

621. Victor Meyer: Notizen zur Geschichte der Esterbildung und Verseifung.

(Eingegangen am 24. December.)

I. Esterbildung der Benzoëssäure und Phenylelessigsäure.

Wie ich früher¹⁾ mitgetheilt habe, lässt sich die Mesitylessigsäure mit grösster Leichtigkeit durch Alkohol und Salzsäure esterificiren, während dies bekanntlich bei ihrer nächst niederen Homologen, der Mesitylameisensäure, nicht der Fall ist. Diese Thatsache wurde damals von mir vorausgesagt und ist eine natürliche Folge meiner sterischen Auffassung der Erscheinungen, welche dem Gesetze der Esterbildung zu Grunde liegen. Eine einfache Ueberlegung führt nun zu dem Ergebniss, dass auch bei den entsprechenden methylenfreien Säuren, der Benzoëssäure und Phenylelessigsäure, eine, in gewissem Sinne analoge Erscheinung zur Geltung kommen muss.

Vergleicht man nämlich die Formeln der Benzoëssäure mit denjenigen ihrer nicht esterificirbaren Homologen:



so ergibt sich, dass der Unterschied in ihrem Verhalten bei der Esterificirung kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller sein kann. Beide Säuren unterscheiden sich dadurch, dass im ersten Falle Wasserstoff — d. i. das leichteste aller bekannten Radicale — mit den beiden, dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, im andern Falle aber ein viel schwereres Radical R. — Schon früher habe ich gezeigt²⁾, dass die Radicale sich hier je nach ihrer Grösse verschieden verhalten, da solche von kleinem Molekulargewicht, wie CH₃ und OH, die Esterificirung nur sehr erschweren, d. h. sie in der Kälte fast gänzlich aufheben, in der Hitze aber in erheblichem Umfange eintreten lassen, während schwerere Radicale wie Cl, Br, NO₂, COOH auch in der Hitze eine, soweit merklich, vollständige Aufhebung bewirken³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1587.

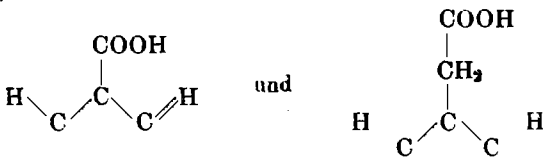
²⁾ Diese Berichte 28, 1260.

³⁾ Die früher von mir erörterte Frage, ob hierbei nur die Grösse der betreffenden Radicale oder auch andere Umstände, wie z. B. deren Negativität, eine Rolle spielen, habe ich, wie damals schon mitgetheilt, durch Untersuchung einer fluorhaltigen Säure zu prüfen gesucht. Fluor ist von kleinem Atomgewicht und doch stark negativ, eignet sich also besonders gut zur Prüfung.

Leider bietet die Darstellung einer Fluorbenzoëssäure

$$\begin{array}{ccc}
 & \text{COOH} & \\
 & | & \\
 \text{F} & - \text{C} & - \text{R} \\
 & / \quad \backslash & \\
 & \text{C} & \\
 & | & \\
 & \text{COOH} &
 \end{array}$$

Vergleicht man nun die Formeln der Benzoësäure und Phenylessigsäure:



und giebt man zu, dass auch der Wasserstoff einen, wenn auch in Folge seines kleinen Atomgewichts nur geringen, hemmenden Einfluss auf die Esterificirung ausüben muss, so erkennt man, dass die Phenylessigsäure bei Weitem leichter esterificirbar sein muss als die Benzoësäure. Denn bei jener ist das Carboxyl gänzlich ausserhalb der Sphäre der hindernd wirkenden Atome, während es bei der Benzoësäure innerhalb derselben sich befindet. Diese Verschiedenheit ist es ja, welche bei den beiden entsprechenden Mesitylderivaten das ganz verschiedene Verhalten bei der Esterbildung bewirkt.

Der Versuch hat diese Voraussage in überraschender Weise bestätigt. Es hat sich gezeigt, dass die Phenylessigsäure ganz unvergleichlich leichter esterificirbar ist als die Benzoësäure. Eingehendere Messungen findet man in der folgenden Abhandlung des Hrn. Schukoff, hier möge nur bemerkt werden, dass eine Lösung von Phenylessigsäure in Methylalkohol, welcher nur 3 pCt. Salzsäure enthält, schon nach 5 Minuten langem Stehen bei 0° C. ca. 50 pCt. Ester gebildet hat, während bei der Benzoësäure unter diesen Bedingungen kaum Spuren von Ester erzeugt werden.

