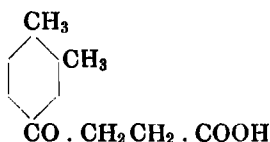
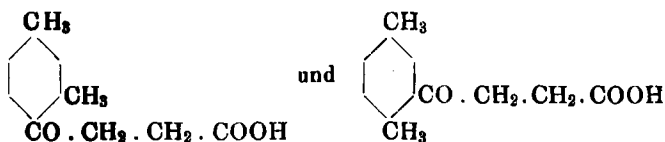


fallendsten zeigt sich diese Erscheinung bei den drei Dimethylbenzoylpropionsäuren. So spaltet die vom *o*-Xylol sich ableitende Säure, welcher die folgende Constitution zukommt,



sich nur in ganz geringem Maasse, während die vom *m*- und *p*-Xylol derivirenden Säuren von der folgenden Constitution:



beinahe die berechnete Menge Xylol ergaben.

In allen Fällen zeigt sich, dass die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ viel fester an den Benzolkern gebunden ist, wenn keine Alkylgruppe neben ihr steht.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

627. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Esterificirung durch alkoholische Salzsäure.

(Eingegangen am 24. December.)

Zwei Gründe haben mich veranlasst, über die Esterificirung von Säuren mittels alkoholischer Salzsäure einige Versuche anzustellen. Einmal liess es eine Untersuchung über den zeitlichen Verlauf der Umwandlung von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper, die Hr. R. U. Reinders auf meine Veranlassung gegenwärtig ausführt, wünschenswerth erscheinen, die katalytische Wirkung der alkoholischen Salzsäure auch an einem anderen Beispiel zu studiren. Dann aber drängte es mich auch, angesichts der merkwürdigen Entdeckung von V. Meyer und Sudborough, dass *o-o*-substituirt aromatische Säuren sich alkoholischer Salzsäure gegenüber intact oder doch nur schwer angreifbar erweisen, mir durch Versuche eine Vorstellung von der Wirkung der alkoholischen Salzsäure zu bilden.

Ich habe oben von einer katalytischen Wirkung der Salzsäure gesprochen. Im Grossen und Ganzen spielt auch thatsächlich die Salzsäure bei der Esterificirung nur die Rolle eines Katalysators; sie beschleunigt nur die Reaction. Wenn wir unter den Verhältnissen,

die bei der Darstellung eines Esters zur Anwendung kommen, eine Säure, z. B. Essigsäure mit überschüssigem Aethylalkohol zusammenbringen, so wird, auch ohne Anwendung von Salzsäure, die Essigsäure fast vollständig in den Aethylester verwandelt. Durch die Untersuchungen von Berthelot und Péan de St. Gilles weiss man, dass bei der Reaction gleicher Moleküle Essigsäure und Alkohol $\frac{2}{3}$ der Säure in Ester übergeführt werden; lässt man aber die Menge des Alkohols anwachsen, so wird immer mehr von der Säure esterificirt. Sind z. B. Säure und Alkohol im molekularen Verhältnis 1 : 10 vorhanden, so lassen sich bei genügend langer Dauer der Einwirkung 97.4 pCt. der Säure esterificiren, bei Anwendung von 80 Mol. Alkohol 99.7 pCt.¹⁾ Die Reaction ist also unter derartigen Umständen praktisch als eine vollständig verlaufende anzusehen. Und was hier von der Essigsäure gesagt ist, gilt mit geringen Modificationen für die meisten anderen organischen Säuren. Setzt man zu der Mischung von Säure und Alkohol Chlorwasserstoff zu, so geschieht im Wesentlichen auch nichts anderes, als dass die ganze Säuremenge in Ester übergeführt wird. Der Unterschied liegt nur darin, dass im ersteren Fall, beim Arbeiten ohne Salzsäure, die Reaction eine sehr lange Zeit bis zu ihrer Vollendung beansprucht, namentlich wenn man bei niedrigen Temperaturen arbeitet, während sie bei Anwesenheit von Salzsäure viel rascher verläuft. Die alkoholische Salzsäure scheint also hier ebenso zu wirken, wie die wässrige bei vielen anderen Reactionen, so z. B. bei der Zuckerinversion, der Verseifung von Säureestern, der Umlagerung stereoisomerer Modificationen etc.²⁾

