

Frage (ob dasselbe bei niedriger Temperatur gänzlich reactionslos sei oder nur enorm langsam reagire) neulich<sup>1)</sup> experimentell behandelt. Das ist bei einem so einfachen unorganischen Gemenge möglich, da hier Nebenreactionen, welche Verharzung herbeiführen, ausgeschlossen sind. Bei den aromatischen Säuren verhindert das Eintreten der letzteren Erscheinung, die Versuche Monate oder Jahre hindurch fortzusetzen, und macht daher eine im strengsten Sinne endgiltige Beantwortung der Frage schwieriger, als bei unorganischen Körpern.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 143. J. van Loon und Victor Meyer: Das Fluor und die Esterregel.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Schon wiederholt habe ich<sup>2)</sup> auf die fundamentale Bedeutung hingewiesen, welche einer Untersuchung des Fluors in Bezug auf die Theorie des Estergesetzes zukommt. Meine früheren Arbeiten hatten ergeben, dass bei *o-o*-substituirtten Benzoëssäuren die Gruppen CH<sub>3</sub> und OH die Esterbildung nur sehr stark verzögern, die Radicale Cl, Br, J<sup>3)</sup> und NO<sub>2</sub><sup>4)</sup> dieselben aber, soweit nachweisbar, gänzlich aufheben. Es war nun zu prüfen, ob dieser wesentliche Unter-

<sup>1)</sup> V. Meyer und W. Raum, diese Berichte 28, 1895.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1261 und 3197.

<sup>3)</sup> Bisher war diese Gesetzmässigkeit nur für Cl, Br und NO<sub>2</sub> von mir nachgewiesen worden. Dass sie auch für das Jod gelte, war nicht zweifelhaft, auf meinen Wunsch ist dies inzwischen von Hrn. Rupp noch direct nachgewiesen worden, indem er zeigte, dass die neuerdings von ihm dargestellte Tetrajodterephthalsäure durch Alkohol und Salzsäure weder in der Kälte noch in der Hitze esterificirt wird. Ueber die von ihm dargestellten Tetrachlor-, Tetrabrom- und Tetrajod-Ortho-, Tere- und Isophthalsäuren wird derselbe demnächst berichten, ebenso über das bei dieser Gelegenheit von ihm entdeckte Hexajodbenzol, welches gelbe Nadeln bildet, die bei circa 350° C unter geringer Zersetzung schmelzen. Von den früher von anderen Forschern vermuthungsweise als Hexajodbenzol angesprochenen Körper ist die Substanz in jeder Hinsicht verschieden.

<sup>4)</sup> Leider kann die Carboxylgruppe, welche, nach ihrem hohen Molekulargewichte (45) sich dem Cl, Br, J und NO<sub>2</sub> anschliessen sollte, nicht zum Vergleich herangezogen werden. Denn die hier in Betracht kommenden Säuren, welche wenigstens 2 Carboxylgruppen neben einander enthalten müssen, sind substituirte »Phtalsäuren« und gehen als solche leicht in Anhydride über, welche letztere nach den Untersuchungen von Graebe und Leonhardt

schied — wie nach meiner stereochemischen Hypothese anzunehmen ist — auf der Kleinheit der ersteren Radicale beruhe. In der That ist das Molekulargewicht von:

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3 = 15, \quad \text{OH} = 17 \\ \text{also bedeutend kleiner als} \\ \text{Cl} = 35.5, \quad \text{Br} = 80, \\ \text{J} = 127, \quad \text{NO}_2 = 46. \end{array}$$

Es besteht aber noch ein weiterer Unterschied zwischen beiden Gruppen von Radicalen, insofern die ersteren indifferent, die zweiten dagegen stark negativ sind. Um nun zu prüfen, ob die Verschiedenheit auf der Grösse der Radicale oder aber der Negativität der einen Gruppen derselben beruhe, erscheint als ausgezeichnetes Beispiel eines Substituenten das Fluor. Denn dies Element ist von kleinem Atomgewicht (19), zugleich aber sehr stark negativ und sollte sich daher, wenn die Negativität die Ursache der Erscheinung wäre, den Halogenen anschliessen. Im entgegengesetzten Falle musste es, wie ich es s. Z. vorausgesehen hatte<sup>1)</sup>, sich von diesen trennen und in gleicher Weise wie die von ihm chemisch ganz verschiedenen Radicale  $\text{CH}_3$  und  $\text{OH}$  wirken.

