

## 577. A. Bogojawlensky und J. Narbutt:

## Esterificierungsversuche.

(Eingeg. am 1. Oct. 1905; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Man hat schon auf verschiedene Weise das Ziel, aus Säure und Alkohol eine der theoretischen Ausbeute möglichst nabekommende Menge Ester zu erhalten, verfolgt. Eine der gebräuchlichsten Veresterungsmethoden ist dabei die, die Esterbildung in Gegenwart wasserentziehender Substanzen stattfinden zu lassen. Hierbei sind am meisten Salzsäure resp. Schwefelsäure für die aliphatischen Alkohole und Phosphoroxychlorid für die Phenole in Anwendung gekommen.

Von anorganischen Salzen, die Wasser aufnehmen können, scheint bisher nur Kaliumbisulfat benutzt worden zu sein<sup>1)</sup>, obwohl auch andere anorganische Salze, wie solche, welche Krystallwasser binden, in entwässertem Zustande Anwendung finden könnten.

Von solchem Gedanken ausgehend, wurden bei den meisten der hier vorliegenden Esterificierungsversuchen zur Beseitigung des sich bei der Reaction bildenden Wassers Salze benutzt, deren Krystallwasser vorher durch genügendes Erhitzen entfernt worden war. Sie wurden zur alkoholischen Lösung der Säure zugeschüttet.

Als erstes versuchten wir Natriumsulfat; es ergab kein positives Resultat, wie aus der Tabelle ersichtlich ist. Da das Natriumsulfat sein Krystallwasser sehr leicht, schon beim Liegen an der Luft, verliert, so konnte das entwässerte Salz, auch bei der Versuchstemperatur kein Wasser aufnehmen.

Bei dieser Gelegenheit sei die Besprechung einer Mittheilung von Simons durch Lassar-Cohn<sup>2)</sup> erwähnt, in welcher die Benutzung von entwässertem Natriumsulfat zur Beseitigung des Wassers empfohlen wird, und zwar meint Lassar-Cohn, müsse man das Salz in die Flüssigkeit geben. Wie aus unseren Versuchen erhellt, eignet es sich nicht dazu.

Ferner wurden schwefelsaure Salze von Schwermetallen probirt, und es gelangten zur Verwendung: Eisenoxydul-, Nickel-, Mangan-, Kupfer-, Kobalt-, Zink-Sulfat.

Da sich die Salze beim starken Erhitzen resp. Glühen zu einem kleinen Theil zersetzten und sich freies Schwefelsäureanhydrid bildete, so wurde, um den Einfluss, welchen das Schwefelsäureanhydrid auf die Esterbildung ausübt, zu constatiren, für einige Versuche das geglühte Salz tüchtig im Soxhlet-Apparat mit Aethylalkohol gewaschen.

<sup>1)</sup> Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 1903, S. 538.

<sup>2)</sup> loc. cit., S. 527.

Diese Versuche wurden mit Bernsteinsäure und Aethylalkohol ausgeführt. In der Tabelle (S. 3348) ist das vom Schwefelsäureanhydrid befreite Salz mit »gereinigt«, das andere nicht näher bezeichnet worden.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass das Reinigen beim Ferrosulfat die Ausbeute an Ester stark herabdrückt (um ca. 50 pCt.), wogegen dieses beim Kupfersulfat weniger zu bemerken ist. Doch muss man wohl annehmen, dass auch hier die Reinigung von Einfluss gewesen sein dürfte, besonders bei Berücksichtigung der in beiden Versuchen angewandten relativen Mengen Kupfersulfat. Betrachtet man dieses Ergebniss von der praktischen Seite, so kommt man zu dem Schluss, dass geglühtes Salz ungereinigt gebraucht werden soll.

Fast man nun ferner den Einfluss, welchen die verschiedenen Sulfate auf die Esterbildung ausüben, ins Auge, so bemerkt man, dass Kupfersulfat, wenn man die gereinigten Salze untereinander vergleicht, die beste Ausbeute giebt. Da es anfangs erwünscht schien, mit einem gereinigten Salze zu arbeiten, und da dennoch die Ausbeute eine gute sein sollte, so wurde beschlossen, Kupfersulfat zu verwenden. Später wurde nur noch ungereinigtes Salz benutzt. Die Verwerthung von Kupfersulfat für den Esterificirungszweck war auch noch infolge der Billigkeit dieser Verbindung und ihrer daher möglichen technischen Verwendbarkeit von Interesse.