Meine Versuche umfassen den Einfluss der Salzsäureconcentration auf die Esterificirungsgeschwindigkeit der Benzoëssäure in äthylalkoholischer Lösung, den Einfluss von Wasserzusatz auf die Geschwindigkeit, die Beeinflussung der Geschwindigkeit bei Ersatz der Salzsäure durch andere Säuren, sowie die Esterificirungsgeschwindigkeiten einer Reihe substituirtter Benzoëssäuren.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Die titrirten Lösungen der organischen und der Salzsäure in absolutem Alkohol wurden mittels Pipetten in einem Maasskolben von 50 ccm zusammengebracht, dann wurde rasch mit reinem Alkohol zur Marke aufgefüllt und die Flüssigkeit in einen durch Ausblasen mit Wasserdampf gereinigten kleinen Kolben übergefüllt. Dieser wurde sofort, durch einen Korkpfropfen verschlossen, in einen Ostwald'schen Wasserbadthermostaten, der auf 25° (der Temperatur, bei der alle meine Versuche ausgeführt sind) erwärmt war, gehängt. Das Mischen und Uebergiessen nahm kaum 2—3 Minuten in Anspruch. Nach Ablauf der

¹⁾ Vergl. van't Hoff, diese Berichte 10, 669.

²⁾ Auf die Frage, inwiefern der Salzsäurezusatz die Grenze der Esterbildung beeinflusst, gehe ich hier noch nicht ein.

bestimmten Zeit wurden 5 oder 10 ccm aus dem Kolben herauspipettirt und in ein mit Wasser beschicktes Gefäss gebracht. Die Bestimmung des Säuregehaltes geschah durch Titration mit $\frac{1}{10}$ norm. Barytlösung. Als Indicator diente Phenolphthaleïn.

Die Reaction zwischen Säure und Alkohol ist eine bimolekulare. Da aber der Alkohol stets in grossem Ueberschuss angewandt wurde, so kann man die Menge desselben als constant setzen und kommt so auf die Formel der monomolekularen Reaction

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

Hierin bedeutet k die Geschwindigkeitsconstante, t die Zeit (in Stunden), a die Concentration der Benzoëssäure, x die in Ester verwandelte Menge. Für a und $a-x$ können bei der Berechnung die Anzahl Cubikcentimeter Barytlösung eingesetzt werden, welche zur Sättigung der anfangs und der nach der Zeit t vorhandenen Benzoëssäure resp. einer anderen Säure erforderlich waren.

Da es sich, wie ich vorgreifend bemerke, zeigte, dass die Geschwindigkeitsconstante proportional der Salzsäuremenge war, so wurde

$$k = K \cdot c$$

gesetzt. K ist die Geschwindigkeitsconstante, die bei Anwendung einer Normalsalzsäure (36.5 g HCl in 1000 ccm Alkohol) erzielt wird, c die Concentration, die bei dem betreffenden Versuch thatsächlich angewandt wurde. Auf diese Weise konnten Versuche, die mit Salzsäurelösungen verschiedener Stärke ausgeführt waren, mit einander verglichen werden.

Von den Versuchen, die Esterificirungsgeschwindigkeit der Benzoëssäure mit äthylalkoholischer Salzsäure verschiedener Concentration zu bestimmen, seien nur die zwei mit den Lösungen stärkster und schwächster Concentration angeführt.

Esterificirung von Benzoëssäure durch absoluten Alkohol und Salzsäure.

I. Versuch.

0.3777 Mol. Salzsäure im Liter = c .

0.2084 Mol. Benzoëssäure im Liter.

10 ccm brauchen zur Neutralisirung der Benzoëssäure 20.14 ccm $\frac{1}{10}$ norm.

