypothese unterliegt, soweit ich es übersehe, keinen theoretischen Bedenken und erklärt die Thatsachen gut. Bei asymmetrischen Dicarbonsäuren wird ihr zufolge mittels Chlorwasserstoff und Alkohol jenes Carboxyl zuerst esterificirt, dessen benachbarte Gruppen weniger Raum einnehmen; die Hemipinsäure giebt daher zuerst  $\beta$ -Estersäuren,  $C_6H_2(COOA)(COOH)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)$ . Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saures Kaliumhemipinat wird dagegen das stärkere (elektrolytisch dissociirbarere) Carboxyl zuerst esterificirt; es entstehen  $\alpha$ -Estersäuren,  $C_6H_2(COOH)(COOA)(OCH_3)(OCH_3)(1:2:3:4)$ . Das verschiedene Verhalten diorthosubstituierter aromatischer Monocarbonsäuren bei der Esterbildung aus Salzen mit Jodalkylen und aus der Säure mit Chlorwasserstoff wird darauf zurückgeführt, dass die Anlagerung an das Carbonyl durch die Raumerfüllung benachbarter Gruppen viel leichter gestört wird als der Austausch von Metall gegen Alkyl. Diese Auffassung wird durch die Thatsache gestützt, dass die mit der Addition an das Carbonyl vergleichbare Anlagerung an Nitrile (Verseifung derselben, Ueberführung in Imidoäther) durch Ortho-Substituenten besonders stark beeinflusst wird.

V. Meyer führt die Verschiedenheit zwischen der Esterbildung aus dem Silbersalz und mit Chlorwasserstoff auf die verschiedene

<sup>1)</sup> S. 1257.    <sup>2)</sup> S. 139.

<sup>3)</sup> Vergleiche die Anmerkung am Schluss der V. Meyer'schen Mittheilung (S. 1270).

Raumerfüllung des Silber- und Wasserstoffatoms zurück. Ob diese Hypothese durch die Untersuchung der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Salze mit verschiedenen Metallen geprüft werden kann, ist sehr zweifelhaft, da der zweifellose Einfluss der Natur des Metalls wahrscheinlich nur zum kleinen Theil mit der Raumerfüllung in Zusammenhang steht. Jedenfalls muss V. Meyer aber voraussetzen, dass die Silbersalze in nicht ionisirtem Zustande reagiren, da sonst die Annahme, dass das Silberatom den Raum für das in seiner Vertretung eintretende Alkyl schaffe, unzulässig wäre. Diese Voraussetzung kann aber gegenwärtig kaum als wahrscheinlich betrachtet werden<sup>1)</sup>. Auf den Verlauf der Ueberführung der sauren Salze asymmetrischer Dicarbonsäuren in Estersäuren Schlüsse zu ziehen, gestattet die V. Meyer'sche Hypothese nicht. Denn wenn auf die directe Ersetzung des Carboxylwasserstoffs durch andere Gruppen die Raumerfüllung benachbarter Gruppen von Einfluss ist, wird es zweifelhaft, ob in den sauren Salzen das Metall in das stärkere Carboxyl eintritt; es wäre denkbar, dass bei der Bildung des nicht dissociirten Salzes die Raumerfüllung benachbarter Gruppen von grösserem Einfluss ist als die Stärke der Carboxyle.

Mit der Bildung von  $\alpha$ -Estersäuren aus Hemipinsäureanhydrid und Alkoholen ist die V. Meyer'sche Hypothese schwer zu vereinigen, da sie nicht erklärt, warum diese Reaction nicht ebenso von den räumlichen Verhältnissen bestimmt wird, wie die Esterificirung mit Chlorwasserstoff.

Es sei noch hervorgehoben, dass die V. Meyer'sche Hypothese mit der Annahme, dass bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff aus Säure und Alkohl direct Wasser abgespalten wird, in nothwendigem Zusammenhang steht; dass letztere Annahme keineswegs unbestritten geblieben ist, ist bekannt.

Die Versuche über die Esterbildung bei Säuren mit Seitenketten von verschiedener Kohlenstoffanzahl und die über den Einfluss verschiedenartiger Substituenten, welche V. Meyer zum Beweise seiner Hypothesen anführt, sind mit meiner Annahme mindestens ebenso gut verträglich.

2. Um die Hypothese des hindernden Einflusses der Raumerfüllung benachbarter Gruppen genauer prüfen zu können, habe ich ihre Atomvolumina herangezogen. V. Meyer benutzt nunmehr in gleicher Weise die Atomgewichte; ebenso wie ich die Unwirksamkeit des orthoständigen Wasserstoffs mit dem Umstand in Zusammenhang gebracht hatte, dass er unter den in Betracht kommenden Elementen und Radicalen das kleinste Atomvolum hat, zieht jetzt V. Meyer sein Atomgewicht heran.