Der Versuch hat diese Voraussage in überraschender Weise bestätigt. Die Gewinnung des zur Untersuchung erforderlichen Materials war aber mit grossen Schwierigkeiten verbunden, welche ich bei Inangriffnahme derselben nicht entfernt vorausgesehen

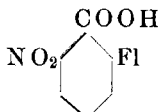
(Ann. Chem. 290, 217) über die Hemimellithsäure ein besonderes, übrigens mit der Theorie übereinstimmendes Verhalten bei der Esterification zeigen. Dies ist auch wohl die Ursache des ganz abweichenden und allein stehenden Verhaltens, welches bekanntlich die gechlorten Phtalsäuren bei der Esterbildung zeigen. Wahrscheinlich gehen sie bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure zuerst in Anhydride über, welche sich dann entsprechend den Ermittlungen Graebe's verhalten. Hiermit stimmt die Thatsache überein, dass die 4fach gechlorten, gebromten und geiodeten Iso- und Terephtalsäuren, welche Hr. Rupp im hiesigen Laboratorium dargestellt hat, sämmtlich, entsprechend dem Estergesetz, durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificirbar sind, während die Tetrachlor-, Tetrabrom- und Tetraiodo-phtalsäuren — wohl in Folge ihrer besonders leicht eintretenden Anhydridbildung — Ester geben.

Dass übrigens bei der Mellithsäure und den analogen Benzol-Polycarbonsäuren das Estergesetz in der Kälte (also unter Bedingungen, unter welchen bei diesen keine Anhydridbildung stattfindet) vollkommene Bestätigung findet, habe ich früher durch Untersuchung der Mellithsäure, Pyromellithsäure, Prehnithsäure und Trimesinsäure gezeigt, während Graebe und Leonhardt (l. c.) die Gültigkeit des Gesetzes bei der Hemimellithsäure nachgewiesen haben.

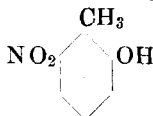
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1261.

hatte. Bei dieser Arbeit hatte ich mich der ausgezeichneten Mitarbeit des Hrn. J. van Loon zu erfreuen, welcher über die Einzelheiten der Arbeit in seiner Dissertation eingehend berichten wird.

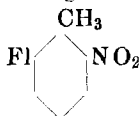
Zur Untersuchung diente die *o-o*-Fluornitrobenzoësäure



Zur Gewinnung derselben gingen wir auch diesmal von dem *o-o*-Dinitrotoluol aus, welches zunächst mit Schwefelammonium zum Nitrotoluidin reducirt wurde. Letzteres verwandelten wir — analog Wallach's Synthese aromatischer Fluorverbindung — in das Diazopiperidid und dieses zersetzten wir mit Fluorwasserstoff. Wandte man hierbei wässrige rauchende Säure an, so wirkte im Wesentlichen nur das Wasser und man erhielt vorwiegend das Phenol

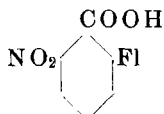


Beim Arbeiten mit gasförmiger Fluorwasserstoffsäure in einem Bleiapparate gelang die Gewinnung des Körpers



wenn auch schwierig, am besten und raschesten aber durch Erhitzen des Piperidides mit trockenem Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Die Ausbeute ist bis zum Piperidid eine gute, aber die Umwandlung in Fluornitrotoluol liefert selbst im günstigsten Falle nur geringe Ausbeute.