Baryt = a .

t in Stunden	$a-x$	$K \cdot c$	K
18.5	9.71	0.0171	0.0453
41.75	4.41	0.0158	0.0418
65	2.00	0.0156	0.0413
119	0.24	0.0161	0.0427

$$K = 0.0428.$$

Esterificirung von Benzoësäure durch absoluten Alkohol und Salzsäure.

II. Versuch.

0.0841 Mol. Salzsäure im Liter = c.

0.1998 Mol. Benzoësäure im Liter.

5 ccm brauchen zur Neutralisirung der Benzoësäure 9.99 ccm $\frac{1}{10}$ norm-
Barytlösung = a.

t in Stunden	a - x	K · c	K
17.6	8.65	0.00356	0.0422
42.7	7.01	0.00360	0.0428
66	6.03	0.00332	0.0395

$$K = 0.0415.$$

Die Esterificirungsgeschwindigkeit ist demnach wenigstens bei verdünnten alkoholischen Salzsäurelösungen der Concentration der Salzsäure proportional, wie auch bei den durch wässrige Salzsäure beschleunigten Processen, z. B. bei der Zuckerinversion, die Geschwindigkeit der Salzsäuremenge proportional ist.

Esterificirung von Benzoësäure durch Alkohol von 89.7 Gew.-Proc. und Salzsäure.

0.3922 Mol. Salzsäure im Liter = c.

0.203 Mol. Benzoësäure im Liter.

5 ccm Lösung brauchen zur Neutralisirung der Benzoësäure 10.15 ccm
 $\frac{1}{10}$ norm. Barytlösung = a.

t in Stunden	a - x	K · c	K
41.25	9.50	0.000697	0.00178
65.6	9.12	0.000708	0.00181
114.6	8.70	0.000584	0.00149
210	7.53	0.000618	0.00157
282.6	6.67	0.000645	0.00164
331.2	6.20	0.000646	0.00165

$$K = 0.00166.$$

Durch den Wasserzusatz ist also die Geschwindigkeitsconstante auf ungefähr den fünfundzwanzigsten Theil herabgesetzt. Eine ähnliche verzögernde Wirkung des Wassers hat kürzlich Ley¹⁾ beobachtet, als er die Umlagerung von Synaldoximacetaten in die isomeren Antialdoximacetate studirte. Ich kann mich indessen der selbst gegebenen Erklärung dieser Erscheinung, dass die stärkere

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 391.

Dissociation der Salzsäure in der wasserhaltigen Lösung die Verzögerung bewirke, nicht anschliessen. Wenn man die von Kablukoff¹⁾ gegebenen Zahlen für die Leitfähigkeit von Lösungen von Chlorwasserstoff in reinem und in wasserhaltigem Alkohol vergleicht, so findet man, dass Zusatz einiger Procente Wasser die Leitfähigkeit nicht in so hohem Maasse vergrössert, dass man die starke Herabminderung der Reactionsgeschwindigkeit auf den Rückgang des nicht dissociirten Antheils zurückführen könnte. Vielmehr wird man wohl die Aenderung der Geschwindigkeit durch die Aenderung des Mediums, in dem sie verläuft, verdünnter Alkohol an Stelle von absolutem, zu erklären haben. Wie sehr die Geschwindigkeit der Reaction von der Natur des Mediums beeinflusst wird, ist ja durch viele Beispiele nachgewiesen²⁾.

Die Beschleunigung der Esterbildung kann statt durch Chlorwasserstoff auch durch andere Säuren bewirkt werden. Bis jetzt habe ich in dieser Hinsicht die Bromwasserstoffsäure und die Pikrinsäure untersucht.

Esterificirung der Benzoësäure durch absoluten Alkohol und Bromwasserstoff.