Ausser den genannten Salzen, die aus der Lösung (Reactionsflüssigkeit) Krystallwasser aufnehmen und dadurch wasserentziehend wirken können, wurde noch das Kaliumpyrosulfat probirt. Auch dieses Salz dürfte technische Verwendung für den Estergewinnungszweck finden können.

Von diesen beiden Salzen wurden in den allermeisten Fällen solche Mengen berechnet, dass, falls mit Kupfersulfat operirt wurde, welches beim Entwässern bis 100° ca. 9.2 pCt. Krystallwasser behält und somit bei dieser Temperatur etwa 30—35 g aufnehmen kann, mehr als zur völligen Bindung des bei der Reaction sich bildenden Wassers erforderlich, vorhanden war; falls mit Kaliumpyrosulfat gearbeitet wurde, nahm man zumeist soviel davon, als ob das gesammte Wasser, das sich bildete, mit dem Pyrosulfat sich zu saurem Sulfat vereinigen würde. Aber selbst wenn der letzte Vorgang bis zu Ende stattfinden würde, ergäbe sich insofern ein Ueberschuss an wasserentziehender Substanz, als dem sauren Sulfat durch Alkohol unter Bildung des Neutralsalzes Schwefelsäure entzogen wird, welche nun ihrerseits auf die Esterbildung beschleunigend einwirkt. (Dabei setzt sie sich zum Theil in Aethylschwefelsäure um.)

Durch den beschriebenen Vorgang konnten genügende Mengen Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden, um einen sehr merklichen

Einfluss auf die Esterbildung auszuüben, wie auch aus unseren Versuchen mit geringen Mengen Schwefelsäure ersichtlich ist<sup>1)</sup>.

Wo der Einfluss des entwässerten Salzes, wie auch der in Freiheit gesetzten Schwefelsäure (anzunehmen ist, dass auch in den Versuchen mit den anderen schwefelsauren Salzen von den organischen Säuren eine Quantität Schwefelsäure frei gemacht wird) nicht ausreichte<sup>2)</sup>, da wurde in einigen Fällen Zuflucht zu einer kleinen Zugabe von Schwefelsäure genommen, um eine gute Ausbeute zu erzwingen.

Beide Salze, Kupfersulfat und Kaliumpyrosulfat, unterscheiden sich bedeutend in ihrer Wirkungsweise von einander: während das Kaliumpyrosulfat sowohl für die aliphatischen, als auch für die aromatischen Säuren gute Resultate giebt, scheint Kupfersulfat nur bei den aliphatischen Säuren gut zu wirken. — Mit Kupfersulfat und Schwefelsäure erzielt man jedoch auch bei aromatischen Säuren gute Ausbeuten an Ester, z. B. Benzoösäure- und Zimmtsäure-Aethylester; ja in beiden Fällen erhält man mit Kupfersulfat + Schwefelsäure sogar mehr als mit Kaliumpyrosulfat.

Ueberhaupt hob die Schwefelsäure in der zugefügten Menge in fast allen Fällen die Ausbeuten, nur beim Gallussäureäthylester wurde sie in mehreren wiederholten Versuchen verringert gefunden (dieses ist auch das einzige Mal, wo Kaliumpyrosulfat und Schwefelsäure zugleich angewendet wurden). Die aufsteigende Reihenfolge der guten Ausbeuten in Abhängigkeit von entwässertem Salz und Schwefelsäure ist etwa so: 1. Mit Schwefelsäure allein, 2. mit entwässertem Salz allein, 3. mit entwässertem Salz und Schwefelsäure. 1. und 2. können ihre Stellungen tauschen. Die Concentrationen der hinzugefügten Schwefelsäure wechselten in den Versuchen zwischen 2.5 und 10 pCt.

Schliesslich wurde als wasserentziehendes Mittel noch ein Zeolith geprüft. — Da bei einer wünschenswerthen theoretischen Betrachtung der Veresterung mittels entwässerter Salze die durch die organischen Säuren vermuthlich in Freiheit gesetzte Mineralsäure auf den Vorgang in gewissem Sinne störend wirkt und diese wasserentziehenden Mittel überhaupt starke Säuren enthalten, so wäre es erwünscht, eine Verbindung, deren Einfluss rein wasserentziehend, ohne störende Nebenwirkungen wäre, ausfindig zu machen. — Der Chabasit, der zur Verwendung gelangte, wurde fein gepulvert und bei 300° getrocknet. Das bis zu dieser Temperatur abgegebene Wasser wird unter gün-

<sup>1)</sup> Vergl. Emil Fischer und Arthur Speier, diese Berichte 28, 3252 [1895].

