

chemisch verschieden wirkenden Agentien, bei relativ niedrigen Temperaturen zweierlei active Substitutionsproducte, d. h. die beiden optischen Antipoden zu gewinnen.

Die Versuche werden fortgesetzt und soll bald Weiteres mitgetheilt werden.

Riga, 14. October 1895. Polytechnicum.

546. Victor Meyer: Zur Esterbildung aromatischer Säuren.
(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Bedeutung, welche die Esterificirung aromatischer Säuren neuerdings für die Ermittlung ihrer Constitution sowie für die Trennung und Reinigung derselben gewonnen hat, macht es nothwendig, einige Erfahrungen bezüglich der Ausführung der Reaction, welche ich im Laufe der Untersuchung gemacht habe, mitzutheilen.

Im Ganzen zeigen die Benzoësäure und ihre einfachen Substitutionsproducte bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in der früher von mir genau beschriebenen Weise ¹⁾ ein ganz gleichartiges Verhalten. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, arbeite ich stets bei 0°, was besonders bei den schwer esterificirbaren, aber doch nicht ganz unangreifbaren Säuren von Wichtigkeit ist. So liefern die Säuren meist eine sehr gute Ausbeute an rohem Ester, dessen Menge bei vorsichtigem Arbeiten leicht auf 90—97 pCt. gesteigert werden kann. Dies setzt aber voraus, dass die Säuren in Alkohol und namentlich in salzsäurehaltigem Alkohol löslich sind. Manche genügen dieser Bedingung nicht und werden, selbst wenn sie in Alkohol leicht löslich sind, durch Salzsäuregas aus dieser Lösung gefällt. In solchen Fällen geht die Esterificirung nicht so einfach von statten und man ist dann genöthigt, einen sehr grossen Ueberschuss von Alkohol anzuwenden, wodurch die Gewinnung des Esters erschwert wird. Die grössten Schwierigkeiten bieten natürlich die ganz unlöslichen Säuren, so z. B. die Terephtalsäure, welche ich bei 0° in methylalkoholischer Suspension 16 Stunden lang einem starken Salzsäurestrom aussetzte, ohne mehr als 16 pCt. esterificiren zu können. In der Hitze geht die Reaction zwar leicht und quantitativ vor sich, allein bei Anwendung dieses Verfahrens würde der wesentliche Unterschied im Verhalten der Säuren, welchen ich neulich ausführlich untersucht und beschrieben habe ²⁾ nicht zur Erkenntniss gelangen. Die Anwendung eines Salzsäurestromes und einer kochenden Lösung oder Suspension ist für die Untersuchungen zwar zulässig, allein das, was ein solcher

¹⁾ Diese Berichte 27, 510.

²⁾ Diese Berichte 28, 1260.

Versuch aussagt, darf mit dem aus der kalten Esterificirung gezogenen Schlusse nicht identificirt werden.

Es giebt aber ein Verfahren der Esterdarstellung, dessen Ergebnisse, wenigstens bei einfachen ¹⁾ aromatischen Säuren, mit denjenigen der Esterificirung in der Kälte völlig übereinstimmen und bei welchem die Frage der Löslichkeit oder Unlöslichkeit einer Säure gar keine Rolle spielt. Die Kenntniss dieses Verfahrens verdanke ich der Güte meines Freundes Emil Fischer, welcher mir dasselbe bereits vor längerer Zeit für meine Versuche zur Verfügung stellte. Dasselbe besteht darin, die zu untersuchende Säure mit Alkohol, welcher 3 pCt. Salzsäuregas enthält, ca. 3 — 5 Stunden am Rückflusskühler zu kochen.

Das Verfahren, welches in überraschender Weise die catalytische Wirkung minimaler Mengen Salzsäure illustriert, ist bekanntlich von E. Fischer zuerst bei der Darstellung von Aethern der Zucker benutzt worden.

Bei Anwendung von 0.5 g Benzoësäure erhält man auf diese Weise 97 pCt. rohen Esters, während Mesitylencarbonsäure keine wägbaren Mengen Ester ergibt. Der letztere Versuch ist besonders wichtig, da ja das Verhalten dieser Säure bei der Esterificirung recht erheblich von der Temperatur abhängt, wie ich früher ²⁾ nachgewiesen habe.

