

Ich selbst habe mich mit der Einwirkung von Brom auf Phenole, abgesehen von der Untersuchung des Phloroglucins, bis jetzt nur wenig beschäftigt, absichtlich nicht, weil mir das Studium der Ketochloride noch keineswegs abgeschlossen erschien. Gerade die Beobachtung, dass auch die Amine in Ketochloride, namentlich in solche mit ganz gelöstem Benzolkern, übergeführt werden können, erweckte von Neuem Interesse für diese Verbindungen, und dass auf diesem Gebiet noch immer Beobachtungen gemacht werden können, welche nicht werthlos sind, legt wohl diese kleine Mittheilung dar.

608. Rud. Wegscheider: Ueber die Esterbildung aus Säure und Alkohol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. December.)

Aus meinen Untersuchungen der Esterificirung der Hemipinsäure hat sich ergeben, dass nur ein Theil der Esterificirungsmethoden in ihrem Verlaufe durch die Affinitätsconstanten der sauren Hydroxyle bestimmt wird; das trifft zu bei der Esterbildung aus Salzen und Halogenalkylen und wahrscheinlich auch bei der aus Säureanhydriden und Alkoholen. Der Verlauf einer zweiten Klasse von Esterificirungsmethoden hängt von der Beschaffenheit des Säuremoleküls in anderer Weise ab, als die Affinitätsconstanten der sauren Hydroxyle; hierher gehört die Esterificirung mittels Chlorwasserstoff. Ich habe nunmehr untersucht, zu welcher von beiden Klassen die Esterificirung mittels Schwefelsäure und Alkohol gehört, und theile das Resultat der bereits im Juli im Wesentlichen abgeschlossenen Versuche kurz mit, da mir ein Augenleiden die Benutzung der Arbeitsnotizen noch für einige Zeit unmöglich macht.

Lässt man Methylalkohol unter Zusatz von einem Achtel seines Volums concentrirter Schwefelsäure auf Hemipinsäure einwirken, so erhält man β -Hemipinmethylestersäure. Symmetrische Tribrombenzoesäure wird unter gleichen Umständen nicht esterificirt. Die Esterificirung mit Alkohol und Schwefelsäure verläuft daher genau so, wie die mit Chlorwasserstoff, und ich nehme daher auch bei ihr eine intermediäre Anlagerung an das Carbonyl des Carboxyls an. Ich habe bereits früher auseinandergesetzt, dass zu erwarten wäre, dass die Esterificirung mittels Schwefelsäure analog der aus Salzen mit Jodalkylen verlaufen würde, wenn die Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel wirken würde. Um zu prüfen, ob unter anderen Versuchsbedingungen ein derartiger Reactionsverlauf eintritt, habe ich die

Esterificirung auch mit einem Gemisch gleicher Volumtheile von Methylalkohol und Schwefelsäure vorgenommen. Hierbei liefert die Hemipinsäure fast ausschliesslich Neutralester; die β -symmetrische Tribrombenzoëssäure wird theilweise esterificirt. Es muss daher weiteren Versuchen vorbehalten bleiben zu entscheiden, ob bei Anwendung von viel Schwefelsäure dieselbe als anlagerndes oder als direct wasserentziehendes Mittel wirkt. Die Anwendung der Säure in statu nascendi hat auf den Charakter der Reaction keinen Einfluss.

Denn lässt man Methylalkohol und Schwefelsäure nur kurze Zeit auf saures hemipinsaures Kali einwirken, so tritt überhaupt keine merkliche Esterbildung ein.

Dass Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure nicht lediglich den Auetritt von Wasser aus Säure und Alkohol befördern, sondern den Charakter der Reaction verändern, geht am deutlichsten daraus hervor, dass Hemipinsäure mit Methylalkohol bei 100° C. nicht β - sondern α -Estersäure liefert. Ob aber bei dieser Reaction direct aus Säure und Alkohol Wasser abgespalten wird, lasse ich dahingestellt. Benzöissäure wird nämlich unter den gleichen Bedingungen nicht merklich esterificirt. Dass die Hemipinsäure durch Methylalkohol im Rohr viel leichter esterificirt wird, als Benzoëssäure, könnte durch die intermediäre Bildung von Hemipinsäureanhydrid erklärt werden; das Anhydrid giebt ja mit Alkoholen α -Estersäuren. In der That geht die Hemipinsäure bei 100° C. in geringem Maasse in Anhydrid über; denn bei fortgesetztem Trocknen bei dieser Temperatur erhält man keine völlige Gewichtsconstanz, sondern eine stetige geringe Abnahme.

In Anschluss an die zwischen V. Meyer, Brühl und mir stattgefundenen Erörterungen über den Zusammenhang zwischen Esterificirung und Verseifung möchte ich noch einen Punkt neuerdings hervorheben, der mir nicht genügend beachtet worden zu sein scheint. Wie ich gezeigt habe, ist das stärkere Carboxyl nicht immer das leichter verseifbare, da bei den Neutralestern der Hemipinsäure zuerst das schwächere Carboxyl verseift wird. Die letzte Prioritätserörterung Brühl's kann ich nicht als völlig zutreffend anerkennen, denn sie liefert kein richtiges Bild der Entwicklung der Frage. Ich erwähne nur, dass Brühl früher einen Zusammenhang zwischen der Affinitätsconstante der Carboxyle, der Esterificirbarkeit im Allgemeinen und der Verseifbarkeit aufgestellt hat, jetzt aber die Priorität für einen viel engeren Satz beansprucht. Da jedoch der Sachverhalt für den aufmerksamen Leser der betreffenden Abhandlungen leicht zu erkennen ist, glaube ich nicht näher darauf eingehen zu müssen.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.