0.1004 Mol. Bromwasserstoff im Liter = c.

0.1998 Mol. Benzoësäure im Liter.

5 ccm der Lösung brauchen zur Sättigung der Benzoësäure 9.99 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Barytlösung = a.

t in Stunden	a - x	K · c	K
19.4	8.00	0.00497	0.0486
43.7	6.36	0.00449	0.0440
67	5.17	0.00429	0.0420

$$K = 0.0446.$$

Esterificirung von Benzoësäure durch absoluten Alkohol und Pikrinsäure.

0.1296 Mol. Pikrinsäure im Liter = c.

0.1995 Mol. Benzoësäure im Liter.

5 ccm der Lösung brauchen zur Sättigung der Benzoësäure 9.98 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Barytlösung = a.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 429.

²⁾ Auf den Einfluss des Wassers ist es auch offenbar zurückzuführen, dass beim Arbeiten mit absolutem Alkohol die Werthe von K namentlich im Anfang etwas sinken. Das bei der Esterbildung entstehende Wasser verdünnt den Alkohol und verzögert die Reaction.

t in Stunden	a - x	K · c	K
22.4	9.77	0.000412	0.00318
75.7	9.31	0.000396	0.00306
120.0	8.85	0.000362	0.00279
242.6	8.29	0.000332	0.00256
359.0	7.46	0.000352	0.00272
432.0	7.07	0.000347	0.00268

$$K = 0.00283.$$

Bei Anwesenheit von Bromwasserstoff als Katalysator geht also die Veresterung mit ungefähr derselben Geschwindigkeit vor sich, als mit Chlorwasserstoff. Pikrinsäure hingegen wirkt viel schwächer; die Geschwindigkeitsconstante beträgt nur den fünfzehnten Theil der mit Salzsäure erzielten. Nun ist es zwar bekannt, dass Pikrinsäure in wässriger Lösung fast ebenso stark dissociirt ist als Salzsäure, in alkoholischer Lösung aber scheint die Dissociation im Verhältnis zu der der Salzsäure sehr stark zurückgedrängt zu sein, wie aus den Versuchen von Schall¹⁾ über die Leitfähigkeit alkoholischer Pikrinsäurelösungen hervorgeht. Ich glaube, dass das von mir gefundene Resultat dafür spricht, dass die beschleunigende Wirkung der alkoholischen Säurelösungen auf der Anwesenheit von Wasserstoffionen beruht, gerade so, wie bei der katalytischen Wirkung wässriger Säurelösungen. Keinesfalls kann es, wenigstens in dem speciellen Fall der Esterificirung, der nicht dissociirte Antheil der Säure sein, der die Beschleunigung bewirkt.

Es wird vielleicht möglich sein, aus den unter Zusatz verschiedener Säuren beobachteten Veresterungsgeschwindigkeiten einen Schluss auf ihre Dissociationsverhältnisse in alkoholischer Lösung zu ziehen, besonders wenn man statt Benzoëssäure eine andere Säure, die eine grössere Esterificirungsconstante besitzt, anwendet. Freilich wird, namentlich wenn es sich um schwache Säuren handelt, die Beeinflussung der Dissociation der als Katalysator wirkenden durch die zu veresternde Säure berücksichtigt werden müssen.

Im Folgenden gebe ich die Resultate, die ich bei der Untersuchung der Esterificirungsgeschwindigkeit der substituirtten Benzoëssäuren erhalten habe. Alle Versuche beziehen sich auf Lösungen in absolutem Aethylalkohol mit Salzsäure als Katalysator. Ich verzichte darauf, die einzelnen Bestimmungen anzuführen und gebe nur die Werte von K, der Geschwindigkeitsconstante bei Anwendung einer Normallösung von Salzsäure. Die K-Werthe sind der Durchschnitt aus 4 bis 5 Bestimmungen, bis auf die Werthe von *p*-Brombenzoëssäure und Phenylelessigsäure, bei denen nur 2 Bestimmungen gemacht

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 701.

sind. Vielleicht werden einige der Zahlen noch etwas modificirt werden müssen, an der Grössenfolge wird aber wohl mit einer Ausnahme nichts mehr zu ändern sein¹⁾.