Das erhaltene Fluornitrotoluol bildet ein nach Nitrobenzol riechendes Oel vom Sdp. 218°. Es wurde durch 6tägiges Kochen mit dem 5fachen Volumen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.38 in einem Kolben, der an ein Kühlrohr angeschmolzen war, in die Säure



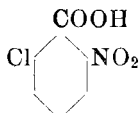
übergeführt. Diese ist — wie auch die übrigen, im Laufe der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium untersuchten *o-o*-substituirtten Benzoësäuren — in Wasser auffallend leicht löslich und schmilzt bei 127° C. Das ebenfalls in Wasser lösliche Silbersalz — aus der wässrigen Lösung der Säure mit Silbercarbonat gewonnen — ergab 36.7 statt 36.9 pCt. Metall. Der Fluorgehalt der Säure wurde nachgewiesen

durch Schmelzen mit Natrium, Lösen, Filtriren und Eindampfen mit Essigsäure. Der trockene Rückstand entwickelte mit concentrirter Schwefelsäure Fluorwasserstoff, welcher durch Glasätzung sicher nachgewiesen ward. Die Säure wurde zur Reinigung erst einmal in der Kälte esterificirt, dann wieder gewonnen, um krystallisirt und nun der messenden Esterificirung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde sie nach der von mir früher beschriebenen Methode mit Salzsäuregas und Methylalkohol bei 0° 12 Stunden behandelt. Es wurden nur 2 pCt. eines in Alkali unlöslichen Rückstandes erhalten, unter genau den gleichen Bedingungen, welche bei allen, nicht *o-o*-substituirtten Benzoësäuren ca. 97 pCt. Ester liefern.

Nunmehr wurde die Säure während 5 Stunden in der Kochhitze im Salzsäurestrome esterificirt, also nach demjenigen Verfahren, welches bei den hydroxyl- und methylhaltigen, in der Kälte nicht oder nur spurenweise esterificirbaren Säuren reichliche Mengen Ester liefert, dagegen gar keine bei den mit Chlor, Brom, Jod und der Nitrogruppe *o-o*-substituirtten Säuren.

Wir erhielten 67 pCt. Ester — also ganz entsprechend dem Verhalten der hydroxyl- und methylhaltigen Säuren, welche unter diesen Bedingungen ebenfalls reichliche Mengen Ester liefern<sup>1)</sup>.

Um einen directen Vergleich mit einer ganz analog constituirten Säure zu ermöglichen, wurde nun auch die früher im hiesigen Laboratorium von Dr. Benfey untersuchte Säure,



welche, wie früher mitgetheilt, in der Kälte keinen Ester liefert, genau in der gleichen Weise in der Hitze esterificirt, indem man durch die methylalkoholische, unter Rückfluss siedende Lösung derselben 5 Stunden lang einen lebhaften Salzsäurestrom gehen liess. Wie voranzusehen war, lieferte dieselbe auch unter diesen Umständen keine Spur Ester.

Demnach verhält sich das Fluor in Bezug auf das Estergesetz ganz verschieden vom Chlor, Brom, Jod und der Nitrogruppe, schliesst sich aber vollständig den Radicalen Methyl und Hydroxyl an.

Es kann wohl nicht leicht auf frappantere Art bewiesen werden, dass die Erscheinung lediglich auf der Grösse, nicht aber auf der chemischen Natur der Radicale beruhe. Mir erscheint dieser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1259.

Versuch unter allen denjenigen, welche ich in den letzten Jahren zur Prüfung der stereochemischen Theorie des Estergesetzes ausgeführt habe, als der am meisten beweisende. Denn ohne diese Theorie hätte wohl Niemand auf den Gedanken kommen können, dass das Fluor, bei seiner chemischen Analogie mit den negativen Radikalen, von diesen vollständig verschieden wirken und das gleiche Verhalten zeigen würde, wie die chemisch ganz anders gearteten Radicale Hydroxyl und Methyl.

