

nöthig. Denn die Affinitätsconstanten sind auch bei Monocarbonsäuren ohne Aldehydgruppe bisweilen kleiner als zu erwarten ist¹⁾, also in Fällen, wo die hier gegebene Erklärung nicht anwendbar ist.

Wien I, chemisches Universitätslaboratorium.

280. Rud. Wegscheider: Ueber die Bildung von Estersäuren.

Eingeg. am 30. April 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer vor einiger Zeit erschienenen, interessanten Abhandlung²⁾ bekämpft R. Kahn die Anschauungen, welche ich über die Esterbildung aus Säureanhydriden entwickelt habe³⁾. Er behält (S. 3857, 3881) die von mir gemachte Annahme bei, dass die Bildung der Estersäuren derart erfolgt, dass zuerst der Anhydridring aufgespalten wird (und zwar immer in derselben Weise), und dass dann die Spaltungsstücke des veresternden Reagens (Alkohole oder Natriumalkylate) angelagert werden; er wendet sich aber gegen die Art der Durchführung dieser Annahme. Dagegen habe ich Folgendes zu bemerken.

1. Ich hatte auf Grund der vorliegenden Versuche⁴⁾ (nicht, wie Kahn auf S. 3873 sagt, auf Grund theoretischer Betrachtungen) die Regel aufgestellt, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride überwiegend das stärkere Carboxyl verestert wird, also *a*-Estersäuren⁵⁾ entstehen. Bei den Dicarbonsäureanhydriden hat sich diese Regel seither fast immer bestätigt⁶⁾. Wenn Methylalkohol als $\text{CH}_3 + \text{OH}$ angelagert wird, so folgt daraus die an sich nicht unwahrscheinliche Annahme, dass bei der Aufspaltung des Anhydridringes überwiegend das stärkere Carboxyl in die COO-Gruppe, das

¹⁾ Vergl. die 2-Oxy-6-methylbenzoesäure, Wegscheider, *Monatsh. für Chem.* 23, 302 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 3857 [1902].

³⁾ *Monatsh. f. Chem.* 16, 144 [1895]; 18, 427 [1897].

⁴⁾ *Monatsh. f. Chem.* 16, 144 [1895].

⁵⁾ Wegen der Benennung siehe diese Berichte 35, 4330 [1902]; 36, 304 [1903].

⁶⁾ Z. B. bei der 3-Nitroptalsäure, Papaverinsäure, 4-Oxyphtalsäure. Eine Ausnahme findet sich vielleicht bei der Phenylbernsteinsäure, über die demnächst eine Veröffentlichung erfolgen wird. Auf Ausnahmen bei gemischten Anhydriden einbasischer Säuren (z. B. Essigbenzoesäureanhydrid, Behal, *Ann. chim. phys.* [7] 19, 287 [1900]) hat mich Hr. Kahn brieflich aufmerksam gemacht. Wie ich bereits in den *Monatsh. f. Chem.* 21, 811 [1900] angedeutet und in der *Oesterr. Chem.-Ztg.* 4, 6 (1. Januar 1901), sowie in einem Vortrage auf

schwächere in die CO-Gruppe übergeht; Erstere lagert dann Methyl, Letztere Hydroxyl an.

Kahn nimmt dagegen (S. 3874) an, dass nicht das stärkere, sondern das sterisch behinderte Carboxyl in die COO-Gruppe übergeht. Demgemäss sind nach ihm bei vicinal monosubstituirten Dicarbonsäuren alle Reactionen zur Darstellung von Estersäuren, mit Ausnahme der Einwirkung von Halogenalkylen auf saure Salze, durch sterische Wirkungen bestimmt (S. 3876).

Die Berechtigung, die Aufspaltung des Anhydridringes mit den sterischen Hinderungen in Zusammenhang zu bringen, leitet er aus folgenden Erwägungen ab (S. 3874). Die *o*-Substituenten hemmen die Reactionsfähigkeit der Carboxylgruppe. Jede Reaction an einer Carboxylgruppe beginnt mit einer Lösung von Bindungen an ihr. Daher erschwert die sterische Hinderung die Lösung von Bindungen an der Carboxylgruppe; es muss also die Aufspaltung des Anhydridringes so eintreten, dass die Lösung der Bindung zwischen dem Anhydridsauerstoff und der Carbonyl-Gruppe am sterisch weniger behinderten Carboxyl erfolgt.