Säure	K
Benzoëssäure	0.0128
<i>o</i> -Toluylsäure	0.0111
<i>m</i> -Toluylsäure	0.0470
<i>p</i> -Toluylsäure	0.0241
Phenyllessigsäure	3.33
<i>o</i> -Brombenzoëssäure	0.0203
<i>m</i> -Brombenzoëssäure	0.0553
<i>p</i> -Brombenzoëssäure	0.0450?
<i>o</i> -Nitrobenzoëssäure	0.0028
<i>m</i> -Nitrobenzoëssäure	0.0296
<i>p</i> -Nitrobenzoëssäure	0.0261
Salicylsäure	0.0021

In dieser Tabelle fällt zunächst die enorm grosse Esterificirungsgeschwindigkeit der Phenyllessigsäure auf, durch welche sie sich nicht allein von ihren Isomeren, den drei Toluylsäuren, sondern von allen anderen Säuren der Benzoëssäurereihe unterscheidet, wie ja auch Menschutkin bei seinen Bestimmungen der Esterificationsgeschwindigkeit Aehnliches beobachtet hat. Ferner zeigt die Vergleichung der drei isomeren Reihen der Methyl-, Brom- und nitrosubstituirtten Benzoëssäuren, dass stets die Orthoverbindung die kleinste Esterificirungsgeschwindigkeit besitzt. Insofern stimmen meine Ergebnisse mit den von V. Meyer erhaltenen überein. Die Orthoverbindungen werden alle beträchtlich langsamer in den Ester verwandelt als die Muttersubstanz, die Benzoëssäure, was auch aus der Untersuchung der Salicylsäure hervorgeht. Die Substitution an der Metastelle erhöht mitunter, wie dies bei der *m*-Brombenzoëssäure und — in geringem Maasse

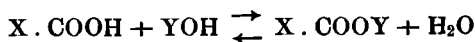
¹⁾ Ueber die Esterificirungsgeschwindigkeit der 3 Toluylsäuren, der *o*- und *m*-Brombenzoëssäure und der *o*- und *m*-Nitrobenzoëssäuren hat schon V. Meyer (diese Berichte 28, 1264) Versuche angestellt. Doch hat er zu wenig berücksichtigt, dass die Geschwindigkeit von der Menge der Salzsäure abhängt. Wenn man, wie es V. Meyer thut, während des Versuchs durch die mit Salzsäure noch nicht gesättigte Lösung Salzsäure durchleitet, so wird sich die Geschwindigkeit der Esterbildung so lange ändern, bis der Alkohol gesättigt ist. Je nachdem, ob die Sättigung früher oder später erreicht ist, wird die Menge des in einer bestimmten Zeit entstandenen Esters grösser oder kleiner sein. Wie leicht bei derartigen Versuchen Irrthümer unterlaufen können, zeigt namentlich das Beispiel der *m*-Brombenzoëssäure und der *m*-Nitrobenzoëssäure. Nach V. Meyer werden von diesen Säuren in gleichen Zeiten gleich viel Procente esterificirt. Nach meinen Versuchen hingegen besetzt erstere Säure eine beinahe doppelt so grosse Geschwindigkeitsconstante, als die letztere.

— bei der *m*-Toluylsäure der Fall ist; beim Eintritt der Nitrogruppe in die Metastelle tritt eine Erniedrigung ein. Die Paraverbindungen zeigen eine kleinere Reactionsgeschwindigkeit als die Metaverbindungen, wobei freilich zu bemerken ist, dass der für *p*-Brombenzoësäure angegebene Werth nicht sicher ist, da die Untersuchung dieser Säure ihrer Schwerlöslichkeit wegen Schwierigkeiten bot.