Von besonderem stereochemischen Interesse erscheint die Thatsache, dass die beiden Methylenwasserstoffatome der Phenylessigsäure keine hemmende Wirkung verrathen, während eine solche sich bei den beiden Methinwasserstoffatomen der Benzoësäure zeigt. Diese Erkenntniss stimmt vollkommen mit der Thatsache überein, dass die Mesitylencarbonsäure schwer, die Isobuttersäure und Trimethylessigsäure dagegen leicht esterificirbar sind. Es wird hierdurch wahrscheinlich, dass die beiden *o*-Wasserstoffatome der Benzoësäure dem Carboxyl räumlich näher stehen, als die Methylwasserstoffatome der Essigsäure und der übrigen aliphatischen Säuren.

grosse Schwierigkeiten, welche indessen endlich von Hrn. stud. van Loon

durch Darstellung der Säure: $\text{F} \quad \text{COOH}$
 $\quad \quad |$
 $\quad \quad \text{C}$
 $\quad \diagdown \quad \diagup$
 $\quad \quad \text{C} \quad \text{NO}_2$ überwunden worden sind.

Eine schwere Erkrankung des Hrn. van Loon hat die Beendigung der im Gange befindlichen Untersuchung verzögert, doch hoffe ich, dass dieselbe in nicht all zu fernem Zeit zum Abschlusse gelangen wird. V. M.

II. Bildung der Ester und Verseifbarkeit von Nitrilen.

Es wird jetzt vielfach angenommen, dass die Schwierigkeit der Verseifbarkeit des Nitrils und diejenige der Esterbildung bei der zugehörigen Säure in gleichem Sinne fallen und steigen. In der That findet man ja häufig, dass Säuren, deren Nitrile sehr schwer verseifbar sind, durch Alkohol und Salzsäure nicht oder nur schwierig esterificirt werden. Dennoch stehen beide Erscheinungen nicht in einem so einfachen Verhältniss, wie sich mir neulich¹⁾ besonders deutlich bei der Untersuchung der Triphenylessigsäure und der Triphenylacrylsäure zeigte. Von diesen Säuren ist die erstere sehr schwer, die andere leichter esterificirbar. Dagegen ist das Nitril der ersteren mit Eisessig und Salzsäure zwar schwierig — aber doch genügend verseifbar, um darauf eine leidliche Darstellungsmethode der Säure begründen zu lassen, während das Nitril der zweiten durch Säure so wenig verseift wird, dass es nicht möglich ist, mehr als eben sichtbare Spuren auf solche Weise zu gewinnen.

III. »Schwierige« und »verzögerte« Esterbildung. Wochenlange Esterificirungen.

Von befreundeter Seite bin ich angefragt worden, warum ich in meinen Abhandlungen über Esterbildung meist von »schwererer und leichter Esterbildung« spreche, anstatt den bestimmteren Ausdruck der »Reactionsgeschwindigkeit« einzuführen und die Säuren als langsamer oder schneller esterificirbare zu unterscheiden. Ich bemerke hierzu, dass ich diesen correcteren, der Messung zugänglichen Begriff da, wo es irgend anging, angewandt habe, und auch so viel als möglich Geschwindigkeitsmessungen habe vornehmen lassen, dass aber die allgemeine Einführung dieses Begriffs aus folgendem Grunde zunächst nicht zweckmässig erschien:

Wie ich mehrfach hervorgehoben, zeigen die verschiedenen diorthosubstituirten Säuren in Hinsicht der Esterbildung ein verschiedenes Verhalten, insofern diejenigen mit kleinen Radicalen äusserst langsam —, diejenigen mit grossen dagegen anscheinend garnicht esterificirt werden. Ob im letzteren Falle das völlige Ausbleiben einer nachweisbaren Reaction auf absolute Reactionslosigkeit zurückzuführen ist oder darauf, dass die Reactionsgeschwindigkeit eine äusserst kleine ist, lässt sich experimentell nicht leicht entscheiden.

Mit Bezug auf die sehr schwer esterificirbaren, aber doch nicht völlig unangreifbaren Säuren (als deren Typus die Mesityl-Ameisensäure gelten mag) möchte ich hier noch Folgendes bemerken:

Bekanntlich geben diese Säuren in der Kälte bei 12 stündiger Behandlung keinen Ester, während sie in der Kochhitze nach einigen

¹⁾ Diese Berichte 28, 2783, 2785.

Stunden nicht unerhebliche Mengen davon erzeugen¹⁾. Um nun die angeregte Frage auch in der Kälte genauer zu prüfen, habe ich Hrn. H. Erb veranlasst, Mesityl-Ameisensäure bei 0° während einer Woche Tag und Nacht hindurch in holzgeistiger Lösung einem Salzsäure-Strom auszusetzen. Es ergab sich dabei, dass sie so 26 pCt. Ester erzeugte. Als der Versuch 2 Wochen lang Tag und Nacht — ebenfalls bei 0° — durchgeführt wurde, ergaben sich 46 pCt. Ester.

Die 1.3.5-Trinitrobenzoësäure, welche bisher weder in der Kälte, noch in der Kochhitze durch Alkohol und Salzsäure esterificirt werden konnte, wurde nun ebenfalls bei Zimmertemperatur eine Woche lang Tag und Nacht mit CH₃OH und HCl behandelt. Sie ergab hierbei keinen Ester, sondern nur 0.7 pCt. eines in Alkali unlöslichen, undefinirbaren (von dem gut krystallisirenden Ester ganz verschiedenen) Rückstandes. Als der Versuch doppelt so lange (14 Tage und Nächte) fortgesetzt wurde, ward dasselbe Resultat (0.8 pCt. Rückstand) erhalten. Bekanntlich geben — nach meinen früheren Beobachtungen — auch symm. Trichlor-, Tribrom- und *o-o*-Dibrombenzoësäure gar keine nachweisbaren Mengen von Ester, während ihre Isomeren in 12 Stunden 90 pCt. davon liefern²⁾.

