

91. H. v. Pechmann: Ueber die Esterificirung der Phenole und Benzolcarbonsäuren¹⁾.

[Aus dem chem. Laboratorium d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Nach Beobachtungen, über welche demnächst berichtet werden soll, werden die Substitutionsproducte des Nitrosobenzols im Allgemeinen zwar ebenso leicht wie das Nitrosobenzol selbst durch Diazomethan in *N*-Glyoximäther verwandelt, jedoch kann die Reaction Schwierigkeiten begegnen, wenn u. A. die beiden der Nitrosogruppe benachbarten Wasserstoffe durch gewisse andere Atome oder Atomgruppen substituirt sind. Diese Erscheinung regte die Frage an, ob die Reactionsfähigkeit des Diazomethans mit anderen Benzolderivaten, z. B. mit Phenol oder Benzoësäure, ebenfalls eine Einbusse erleidet, wenn die letzteren zwei in der Orthostellung zur Hydroxyl-, resp. Carboxyl-Gruppe befindliche Substituenten enthalten.

Ueber das Verhalten eines diorthosubstituirtten Phenols, nämlich der Pikrinsäure, lag bereits die Erfahrung vor²⁾, dass die Anisobildung durch die Nitrogruppen nicht erschwert, sondern im Gegentheil erleichtert wird.

Im Hinblick auf die bekannten Arbeiten Victor Meyer's über die Erschwerung der Esterbildung mittels Alkohol und Salzsäure bei diorthosubstituirtten Benzoësäuren wurden einige Versuche über das Verhalten solcher Säuren gegen Diazomethan angestellt. Der Verlauf derselben liess keinen Unterschied in der Leichtigkeit der Methylierung erkennen und berechtigt demnach zu dem Schluss, dass dieselbe durch zwei Orthosubstituenten überhaupt nicht beeinflusst wird.

Mesitylcarbonsäuremethylester.

Giesst man die ätherische Lösung der reinen Säure (Schmp. 152° aus verdünntem Alkohol) in ätherisches Diazomethan, so tritt sofort eine stürmische Stickstoffentwicklung ein. Gleich darauf kann etwas überschüssiges Diazomethan durch verdünnte Schwefelsäure zerstört und die ätherische Lösung, welche an Soda keine Spur unveränderter Säure abgibt, getrocknet und auf den gebildeten Ester verarbeitet werden. 4 g Säure lieferten so 4 g Ester, der vollständig bei 241 – 242° unter einem Druck von 718 mm übergang. Feith³⁾ findet 242 – 244°.

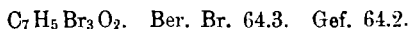
¹⁾ 10. Mittheilung über Diazomethan.

²⁾ Diese Berichte 28, 857.

³⁾ Diese Berichte 25, 503.

s-Tribrombenzoësäureester.

Trägt man die methylalkoholische Lösung der 2.4.6-Tribrombenzoësäure in ätherisches Diazomethan ein, so wird dieselbe unter lebhafter Stickstoffentwicklung ebenfalls quantitativ esterificirt. Der Ester krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt auf 68—69° stieg. Folgende Analyse wurde von Hrn. Stud. Schaal ausgeführt:

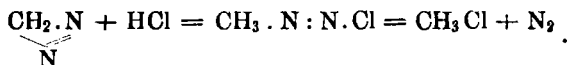
*s*-Trinitrobenzoësäure.

Auch diese Säure¹⁾ ruft in ätherischer Diazomethanlösung sofort lebhaft Gasentwicklung hervor. Der Vorgang, bei welchem die Säure ebenfalls esterificirt wird, bedarf einer eingehenden Untersuchung, weil dabei auch die Nitrogruppen participiren; Hr. Stud. Heinke hat sich dieser Aufgabe unterzogen.

Mellithsäurehexamethylester.

Mellithsäure wird unter den üblichen Bedingungen von Diazomethan ebenfalls augenblicklich und quantitativ esterificirt. 1 g Säure lieferte 1 g umkrystallisirten Ester. Weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 187—188°. Kraut und Busse²⁾ fanden 187°.

Ueber den Mechanismus der Esterificirung der Säuren durch Diazomethan lassen sich nur Vermuthungen anstellen, jedoch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Säure zunächst an das Diazomethan unter Sprengung des Dreiringes angelagert und so durch Austausch des Carboxylwasserstoffatoms gegen den Methyl diazorest in ein Diazosalz verwandelt wird, welches schliesslich in Stickstoff und Methyl ester zerfällt, z. B.:



Der Vorgang beruht, wenn man ihn auf die Benzoësäure und ihre Derivate überträgt, auf einer successiven Substitution des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe durch den Methyl diazorest und die Methylgruppe, sodass ein fast vollkommener Parallelismus mit der Esterbildung aus Salz und Halogenalkyl stattfindet, wobei das genannte Wasserstoffatom nacheinander durch Metall und Alkyl vertreten wird. Bemerkenswerth ist, dass die Esterificirung der Säuren

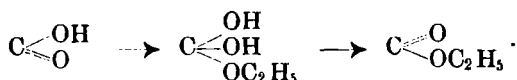
¹⁾ Für die gefällige Ueberlassung eines sehr schönen Präparates dieser Säure möchte ich der Chemischen Fabrik Griesheim auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank aussprechen.

²⁾ Ann. d. Chem. 177, 273.

mit Diazomethan auch hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit an die Salz-
bildung erinnert.