Was nun die Entdeckung von V. Meyer und Sudborough anbelangt, dass diorthosubstituirte Benzoësäuren nicht oder nur langsam durch Methylalkohol und Salzsäure in die Ester verwandelt werden, so stehen meine Beobachtungen damit im besten Einklang. Wenn schon die Substitution an einer Orthostelle die Geschwindigkeit herabsetzt, so ist anzunehmen, dass bei Eintritt eines Radicals in die zweite Orthostelle eine weitere Verlangsamung erfolgt. Dass die symmetrische Trinitrobenzoësäure bisher der Ueberführung in einen Ester nach der Salzsäuremethode widerstanden hat, wird erklärlich, da die Nitrogruppe an und für sich, mag sie in welcher Stellung immer in die Benzoësäure eintreten, eine Herabminderung der Veresterungsgeschwindigkeit bewirkt und in der Orthostellung ganz besonders stark, wie aus der Tabelle ersichtlich.

Dass es sich bei derartigen Säuren nur um eine Verlangsamung der Esterbildung und nicht um eine völlige Verhinderung derselben handelt, scheint mir ganz unzweifelhaft. Bei der Mesitylencarbonsäure hat es sich ja gezeigt, dass sie zwar bei kurzer Einwirkung von salzsäurehaltigem Methylalkohol in der Kälte keinen Ester liefert, wohl aber beim Kochen. Bei höherer Temperatur ist die Reactionsgeschwindigkeit eben beträchtlich grösser, und es wird eine fassbare Menge des Reactionsproductes in einer Zeit gebildet, in welcher bei niedriger Temperatur kaum Spuren davon entstehen. Uebrigens scheint auch die symm. Trinitrobenzoësäure nicht vollständig unesterificirbar zu sein. Ich habe mit dieser Säure, die ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Lepsius und der Chem. Fabrik Griesheim verdanke, einige Versuche angestellt. Wenn es mir auch bis jetzt nicht gelungen ist, die Veresterungsgeschwindigkeit zu messen, so haben sich doch Anhaltspunkte ergeben, die diese Säure als nicht ganz unangreifbar erscheinen lassen. Ich verzichte übrigens, um nicht in das Arbeitsgebiet des Hrn. V. Meyer überzugreifen, auf die Fortführung dieser Versuche.

Bevor ich die oben mitgetheilte Untersuchung über die Esterificirungsgeschwindigkeiten ausgeführt hatte, glaubte ich, dass die Unfähigkeit der diorthosubstituirten Säuren, mit Alkoholen und Salzsäure zu reagiren, einen anderen Grund habe. Der Vorgang der Esterificirung



ist ein reversibler. Nun wird, wie schon lange bekannt ist, die Verseifung von Estern durch Wasser beschleunigt, wenn Säuren, namentlich starke Säuren, zugesetzt werden, und durch die Untersuchungen von Hemptinne¹⁾ und Löwenherz²⁾ weiss man, dass diese Beschleunigung je nach der Natur der Säure, von der der Ester derivirt, eine sehr verschiedene ist. Es schien mir nun nicht unmöglich, dass vielleicht gerade die Ester der diorthosubstituirten Benzoësäuren durch Wasser bei Anwesenheit von Salzsäure sehr schnell verseift wurden. Wäre die Geschwindigkeit dieser Reaction sehr gross gegen die Esterificirungsgeschwindigkeit, so musste ein Gleichgewicht erreicht werden, bei dem sehr viel freie Säure und sehr wenig Ester vorhanden wäre. Um dies zu prüfen, stellte ich zunächst aus dem Silbersalz der *s*-Trinitrobenzoësäure den Aethylester derselben dar³⁾.

Eine Lösung des Esters in Alkohol wurde mit alkoholischer Salzsäure und etwas Wasser versetzt und vier Wochen lang im Thermostaten auf 25° erwärmt. Nach dieser Zeit wurde der Alkohol verdunstet. Es hinterblieben Krystalle, die alle Eigenschaften des Trinitrobenzoësäureäthylesters zeigten. Eine merkliche Verseifung war demnach nicht eingetreten. Folglich ist die oben dargelegte Hypothese zur Erklärung der schwierigen Esterificirbarkeit unrichtig. Letztere ist vielmehr nur auf die Kleinheit der Geschwindigkeitsmomente zurückzuführen.