Allein noch von einem allgemeineren Standpunkte erscheint mir das Ergebniss von Bedeutung. Schon im vergangenen Jahre habe ich hervorgehoben<sup>1)</sup>, dass das Estergesetz uns ein Mittel in die Hand gebe, die relative Raumerfüllung der Atome in den organischen Verbindungen mit einander zu vergleichen.

Eine kritische Durchsicht der Literatur hat ergeben, dass die alte Lehre vom Atomvolumen, welche durch die Forschungen Kopp's seiner Zeit — freilich mit einem, nach heutigen Begriffen nicht ausreichenden Versuchsmaterial — begründet worden ist, nicht mehr unverändert aufrecht erhalten werden kann<sup>2)</sup>. Man vergleiche hierüber: Horstmann, in Graham Otto's Lehrbuch der Chemie, I. Band, 3. Abtheilung, II. Cap., S. 496, 3. Aufl., Braunschweig 1893.

Eine Vorstellung über die Raumerfüllung der Atome in dem Sinne, in welchem sie für die Stereochemie erforderlich ist, lässt sich auf Grundlage jener älteren Untersuchungen nicht gewinnen. Nach den vorliegenden Versuchen über die Wirkung des Fluors einerseits und der schweren Halogene andererseits kann indessen nicht bezweifelt werden, dass die Grösse des Atomgewichtes für die Raumerfüllung der Elemente in den organischen Verbindungen, im Sinne der Stereochemie, von maassgebendem Einfluss ist. Es erscheint nunmehr berechtigt, diejenigen Elemente und Gruppen, welche kleinere Atom- bzw. Molekulargewichte haben, auch zugleich als die räumlich kleineren anzusprechen und umgekehrt. Denn für das Zustandekommen und Ausbleiben der Esterbildung ist — das kann heute kein objectiver Beobachter mehr in Abrede stellen — lediglich das sterische Verhalten der substituierenden Radicale maassgebend<sup>3)</sup>.

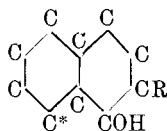
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1261.

<sup>2)</sup> Nachdem die vorstehende Abhandlung bereits beendet, erhalte ich soeben die reichhaltige Abhandlung von J. Traube über das Molekularvolumen organischer Verbindungen (Ann. d. Chem. 290, 43—122), auf deren interessanten Inhalt hinzuweisen ich hier nicht unterlassen möchte.

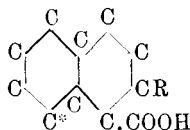
<sup>3)</sup> Quantitativ-vergleichende Messungen werden hier leider dadurch erschwert, dass die aromatischen Hydroxylverbindungen in Bezug auf die Esterbildung gewisse, bisher nicht verständliche Abnormitäten aufweisen. So ist z. B. bekannt, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol durch Alkohol und Schwefelsäure

Hierbei muss indessen nachdrücklich betont werden, dass die »Grösse« der Radicale im stereochemischen Sinne von der »relativen Raumerfüllung« derselben im Sinne der Kopp'schen Forschungen oftmals verschieden ist und dass nur in besonderen Fällen beide Begriffe einander decken können. Dies ergibt sich am deutlichsten bei der Vergleichung der einfacheren mit den compli-

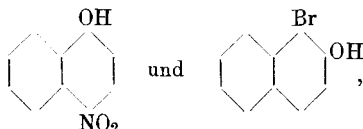
oder Alkohol und Salzsäure gerade wie Carbonsäuren esterificirt werden. dagegen sind die substituirten Naphtole (Brom-, Nitronaphtole), wie Hr stud. Geiringer gefunden hat, der Esterification durch Alkohol und Säuren unzugänglich. Dies wäre nicht auffallend bei Naphtolen der Formel:



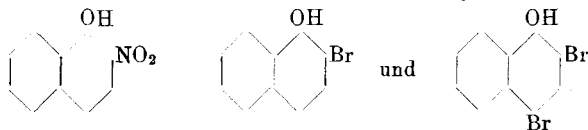
bei welchen Esterification natürlich ebenso wenig erwartet werden kann, wie bei den Carbonsäuren



welche sich, nach den Versuchen des Hrn. Dr. Nerking, wie erwartet war, ganz wie *o-o*-substituirte Benzoësäuren verhalten. Bei solchen Körpern wirkt naturgemäss das Kohlenstoffatom C\* genau wie ein zweiter *o*-Substituent. Allein die Esterificirbarkeit ist auch aufgehoben bei den Naphtolen der Formel:

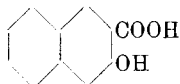


was uns sehr überraschte, während wir es bei den Naphtolen:



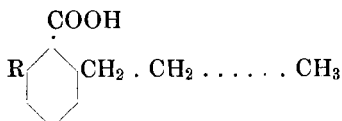
nicht anders erwartet hatten.

Ferner ist daran zu erinnern, dass die Salicylsäure, wie ich früher gezeigt habe, viel schwerer esterificirt wird, als andere *mono-o*-substituirte Benzoësäuren, während doch die *p*-Oxybenzoësäure und sogar die Oxynaphtoësäure der Formel



ganz leicht esterificirt werden. Trotz dieser, immer nur bei Hydroxyl-

cirteren Alkoholradicalen. Stereochemisch wirken nämlich selbstredend die kleinen aliphatischen Alkoholradicale  $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$  genau so wie die atomreichsten, z. B. das Cetyl,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ , wie von H. Erb und mir s. Z. nachgewiesen ist<sup>1)</sup>. Dies steht aber keineswegs im Widerspruch mit dem hier Gesagten, sondern war seiner Zeit mit Bestimmtheit vorausgesehen worden. Denn bei Verbindungen der Formel

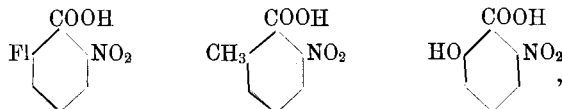


kommt es auf die Atomzahl des Radicals  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \cdot \cdot \cdot \text{CH}_3$  ganz und gar nicht an, da die gesammte sterische Wirkung desselben lediglich vom ersten, mit dem Benzolkern direct verbundenen Kohlenstoffatom ausgeübt wird, die übrigen, demselben entfernten, dagegen bei den hier betrachteten chemischen Verhältnissen ohne Belang sind. Im Sinne der Kopp'schen Volumchemie wird dagegen mit vollem Recht die Raumerfüllung des Radicales  $\text{CH}_3$  als eine kleinere wie diejenige seiner Homologen angesehen.

Von besonderem Interesse ist es, dass das zusammengesetzte Radical  $\text{NO}_2$  mit seinem ganzen Molekulargewicht wirkt und nicht, wie die Alkoholradicale, nur durch das direct mit dem Benzolkern verbundene Atom (Stickstoff). Dies steht im vollen Einklange mit den Bildern, welche schon die Kekulé'schen Modelle und insbesondere die van 't Hoff'sche Stereochemie von diesen Radikalen einerseits und den kettenförmig gebauten Alkylen anderseits entwerfen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

verbindungen beobachteten Abnormitäten beabsichtige ich, den Versuch einer vergleichenden Messung zu unternehmen, indem ich die drei Säuren



deren Radicale Fluor, Methyl und Hydroxyl die Gewichte 19, 15 und 17 haben, und — welche sich in Bezug auf Esterificirbarkeit ungefähr wie Mesitylencarbonsäure verhalten — einer lang andauernden Esterification bei  $0^\circ$  unterwerfen und die unter gleichen Bedingungen entstehenden Mengen von Ester bestimmen will — gerade wie es s. Z. mit der Mesitylencarbonsäure geschehen ist. Die Ausführung dieser Versuche dürfte sich aber wegen der Schwierigkeit der Beschaffung des Ausgangsmaterials noch einige Zeit verzögern.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2789, Anm. 2.