Da diorthosubstituirte Benzolmonocarbonsäuren bekanntlich ebenso
leicht wie die Benzoësäure in ihre Salze verwandelt und dann durch
Jodmethyl glatt esterificirt werden können, so ist es erklärlich, dass
auch die Esterbildung mittels Diazomethan, welche nach Obigem
gleichfalls auf einer intermediären Salz-
bildung beruht, ohne Schwierig-
keiten verläuft.

Die von V. Meyer bei der Esterificirung diorthosubstituirt
Benzoësäuren durch Alkohol und Salzsäure beobachteten Störungen
deuten nach dem Vorstehenden darauf hin, dass die Bildung der Säure-
ester unter der Wirkung von Alkohol und Salzsäure garnicht auf
einem unmittelbaren Austausch von Wasserstoff gegen Alkyl, sondern
auf einem ganz anderen Mechanismus beruht — ein Schluss, zu
welchem auf Grund anderer Beobachtungen auch Wegscheider¹⁾
gelangt ist. Zur Erklärung des Vorganges greift Wegscheider auf
die Anschauungen von L. Henry²⁾ über den Esterificirungsprocess
durch Alkohol und Salzsäure zurück, deren wesentlicher Inhalt der
ist, dass durch Anlagerung von Alkohol (oder Chloräthyl) an das
Kohlenoxyd des Carboxyls ein Zwischenproduct entsteht, welches
nachher in Wasser und Ester zerfällt:



Da nun »die Anlagerung von Alkohol an das Carbonyl diortho-
substituirt aromatischer Monocarbonsäuren durch die Raumerfüllung
der benachbarten Gruppen viel leichter gestört wird, als der unmittel-
bare Austausch von Wasserstoff«, so findet durch die Schwierigkeit
der Zwischenreaction auch die der Esterification ihre einfache Er-
klärung.

Ein directer Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung scheiterte
bisher an der Isolirung derartiger Additionsproducte aus Säure und
Alkohol. Auf einer ganz ähnlichen Reaction beruht nun die von
Claisen³⁾ entdeckte Anlagerung von Natriumalkoholat an Säureester:



Ich habe gefunden, dass unter gleichen Bedingungen z. B. Mesi-
tylencarbonsäuremethylester gegen alkoholisches Natriummethylat ein

¹⁾ Diese Berichte 28, 1468, 3127; Monatshefte f. Chem. 16, 136; 18, 629.

²⁾ Diese Berichte 10, 2042. Vergl. auch Angeli, diese Berichte 29,
Ref. 591, und Wegscheider, diese Berichte 29, 2301.

³⁾ Diese Berichte 20, 649.

anderes Verhalten zeigt als Benzoësäureester, insofern letzterer fast augenblicklich ein festes Product liefert, während das Mesitylenderivat keine sichtbare Veränderung erleidet.

Erhitzt man 7.5 g Benzoësäureäthylester mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen theoretischen Menge 25-procentigen methylalkoholischen Natriummethylats auf dem Wasserbad, so erstarrt die Flüssigkeit nach 2 Minuten zu einem weissen Krystallkuchen. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen entzieht Aether dem Reactionsproduct ca. 20 pCt. des angewandten Esters.

1.8 g Mesitylencarbonsäuremethylester erscheinen bei analoger Behandlung nach einstündigem Erhitzen noch unverändert. Die Probe auf unveränderten Ester wurde leider erst nach 6-stündigem Kochen mit der 4-fachen theoretischen Menge Alkoholat gemacht, als ein kleiner Theil des Esters verseift war, aber auch da konnten durch Behandlung mit Aether ca. 70 pCt. unveränderter Ester zurückgewonnen werden.

Daraus geht hervor, dass Mesitylencarbonsäureester Natriumalkoholat nicht oder nur äusserst schwierig zu addiren vermag. Unter der Voraussetzung, dass die Anlagerung von Natriumalkoholat an Mesitylencarbonsäureester und die Esterificirung der Mesitylencarbonsäure mittels Chlorwasserstoff und Alkohol durch dasselbe räumliche Hinderniss erschwert werden, gewinnt durch vorstehenden Versuch sowohl die Anschauung von Wegscheider über die Ursachen dieser Erscheinung als die Henry'sche Hypothese über den Mechanismus der Esterbildung durch Alkohol und Salzsäure an Wahrscheinlichkeit.

Bei der Ausführung vorstehender Versuche bin ich von Hrn. Dr. Willh. Schmitz bestens unterstützt worden.

92. Th. Salzer: Zu meiner Krystallwasser-Theorie und dem mesitylensauren Calcium.

(Eingegangen am 4. März.)

Früher¹⁾ habe ich gezeigt, durch welche Einflüsse der Wassergehalt der Calciumsalze einbasischer aromatischer Säuren bedingt wird und in welchem Zusammenhang dies mit meiner Regel VI (für zweibasische Säuren) zu stehen scheint; es war danach zu erwarten, dass das mesitylensaure (3,5-dimethylbenzoësaure) Calcium gleich dem *p*-isopropylbenzoësauren und dem β -isodurylsauren (3,4,5-trimethylbenzoësauren) Calcium 5 Mol. Wasser bindet. Diese Erwartung hat sich bestätigt; denn wenn Fittig²⁾ dem Salze die Formel $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2 \div \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ gegeben hatte, so bezog sich dies nur auf ein vollem Dampf-

¹⁾ Diese Berichte 28, S. 2035 und Zeitschrift f. phys. Chem. 19, S. 441.

²⁾ Ann. d. Chemie 141, S. 144.