Fasst man die Resultate meiner Untersuchung zusammen, so er giebt sich Folgendes:

Die Esterificirungsgeschwindigkeit ist bei Anwendung verdünnter Salzsäurelösungen proportional der Concentration der Salzsäure.

Wasserzusatz verlangsamt die Esterification in hohem Maasse.

Bromwasserstoff beschleunigt die Esterbildung ungefähr ebenso stark, als Chlorwasserstoff.

Pikrinsäure wirkt viel schwächer, als die Halogenwasserstoffsäuren.

Die substituirten Benzoësäuren werden durch alkoholische Salzsäure verschieden schnell verestert.

Die Orthosubstitutionsproducte besitzen stets eine kleine Esterificirungsgeschwindigkeit.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, 561.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, 389.

³⁾ Da dieser Ester nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Geheimrath V. Meyer bereits von Hrn. Benfey im Heidelberger Universitätslaboratorium dargestellt und untersucht worden ist, verzichte ich auf eine Beschreibung desselben und die Mittheilung der von Hrn. C. van Eyk erhaltenen Analysenresultate.

Die Phenyllessigsäure besitzt gegenüber Benzoëssäure und ihren Substitutionsproducten eine äusserst grosse Esterificirungsgeschwindigkeit.

Was die letzteren drei Punkte anbelangt, so scheint es mir zur Zeit unmöglich, den Zusammenhang zwischen Constitution und Reactionsgeschwindigkeit in befriedigender Weise zu erklären, wie dies eben bei den meisten Problemen der chemischen Kinetik der Fall ist.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

628. C. Paal und F. Ganser: Ueber die Einwirkung von Phenyl-*c*-cyanat auf organische Aminosäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. December.)

Die freien Aminosäuren reagiren mit Phenylcyanat nur ausnahmsweise glatt unter Bildung der entsprechenden Ureidosäuren. Eine Erklärung findet dieses Verhalten in der Annahme, dass die meisten Aminosäuren innere Salze darstellen, in denen die Reactionsfähigkeit des sauren und basischen Restes durch gegenseitige Bindung gehemmt ist. Diese innere Salzbildung der Aminosäuren wird aufgehoben sowohl durch Esterification, wie auch beim Uebergang in Metallsalze. Dem entsprechend vollzieht sich, wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat ¹⁾, die Reaction zwischen den Alkalisalzen einiger Aminosäuren und Phenylcyanat sehr leicht und glatt nach der Gleichung:



In der erwähnten Mittheilung des Einen von uns wurde das Verhalten des Phenylcyanats gegen primäre Aminosäuren und zwar gegen Glycocoll, Alanin und *o*- und *p*-Aminobenzoëssäure beschrieben. Um die Allgemeinheit der Reaction durch weiteres Versuchsmaterial mit Sicherheit festzustellen, haben wir die drei isomeren Aminozimtsäuren, die Sulfanilsäure als Repräsentant der Aminosulfonsäuren und eine secundäre Aminosäure — das Sarcosin — in den Kreis

¹⁾ Diese Berichte 27, 974. Bei Abfassung der Mittheilung hatte ich zu meinem Bedauern eine Abhandlung von W. Marckwald, diese Berichte 24, 3278, übersehen, welcher schon 2 Jahre früher gefunden, dass Senföle nur dann mit den aliphatischen Aminosäuren in Reaction treten, wenn diese in Form ihrer Alkalisalze in Anwendung kommen. Dieses negative Verhalten erklärte Marckwald durch Annahme einer in den freien Säuren vorhandenen inneren Salzbildung im Sinne der Formel: $\text{R} \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}.$