Hierdurch entfernt sich nach meiner Meinung Kahn von der von V. Meyer eingeführten Auffassung der sterischen Hinderung. Denn diese ging dahin¹⁾, dass der Eintritt von Alkylgruppen erschwert wird²⁾. Ich war daher berechtigt, die von Kahn (S. 3874) bemängelte

der Karlsbader Naturforscherversammlung (1902, kurzes Referat Oesterr. Chem.-Ztg. 5, 486 [1. November 1902]) näher ausgeführt habe, lassen sich derartige Ausnahmen wahrscheinlich darauf zurückführen, dass die Annahme, bei jeder Reaction trete nur eine Art von Constitutionseinflüssen in Wirksamkeit, nicht strenge richtig ist. Dagegen bildet es keine Ausnahme von der Regel, dass β -Nitrophtalsäureanhydrid nach Kahn (S. 3872, 3873, 3876 [2. Absatz]) beide Estersäuren im Verhältniss 13:1 giebt. Denn nach meiner Auffassung (Monatsh. f. Chem. 16, 141 [1895]; diese Berichte 34, 681 [1901] u. s. w.) ist immer die Bildung beider Estersäuren zu erwarten. Es kommt nur darauf an, welche Estersäure als Hauptproduct entsteht. Hr. Kahn hat mich dem gegenüber auf einen von mir geschriebenen Satz (Monatsh. f. Chem. 23, 391 [1902], 2. Absatz) aufmerksam gemacht, der in der That nicht ganz correct ist; es sollte heissen: »Da die Stärke der beiden Carboxyle wenig verschieden ist, ist auch die Bildung der isomeren Estersäure in erheblicher Menge zu erwarten.« Da ich meinen Standpunkt bereits wiederholt präcisirt habe, habe ich nicht daran gedacht, ihn bei jeder Gelegenheit wieder scharf hervorzuheben.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1586 [1894].

²⁾ Die Bemerkung von V. Meyer (diese Berichte 28, 1262 [1895]) über die Verseifung der Ester beweist kein Abgehen von dieser Auffassung. V. Meyer spricht sich dort über die schützende Wirkung von *o*-Substituenten nicht näher aus. Seine Ansicht dürfte die gewesen sein, dass der Zutritt des verseifenden Reagens erschwert wird; denn diese Auffassung ist seiner Deutung der erschwerten Esterbildung analog.

Behauptung aufzustellen, dass die Bildung von α -Estersäuren aus Hemipinsäureanhydrid mit der V. Meyer'schen Hypothese schwer zu vereinbaren sei¹⁾; denn in diesem Falle erfolgt ja der Eintritt von Alkyl gerade an der sterisch behinderten Carboxylgruppe.

Die von Kahn angenommene Auffassung der sterischen Hinderung würde nur dann aus der V. Meyer'schen Auffassung folgen, wenn sich zeigen liesse, dass die Lösung einer Bindung an einem Carboxyl Raum beansprucht; ein solcher Nachweis ist aber nicht geführt. Mir scheint es im Gegentheil viel einleuchtender, anzunehmen, dass bei der Aufspaltung des Anhydridringes das Raumbedürfniss jenes Carboxyls, welches in die COO-Gruppe übergeht, arsteigt und das Raumbedürfniss des anderen (in CO übergehenden) Carboxyls zurückgeht.

2. Diese Erwägung beweist übrigens nichts gegen die Zulässigkeit der Kahn'schen Auffassung; vielmehr sind Versuche, die V. Meyer'sche Anschauung abzuändern, durchaus berechtigt. Wohl aber sprechen gegen die Kahn'sche Auffassung noch unveröffentlichte Versuche, welche ich durch die HH. Dr. H. Gehringer und P. v. Rusnov habe ausführen lassen; sie zeigen, dass bei der Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Dicarbonsäuren, in denen das stärkere Carboxyl zugleich das sterisch behinderte ist, überwiegend das stärkere Carboxyl verestert wird. Hier muss man also die Lösung einer Bindung an dem sterisch behinderten Carboxyl voraussetzen. Dem gegenüber könnte die Kahn'sche Auffassung wohl nur durch die Annahme aufrecht erhalten werden, dass die Einwirkung des Diazomethans auf freie Säuren in ätherischer Lösung gerade so wie die Einwirkung von Jodalkylen auf saure Salze als Ionenreaction eine Sonderstellung einnehme.

3. Die Annahmen von Kahn und mir über die Aufspaltung des Anhydridringes führen übrigens zu denselben Folgerungen, wenn das stärkere Carboxyl zugleich das sterisch behinderte ist, und das trifft bei den meisten, gut untersuchten Säuren zu. Von Säuren, bei denen das schwächere Carboxyl wahrscheinlich das sterisch behinderte im Sinne V. Meyer's ist, ist bisher nur die Camphersäure genügend untersucht; sie entspricht in ihrem Verhalten meiner Auffassung und nicht der Kahn's. Kahn lehnt die Betrachtung der Camphersäure ab, weil ihre Constitution nicht sichergestellt ist, und sie einer Klasse von Verbindungen angehört, die sich von den aromatischen Säuren wesentlich unterscheiden. Der erste Einwand ist nicht völlig von der Hand zu weisen, wenn auch die Wahrscheinlichkeit, dass die Camphersäure ein secundäres und ein tertiäres Carboxyl enthält, ziemlich gross ist; gegen den zweiten bemerke ich, dass bisher bei der Esterbildung ein auffällig verschiedenes Verhalten der verschiedenen Klassen von

¹⁾ Diese Berichte 28, 1471 [1895].

