

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

in Wasser gegossen und auf übliche Weise weiter verarbeitet. Es wurden immer zwei Parallel-Versuche ausgeführt. Wegen der schweren Löslichkeit der Benzoëssäure in salzsäurehaltigem Alkohol, wurde diese Säure vorher in wenig Methylalkohol gelöst und dann in der vorher beschriebenen Weise mit der alkoholischen Salzsäure vermischt.

Die methylalkoholische Salzsäurelösung bereitete ich mir durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in reinen Methylalkohol bis zu einer bestimmten Gewichtszunahme. Diese Lösung wurde jeden Tag frisch bereitet, da ich bemerkte, dass sie durch längeres Stehen, besonders bei höheren Concentrationen, in Folge der Bildung von Chlormethyl verändert wird und anormale Esterificirungszahlen giebt.

Bei der Benzoëssäure wurden die Versuche so ausgeführt, dass man die Estermenge bestimmte, welche sich in einer Stunde bildet.

Bei der Phenylessigsäure kann in dieser Weise nicht gearbeitet werden, da sie sich viel zu rasch esterificirt.

Es wurde daher die Estermenge bestimmt, welche sich nach 5, 15 und 30 Minuten gebildet hatte.

Die folgende Tabelle enthält meine Ergebnisse:

Phenylessigsäure bei 0°				Benzoëssäure bei 22°	
HCl- Menge auf 100 g CH <sub>3</sub> .OH	5 Min. pCt. Ester	15 Min. pCt. Ester	30 Min. pCt. Ester	HCl- Menge auf 100 g CH <sub>3</sub> .OH	1 Stunde pCt. Ester
3	46—49	—	81	20	61
15	69—71	—	—	50	66
30	76—77	81	—	70	39.7
40	79	82	—		
50	71	—	—		
106	32.5	70—76	—		

Somit ergibt sich unzweideutig, dass bei der Phenylessigsäure ein Maximum der Wirkung bei einem Salzsäuregehalt von 40, bei der Benzoëssäure bei einem solchen von 50 Theilen liegt. Weitere Vergrößerung des Salzsäuregehaltes führt in beiden Fällen eine beträchtliche Verzögerung der Esterbildung herbei<sup>1)</sup>.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Eine Hypothese zur Erklärung des von Hrn. Shukoff beobachteten Maximums ist mir von Hrn. Professor Heinrich Goldschmidt freundlichst mitgeteilt worden. Derselbe fand, dass die Wirkung der Salzsäure bei der Esterificirung schon durch Verdünnung mit wenig Wasser sehr stark herabgemindert wird. Da nun concentrirte alkoholische Salzsäure leichter in Chloralkyl und Wasser umgewandelt wird, als verdünnte, so erscheint es möglich, dass die schwächere Wirkung der concentrirteren alkoholischen Salzsäure auf das gebildete Wasser zurückzuführen ist.

Victor Meyer.