<sup>1)</sup> Vergl. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl., 2. Bd., S. 788.

Es kann kein Zweifel sein, dass die Atomgewichte nicht als Maass für die Raumerfüllung dienen können. Bei vollkommenen Gasen ist das Molecularvolum der verschiedenartigsten Moleküle unter gleichen Bedingungen dasselbe und daher vom Moleculargewicht völlig unabhängig. Bei den Elementen im festen Zustand ist das Atomvolum nicht proportional dem Atomgewicht, sondern eine periodische Function desselben. V. Meyer hat daher durch die Benutzung der Atomgewichte seine Hypothese, dass die Raumerfüllung die Esterificirung hindere, völlig aufgegeben und sieht vielmehr das Hinderniss in der Masse der benachbarten Substituenten. Kehrman<sup>1)</sup> hatte seinerzeit, als er den Einfluss bereits vorhandener Substituenten auf die Substitution besprach, die Frage, ob ihr Volum oder ihre Masse ausschlaggebend sei, offen gelassen, indem er den nicht ganz unzweideutigen Ausdruck »Atom- und Moleculargrösse« gebrauchte, in einer zweiten Abhandlung<sup>2)</sup> aber auch von der Raumerfüllung gesprochen.

Die Bedenken V. Meyer's gegen die Benutzung der Atomvolumina kann ich nicht völlig theilen. Ich glaube nicht, dass »durch die neueren Forschungen das alte Lehrgebäude von dem Molecularvolumen ganz in's Wanken gerathen« sei; sie haben nur gezeigt, dass das Molecularvolumen flüssiger Verbindungen keine rein additive Eigenschaft ist, sondern gegen Constitutionseinflüsse weit empfindlicher ist, als man früher dachte. Jedenfalls steht aber die Sache so, dass wir kein anderes Maass der Raumerfüllung der Atome in Verbindungen besitzen als die Atomvolumina, gleichgiltig, ob man dieses eine Maass für brauchbar halten mag oder nicht.

Dass die Volumina und der hindernde Einfluss der Substituenten nicht strenge vergleichbar sind, liegt auf der Hand; es kommt aber nicht bloss auf die (jedenfalls nicht ganz unveränderlichen) Atomvolumina, sondern auch auf die Form des Volumens bezw. auf die Ausdehnung in der Richtung gegen die beeinflusste Gruppe an. Darum habe ich auch in meiner Abhandlung das dem Volum nicht entsprechende Verhalten des Methoxyls nicht als einen Beweis gegen den hindernden Einfluss der Raumerfüllung aufgefasst. Vielleicht ist es auch unzulässig, jeden der beiden Orthosubstituenten für sich allein zu betrachten; es ist denkbar, dass die Wirksamkeit der einen orthosubstituierenden Gruppe verschieden erscheint je nach der Raumerfüllung der zweiten.

Ob die Masse oder das Volum der Substituenten oder keines von beiden ausschlaggebend ist, kann nur durch Beobachtungen entschieden werden. Säuren mit orthoständiger Amidogruppe können die Ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 130.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 42, 134.

scheidung zwischen Masse und Volum nicht bringen, da sie nach beiden Hypothesen den entsprechenden Oxyssäuren nahe stehen müssen. Von grösserem Interesse für die in Rede stehende Frage ist die Untersuchung von Fluorverbindungen (da das Atomvolum des Fluors zwischen dem Volum des Hydroxyls und des Wasserstoffs liegt, während das Atomgewicht grösser ist als das Gewicht des Hydroxyls), ferner insbesondere etwaige Unterschiede zwischen der hindernden Wirkung von Brom einerseits, der Nitro- und Carboxylgruppe andererseits. Ueber Unterschiede zwischen Hydroxyl-, Chlor- und Methylverbindungen liegen bereits Beobachtungen vor. Die Reihenfolge der Wirksamkeit ist bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff in der Hitze<sup>1)</sup>  $\text{Cl} > \text{OH} > \text{CH}_3$  (in der Kälte kein Unterschied nachweisbar), bei der Oximirung substituirtter Chinone<sup>2)</sup> wahrscheinlich  $\text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{OH}$  ( $\text{Cl} > \text{CH}_3$  wegen des Verhaltens des *p*-Chlortoluchinons,  $\text{CH}_3 > \text{OH}$  wegen der Reactionsfähigkeit des  $\beta$ -Chloroxy- $\alpha$ -naphtochinons<sup>3)</sup>, während ein Fall von Unwirksamkeit der Methylgruppe nicht bekannt ist). Erstere Reihe stimmt mit der Reihenfolge der Massen, wobei aber zu bemerken ist, dass dem sehr geringen Unterschied der Gewichte von Hydroxyl und Methyl ein sehr bedeutender in der hemmenden Wirkung gegenübersteht, letztere weder mit den Massen, noch mit den Volumina.