Carbonsäuren nicht hervorgetreten ist, und dass jedenfalls eine auf alle Klassen anwendbare Auffassung einer nur für eine Klasse brauchbaren vorzuziehen ist.

4. Nimmt man an, dass Natriummethylat als $\text{Na} + \text{OCH}_3$ an den wie früher aufgespaltenen Anhydridring angelagert wird, so ist zu erwarten¹⁾, dass die Einwirkung von Natriummethylat auf Säureanhydride überwiegend jene Estersäure giebt, welche mit dem Hauptproduct der Einwirkung von Methylalkohol isomer ist.

Jedenfalls hat diese Voraussetzung heuristischen Werth gehabt; denn sie hat mich zur Auffindung des nach den damals vorliegenden Versuchen nicht vorherzusehenden, verschiedenen Verhaltens der Anhydride der Hemipinsäure²⁾ und Camphersäure³⁾ gegen Methylalkohol und Natriummethylat geführt. Eine ähnliche Verschiedenheit hat nunmehr Kahn beim 3-Nitroptalsäureanhydrid nachgewiesen. Trotzdem habe ich schon vor längerer Zeit⁴⁾ hervorgehoben, dass die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen zweifelhaft ist. Wenn Kahn (S. 3858) der Meinung ist, dass sie durch das zur Zeit vorliegende experimentelle Material keineswegs gestützt werden, so gehen seine Bedenken allerdings weiter als die meinen, und insofern sie weiter gehen, kann ich mich ihnen nicht anschliessen. Ich bin nicht der Ansicht, dass bei der Einwirkung von Alkoholen ausschliesslich die eine, bei der Einwirkung von Alkylaten ausschliesslich die andere Estersäure entstehen sollte, sondern erwarte beim Ersatz des Alkohols durch das Alkylat nur eine erhebliche Verschiebung des Mengenverhältnisses zu Gunsten der *b*-Estersäure. Auch in dem Umstand, dass in einigen Fällen sowohl durch Alkohol, als durch Alkylat nur eine und dieselbe Estersäure erhalten wurde, kann ich keine Widerlegung der theoretischen Voraussetzung erblicken; denn das Fehlen der zweiten Estersäure und einer Veränderung des Mengenverhältnisses ist nicht sicher festgestellt.

5. Meine Bedenken beziehen sich nur auf den Umstand, dass die Verschiebung der Ausbeute zu Gunsten der *b*-Estersäure bei Anwendung von Natriummethylat nicht weit genug geht. Ich habe es aber als möglich betrachtet⁵⁾, dass diese Bedenken durch folgende zwei

¹⁾ Monatsh. für Chem. 16, 145 [1895].

²⁾ Monatsh. für Chem. 18, 426 [1897].

³⁾ Monatsh. für Chem. 20, 692 [1899].

⁴⁾ Monatsh. für Chem. 18, 428 [1897].

⁵⁾ Die Angabe Kahn's (S. 3877), dass ich das Auftreten der *a*-Estersäuren bei der Einwirkung des Natriummethylats einer störenden Nebenreaction zugeschrieben habe, ist ungenau. Ich habe die *b*-Estersäuren als ein normales, in erheblicher Menge auftretendes Product dieser Reaction bezeichnet und es dahingestellt gelassen, ob das Gleiche für die *a*-Estersäuren gilt.

Annahmen behoben werden können: α) Bei der Einwirkung von Natriummethylat tritt gleichzeitig Einwirkung von Methylalkohol ein. β) Diese gleichzeitig eintretende Einwirkung des Methylalkohols wird durch Natriummethylat katalytisch beschleunigt. Beide Annahmen werden von Kahn (S. 3879) bestritten. Ich muss sie aber als möglich aufrechterhalten, wobei ich es nach wie vor dahingestellt sein lasse, ob sie zur Behebung meiner Bedenken ausreichen.