Von besonderem Werthe schien es mir, die Abnormität, welche die Terephtalsäure bei der Esterificirung zu zeigen scheint, welche aber in Wirklichkeit nur durch ihre Schwerlöslichkeit bedingt ist, durch dieses Verfahren zu beseitigen. Terephtalsäure, welche in Alkohol und alkoholischer Salzsäure so gut wie unlöslich ist, wurde mit 3 proc. methylalkoholischer Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Die Säure blieb anfangs unverändert, nach 2-stündigem Kochen ging sie plötzlich vollkommen in Lösung und beim Erkalten erstarrte das Ganze zu prächtigen Nadeln von reinem Terephtalsäureester. Die Thatsache, dass unter genau den gleichen Bedingungen die doch in Alkohol sehr leicht lösliche Mesitylencarbonsäure gar keinen Ester liefert, zeigt in besonders deutlicher Weise den Nutzen, welchen diese Art der Untersuchung gewährt.

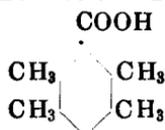
Ich bemerke weiter, dass sehr kohlenstoffreiche, mehr als zwei Phenylgruppen enthaltende Säuren weniger reactionsfähig sind als die einfacheren Säuren und daher auch der Esterbildung grössere Schwierigkeiten entgegensetzen. Solche hochmolekulare Säuren geben sowohl bei 0° als auch nach dem E. Fischer'schen Verfahren behandelt, in der Regel nur wenig Ester; um sie vergleichender Unter-

¹⁾ Nicht bei complicirten, welche mehr als 2 Phenylgruppen enthalten.

²⁾ Diese Berichte 28, 1259.

suchung zu unterwerfen, ist es nothwendig, sie in der Hitze zu esterificiren, d. h. die Säuren in kochender methylalkoholischer Lösung 3 Stunden lang einem Salzsäurestrom auszusetzen. Bei dieser Behandlung werden sie esterificirt und es kommt dann die ihrer verschiedenen Constitution entsprechende Esterificirbarkeit in deutlicher Weise zur Erkenntniss, wie dies in der folgenden Abhandlung besonders behandelt wird.

Endlich möchte ich bei dieser Gelegenheit noch mittheilen, dass das Verhalten der *p*-*o*-methylsubstituirtten Carbonsäuren noch einige Anomalien zeigt, welche weiterer Aufklärung bedürfen. So giebt Mesitylencarbonsäure frisch dargestellt und sorgfältig gereinigt bei 0° keine Spur von Ester, unter gewissen Umständen aber, deren nähere Erforschung mich noch beschäftigt, liefert auch die ganz reine Säure selbst in der Kälte wechselnde, meistens kleine Mengen von Ester ¹⁾. Bei Anwendung des E. Fischer'schen Verfahrens liefert sie indessen unter allen Umständen keinen Ester. Die Durolcarbonsäure



und die Pentamethylbenzolcarbonsäure sollten der Theorie nach gar keinen Ester liefern, nach Angaben von O. Jacobsen ²⁾ sind sie indessen esterificirbar. Eine Wiederholung dieser Versuche hat mir vorläufig nur ergeben, dass die Säuren jedenfalls sehr schwer esterificirbar sind, doch gestattete mir bisher die ausserordentliche Schwierigkeit der Darstellung grösserer Mengen dieser Säuren noch nicht, die Frage endgültig zu entscheiden. Mit der Untersuchung dieser eigenthümlichen Erscheinungen, welche bisher nur bei methylhaltigen Säuren beobachtet sind, bin ich in Gemeinschaft mit Hrn. Stud. Erb beschäftigt ³⁾.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1255.

²⁾ Diese Berichte 22, 1221, 1223.

³⁾ Ich benutze diesen Anlass, um meine Uebereinstimmung mit C. A. Bischoff auszudrücken, welcher mehrfach betont hat, dass meine Beobachtungen über Ausbleiben bzw. Erschwerung der Esterbildung nur einen besonderen Fall einer allgemeinen Erscheinung bilden, die man als »sterische Hinderung chemischer Reactionen« bezeichnen kann. — Mit Bezug auf die, zwischen den Herren Brühl und Wegscheider stattfindende Prioritätsdebatte (diese Berichte 28, 1913 und 2536) bemerke ich, dass Conrad und Brückner schon vor 4 Jahren aus ihren in der aliphatischen Reihe angestellten Versuchen den Schluss zogen (Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 290): »dass die Geschwindigkeit der Verseifung ebenso wie die Bildung der Ester der ein- und mehrbasischen Säuren der Fettreihe mit