

## 392. J. W. Brühl: Ueber Esterificirung und Verseifung.

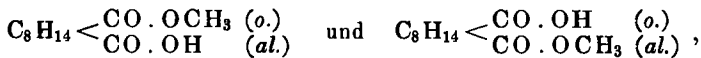
(Eingegangen am 29. Juli.)

In einer im 12. Hefte dieser Berichte erschienenen Abhandlung sagt Hr. R. Wegscheider S. 1469: »Ich habe den Satz aufgestellt, dass bei 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«. Ich möchte hierzu bemerken, dass diese vor Kurzem auch in den Monatsheften f. Chem. 16, 75, von demselben Verfasser besprochenen Erscheinungen nicht von ihm, sondern von mir zuerst beobachtet und erörtert worden sind. In einer von Hrn. Wegscheider auch mehrfach citirten Untersuchung über die Camphersäure (diese Berichte 25, 1796; 26, 284) habe ich unter Anderem gezeigt, dass, wenn in diese Säure zuerst ein Alkyl A und alsdann ein Alkyl B eingeführt wird, bei partieller Verseifung zuerst das Alkyl A austritt und der saure B-Ester erhalten wird. Incorporirt man umgekehrt zuerst B und dann A, so erfolgt bei halbseitiger Verseifung die Herausnahme des Alkyls B und man bekommt den sauren A-Ester — unabhängig davon, welcher Art die beiden Alkyle A und B sind. Dass also, wie hieraus ersichtlich, der schwerer esterificirbare Säurecomplex auch der schwerer verseifbare ist, hat jetzt, drei Jahre später, Hr. Wegscheider gleichfalls wahrgenommen, und zwar an der Hemipinsäure, und diese Erscheinung ist seither von V. Meyer (diese Berichte 28, 1254) an einer ganzen Reihe von aromatischen Säuren bestätigt gefunden worden.

Bei der Camphersäure versuchte ich diesen Thatbestand durch die verschiedene Stärke der beiden Carboxyle — die verschiedene Haftfestigkeit ihrer Wasserstoffatome — zu erklären. Nach den gegenwärtigen Anschauungen wäre das stärkere und zuerst esterificirbare (»ortho-«) Carboxyl zugleich auch das schwächer zusammengehaltene, leichter dissociirbare. Das hier eingeführte Alkyl würde, obwohl selbstverständlich nicht ionisirbar, doch aller Analogie nach ebenfalls lockerer gebunden und leichter abspaltbar, z. B. verseifungsfähig, sein, als das in die zweite (»allo-«) Carboxylgruppe eingeführte <sup>1)</sup>. Wenn

<sup>1)</sup> Hr. Claus hat (Journ. f. prakt. Chem. 49, 516) in einer Kritik meiner Untersuchungen über das Benzol auch die obigen mit dem Benzol in keinem ersichtlichen Zusammenhang stehenden Betrachtungen in seiner bekannten Manier behandelt. Ich werde diese Auslassungen, welche ein ganzliches Missverstehen des Gegenstandes bekunden, hier ebenso wenig wie bisher beantworten.

dieser Gedanke richtig ist, so müsste offenbar von zwei isomeren Estersäuren, z. B.



die erstere die schwächere Säure sein, da hier das stärkere Carboxyl neutralisirt ist. Dieses Postulat hat sich durch spätere Bestimmungen der Dissociationsconstanten der isomeren Methylester der Camphersäure als begründet erwiesen. J. Walker (Journ. Chem. Soc. 61, 1091) hat nämlich gefunden, dass die elektrolytische Leitfähigkeit des Orthomethylesters in der That geringer ist als diejenige des Allomethylesters, und zwar ergab sich

$$\begin{array}{l} \text{Orthomethylester } K = 0.000795, \\ \text{Allomethylester } K = 0.001080. \end{array}$$

Wenn den zunächst für die Camphersäure aufgestellten Regeln auch eine allgemeinere Gültigkeit zukommen sollte, so wäre es doch keineswegs überraschend, dass sich unter veränderten Umständen modificirte Erscheinungen ergeben. Denn es ist gewiss nicht zu erwarten, dass hinsichtlich der Esterificirbarkeit nur die Haftfestigkeit des Carboxylwasserstoffs, oder die Stärke der Säuren, wie sie unter anderem durch die elektrolytische Leitfähigkeit bestimmbar ist, den Ausschlag giebt. Es ist vielmehr wohl denkbar, dass unter bestimmten Umständen andere Einflüsse, z. B. diejenigen der Raumerfüllung benachbarter Atomcomplexe, ein Uebergewicht erhalten können. Das scheint eben bei der von Wegscheider studirten Hemipinsäure der Fall zu sein und wird wohl noch manches Mal zutreffen, so dass zugleich mit der Bestimmung der Esterificirbarkeit auch die Kenntniss der Dissociationsconstanten an Interesse gewinnt. Dass die verhältnismässige Einfachheit, welche bei der Camphersäure hinsichtlich deren Esterificirung und der Verseifungsfähigkeit der Ester obwaltet, durchaus nicht überall anzutreffen ist, habe ich übrigens selbst schon nachgewiesen (diese Berichte 26, 337), und zwar an der Methylbernsteinsäure.

Heidelberg, im Juli 1895.