Kahn bezweifelt, ob es zugänglich sei, bei Gegenwart des Alkylats eine Einwirkung des Alkohols auf das Säureanhydrid anzunehmen, und sagt, man könne mit demselben Recht bei der Bildung der sauren Salze aus dem Anhydrid und wässriger Kalilauge die Reaction der Einwirkung des Wassers zuschreiben und dem Kaliumhydroxyd lediglich katalytische Wirkungen beimessen. Diese Annahme ist in der That bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse nicht unmöglich; sie ist übrigens meinen Annahmen nicht ganz analog, da ich nicht lediglich eine katalytische Wirkung des Natriummethylats annehme, sondern zwei Reactionen, eine, bei der das Natriummethylat selbst reagirt, und eine, bei der es nur als Katalysator wirkt. Dass eine Prüfung dieser Annahme nicht durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Säureanhydride in methylalkoholischer Lösung möglich ist, hat Kahn selbst erkannt.

Die Annahme α ist übrigens für methylalkoholische Lösungen geradezu nothwendig, wenn man nicht das Natriummethylat als einen die Reaction zwischen Methylalkohol und Anhydrid sehr stark verzögernden Katalysator betrachten will. Denn die Einwirkung der Alkohole auf die Säureanhydride verläuft mit erheblicher Geschwindigkeit; diese Geschwindigkeit kann nur durch Aenderung des Mediums (die beim Arbeiten in alkoholischer Lösung nicht anzunehmen ist), oder durch katalytische Wirkungen geändert werden.

Auch für benzolische Lösungen ist die Annahme α möglich, wenn Wasser anwesend ist, da dieses aus dem Alkylat den Alkohol frei macht. Dass Wasser die Mengenverhältnisse im Sinne der Begünstigung der Alkoholwirkung verschiebt, könnte auch aus den Versuchen Kahn's in methylalkoholischer Lösung geschlossen werden (S. 3877, 3879). Sie sind nach steigendem Wassergehalt geordnet und geben für 100 Theile α -Estersäure der Reihe nach 40,5, 38,9, 35,4 β -Estersäure, also um so weniger β -Estersäure je mehr Wasser da war. Da der Wassergehalt in der methylalkoholischen Lösung nur innerhalb enger Grenzen variirt wurde, sind grössere Unterschiede wohl nicht zu erwarten; ob sie die Versuchsfehler übersteigen, lasse ich übrigens dahingestellt.

Fraglich ist, wie ich bereits selbst hervorgehoben habe¹⁾, ob die Bildung der α -Estersäure bei meinem Versuch mit wasserfreiem Benzol und Natriummethylat quantitativ durch Methylalkoholbildung erklärt werden kann. Da der Wasserausschluss nur mit den gewöhnlichsten Hilfsmitteln der Laboratoriumstechnik angestrebt wurde, wage ich nicht zu behaupten, dass die ge-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 18, 428 [1897].

ringe erforderliche Wassermenge (0.029 g) nicht innerhalb der zweitägigen Versuchsdauer eingedrungen sein konnte.

6. Kahn erhebt auch einen Einwand gegen die Vergleichbarkeit der Versuche in benzolischer und methylalkoholischer Lösung. Ich gebe zu, dass Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln nicht strenge vergleichbar sind; aber es giebt eben kein anderes Mittel, um Versuche unter Ausschluss des Alkohols zu machen, als die Wahl eines anderen Lösungsmittels. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit geben solche Versuche immerhin.

Jedenfalls wird die Vergleichbarkeit durch den Unterschied der Siedetemperaturen (ungefähr 14°) nicht erheblich beeinträchtigt. Dass der Einfluss der Temperatur nicht sehr in Betracht kommt, geht daraus hervor, dass ich in methylalkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur und beim Siedepunkt (also bei 40—50° Temperaturunterschied) nur wenig verschiedene Ergebnisse erhalten habe¹⁾.

7. Wenn ich somit auch die Berechtigung der Einwendungen Kahn's nicht zugeben kann, so will ich doch nicht behaupten, dass die von mir mit allem Vorbehalt ausgesprochenen Anschauungen über den »Reactionsverlauf« nicht durch bessere ersetzt werden können. Beispielsweise halte ich die von Kahn bevorzugte Annahme, dass die Bildung von α -Estersäuren bei der Einwirkung von Natriummethylat auf einer Anlagerung von NaO und CH₃ beruht, für insoweit zulässig, als die gleichzeitige Einwirkung von Methylalkohol zur Erklärung der Erscheinungen nicht ausreichen sollte.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

281. Edmund Knecht und Eva Hibbert:

Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse.

(Eingeg. am 18. April 1903; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ machte der Eine von uns auf die ausnehmend grosse Reduktionskraft des Titantrichlorids aufmerksam und wies auf die Verwendbarkeit des Salzes zur quantitativen Bestimmung von Eisen und von Azofarben hin. Seit der Zeit haben wir eine Anzahl anderer Verbindungen in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen und gefunden, dass dieses Reduktionsmittel ebenfalls zur quantitativen Bestimmung anderer reducirbarer Körper, ins-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 18, 420—422 [1897].

²⁾ Diese Berichte 36, 166 [1903].