Um die Frage endgültig zu entscheiden, habe ich jetzt ein grösseres Quantum der Säure (25 g) mit Alkohol und Salzsäure angesetzt und beabsichtige, dasselbe mehrere Wochen hindurch einem Salzsäurestrom auszusetzen. Hierbei könnten selbst Spuren von Ester, die sich etwa bilden, nicht wohl übersehen werden.

IV. Benzoësäure und ihre Ortho-, Meta- und Paraderivate.

Vor längerer Zeit³⁾ habe ich gezeigt, dass die orthosubstituirten Benzoësäuren bedeutend langsamer als ihre Isomeren esterificirt werden, wie sich dies nach meiner sterischen Hypothese mit Sicherheit voraussehen liess. In Fortsetzung dieser Versuche habe ich die Benzoësäure und deren sämmtliche isomeren monosubstituirten Derivate, welche die Gruppen CH₃, Cl, Br, J, NO₂

¹⁾ Meine früher gemachte Mittheilung, die Salicylsäure gebe mit CH₃OH und HCl in der Kälte ca. 50 pCt. Ester, ist, wie ich einer geschätzten brieflichen Mittheilung entnehme, dahin missverstanden worden, dass mit dem genannten Betrage die Grenze erreicht sei. Aus meinen Mittheilungen ergibt sich aber deutlich, dass ich nur die in 12 Stunden gebildete Estermenge bezeichnen wollte. Wird die Reaction länger fortgesetzt oder arbeitet man in der Hitze, so erhält man bei weitem grössere Mengen von Ester.

²⁾ Neuere Versuche von Hrn. Stud. Rupp haben ergeben, dass die vierfach gechlorten und gebromten Terephtalsäuren und Isophtalsäuren in ausgezeichneter Weise durch die Nichtesterificirbarkeit der vierfach substituirten Säuren gereinigt und isolirt werden können. Eine einzige Esterificirung genügt, um sie vollständig von den gleichzeitig entstehenden niedriger halogenirten Säuren zu trennen.

V. Meyer.

³⁾ Diese Berichte 28, 1265.

enthalten (im Ganzen also 16 Säuren), auf den Zusammenhang prüfen lassen, welcher zwischen Geschwindigkeit der Esterbildung und derjenigen der Verseifung der Ester besteht. Wie zu erwarten war, hat sich in allen Fällen gezeigt, dass die *o*-Säuren bei Weitem am langsamsten esterificiren und dass die gebildeten Ester auch am langsamsten verseift werden.

V. Höhere Alkohole.

Ich bemerke endlich, dass die Untersuchung über das Estergesetz nicht bloss auf den Methylalkohol beschränkt, sondern auch auf die höheren Alkohole, soweit sie leicht zugänglich sind, ausgedehnt worden ist. Es ergab sich dabei, dass auch bei Anwendung anderer Alkohole die diorthosubstituirten Benzoësäuren nicht oder äusserst schwierig esterificirbar sind.

Die sub IV und V angeführten Versuche sind von den Herren Gernsheimer und B. Hartmann ausgeführt und sollen später noch ergänzt und dann veröffentlicht werden.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

622. A. Shukoff: Ueber eine neue Erscheinung bei der Esterbildung durch Wirkung von Alkohol und Salzsäure auf aromatische Säuren.

(Eingegangen am 24. December.)

Bei den Esterificirungsversuchen mit Phenyllessigsäure, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Victor Meyer anstellte, bemerkte ich ausser der überraschenden Leichtigkeit der Esterificirung auch eine sehr interessante Wirkung auf die Geschwindigkeit der Esterificirung in der Concentration der Salzsäure in der methylalkoholischen Lösung; man ersieht aus den nachfolgenden, für Phenyllessigsäure und Benzoësäure zusammengestellten Versuchsergebnissen, dass eine gewisse Concentration der Salzsäure in einer bestimmten Zeit ein Maximum an Ester giebt, nimmt man stärkere oder schwächere alkoholische Salzsäurelösungen, so bekommt man weniger Ester. Somit ergibt sich, dass man in manchen Fällen garnicht das übliche Kochen oder stundenlange Salzsäureeinleiten braucht, vielmehr konnte man zuweilen bei mässig concentrirtem Salzsäure-Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden eine beträchtliche Esterausbeute erhalten.

Die Esterificirung wurde folgendermassen vorgenommen: 5 g der betreffenden Säure wurde in einer Präparatenflasche abgewogen, auf die betreffende Temperatur gebracht, mit 100 ccm der methylalkoholischen Salzsäurelösung übergossen und eine bestimmte Zeit in einem grossen Gefässe mit Kühlwasser stehen gelassen, dann