Für die Berücksichtigung der Volumina spricht vorläufig die Ausnahmestellung der Tetrachlorphtalsäure (die allerdings auch in anderer Weise erklärt werden könnte). Nimmt man mit V. Meyer an, dass bei der Esterificirung mit Chlorwasserstoff direct Wasserstoff gegen Alkyl ausgetauscht wird, so ist ferner der Umstand heranzuziehen, dass die doppelte Orthosubstitution zwar die Bildung der Methylester, aber nicht die der Säurechloride hindert; bei letzterer Reaction ist die Zunahme der mittelständigen Gruppe dem Volum nach kleiner (9.5 gegen 22.5), der Masse nach aber grösser (18.5 gegen 14) als bei ersterer. Hieraus geht hervor, dass die zwei von V. Meyer gemachten Annahmen (bezüglich des Mechanismus der Esterificirung mit Chlorwasserstoff und der Bedeutung der Masse der Substituenten) mit einander unverträglich sind.

3. Zur Erklärung der von mir vorhergesagten, damals noch nicht experimentell bewiesenen Schwerverseifbarkeit jener Ester, welche mit Chlorwasserstoff und Alkohol nicht dargestellt werden können, habe ich die Hypothese aufgestellt, dass bei der Verseifung mit Alkalien intermediäre Anlagerung an das Carbonyl eintritt.

<sup>1)</sup> V. Meyer, Diese Berichte 28, 1259.

<sup>2)</sup> Kehrman, Journ. f. prakt. Chem. N.F. 40, 257.

<sup>3)</sup> v. Kostanecki, diese Berichte 22, 1344; Zincke, Ann. d. Chem. 257, 149.

V. Meyer hat die Schwerverseifbarkeit experimentell nachgewiesen und sucht sie durch die Annahme zu begründen, dass dieselben räumlichen Verhältnisse, welche den Eintritt des Alkyls verhindern, das Alkyl vor weiteren Angriffen schützen. Dieser Satz ist aber unrichtig. Beispielsweise giebt die Hemipinsäure bei der Einwirkung von Salzsäure Methylornbempinsäure,  $C_8H_2(COOH)(COOH)(OH)(OCH_3)$  (1:2:3:4); es wird also gerade das durch Carboxyl und Methoxyl in der Orthostellung geschützte Methoxyl zuerst angegriffen. Analog verhält sich die Opiansäure. V. Meyer hat also bisher keine auf seiner Hypothese beruhende, ausreichende Erklärung der Schwerverseifbarkeit gegeben und diese Erscheinung kann seiner Auffassung daher nicht zur Stütze dienen. Dagegen steht der Umstand mit meiner Auffassung im Einklang, dass ein »schützender« Einfluss der Orthosubstitution zum Vorschein kommt bei der Verseifung der Nitrile, welche Reaction zweifellos mit einer Anlagerung an die dreifache Kohlenstoff-Stickstoffbindung beginnt, und bei der Einwirkung von Wasser auf Säurechloride, welche Reaction die Annahme einer intermediären Anlagerung an die Carbonylgruppe gestattet.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

### 300. O. Wallach: Berichtigung.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Von befreundeter Seite werde ich darauf aufmerksam gemacht, dass in meiner letzten Mittheilung über Limonennitrosochloride bei den von Hrn. Timmermann ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Phenol<sup>1)</sup> die moleculare Gefrierpunktserniedrigung aus Versehen nur zur Hälfte ihres Werthes in Rechnung gestellt worden ist, nämlich zu 36.2, statt zu 74<sup>2)</sup>. Es berechnen sich also aus den angeführten Beobachtungen die Moleculargewichte:

für  $\alpha$ -Nitrosochlorid  $M = 374, 369, 363$ ;

für  $\beta$ -Nitrosochlorid  $\ast = 390, 359$ .

Damit ist aber eine Uebereinstimmung der Bestimmungen in Benzol- und in Phenol-Lösungen gewonnen und die bimoleculare Beschaffenheit des  $\beta$ -Nitrosochlorids in Lösung bleibt ganz unzweifelhaft und für  $\alpha$ -Nitrosochlorid wahrscheinlich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1311.

<sup>2)</sup> Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkte S. 117.