<sup>2)</sup> Hier möge darauf hingewiesen werden, dass die oben genannten Salze (z. B. Kupfersulfat) möglicher Weise auch als Contactsubstanzen wirken.

stigen Bedingungen vollständig wieder aufgenommen. Bei den an verschiedenen Orten gefundenen Krystallexemplaren wechselt diese Wasseraufnahmefähigkeit nach Hintze<sup>1)</sup> recht stark, geht aber nie unter 10 pCt. herunter, wobei das bis 100° aufzunehmende Wasser schon abgerechnet ist. Zur Absorption von 1 g Wasser genügen daher etwa 9 g bei 300° geglühten Chabasits; im weiter unten beschriebenen Versuch wären also ca. 16 g zur völligen Bindung des sich bildenden Wassers erforderlich gewesen; es ist hier jedoch bedeutend mehr genommen worden. Leider wurden aber keine positiven Resultate erzielt.

Es wurden nun an etwa 14 Säuren mit Aethylalkohol Versuche ausgeführt, von welchen nicht alle in der Tabelle aufgeführt worden sind, z. B. die Wiederholungen, die nichts Neues ergaben. Am Schlusse der Abhandlung werden noch einige negative Resultate mitgetheilt werden.

In der Tabelle auf S. 3348 sind die Ergebnisse zusammengestellt, welche mit Hilfe der oben genannten Substanzen erhalten wurden. Zum Vergleich und, um die esterificirende Wirkung der Salze in das rechte Licht zu rücken, sind Malonsäure und Bernsteinsäure je einmal nur mit Alkohol erhitzt und nachher titrirt worden; ebenso wurde die gebildete Menge Essigsäureäthylester durch Titriren ermittelt. In allen anderen Fällen wurde der Ester präparativ gewonnen, wobei erhebliche Verluste unvermeidlich sind, sodass man in einigen Fällen die Esterbildung, als quantitativ verlaufen, ansehen kann. Einige Male konnte auch beobachtet werden, dass die Abscheidungsmethode des gebildeten Esters an einer zu geringen Ausbeute schuld war. Deshalb wurde in einigen Versuchen die Abscheidungsmethode etwas modificirt, worauf gleich die Ausbeute sich erheblich besserte. In anderen Fällen wurden andere Factoren berücksichtigt, jedoch lange nicht genug, als dass man annehmen könnte, man hätte die besten Bedingungen gefunden. So z. B. wurde nur bei der Salicylsäure die Dauer des Erhitzens in den Versuchen mit Kupfersulfat + Schwefelsäure in etwas weiteren Grenzen geändert: einmal 5 Stunden und ein anderes Mal 12½ Stunden, wobei allerdings die Behandlungsweise des Reaktionsgemisches im ersten Versuch sich von der im zweiten etwas unterschied: im ersten Falle wurde fast kein Ester constatirt, im zweiten 50 pCt. Anzunehmen ist, dass die Ausbeuten so ziemlich in allen Fällen mit mittleren Ausbeuten bei einer entsprechenden Wahl der Reaktionsbedingungen noch erhöhbar sind. Die dazu nothwendigen Bedingungen aufzusuchen, sowie überhaupt die vorliegende Esterificirungsmethode weiter zu prüfen und so zu begründen, wird die Aufgabe für eine spätere Arbeit sein.

<sup>1)</sup> Hintze, Handbuch der Mineralogie, Bd. II, S. 1774—1785 [1897].

Tabelle.

Säure	Alkohol	Die Reaction beschleunigende Substanz	Siedezeit	Ausbeute an neutralem Ester
Bernsteinsäure	20.0 g Aethylalkohol	80 g FeSO <sub>4</sub> 25 g gerein.	4 Stdn.	10.0 g 34 pCt.
»	20.0 »	» 80 » ZnSO <sub>4</sub> 20 » »	5 »	12.0 » 41 »
»	20.0 »	» 80 » CoSO <sub>4</sub> 20 » »	5 »	20.0 » 68 »
»	20.0 »	» 80 » CuSO <sub>4</sub> 25 » »	4 »	23.0 » 75 »
»	20.0 »	» 80 » Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25 » »	4 »	keine Ausbeute
»	20.0 »	» 80 » MnSO <sub>4</sub> 25 » »	6 »	22.0 g 75 pCt.
»	100.0 »	» 250 » CuSO <sub>4</sub> 65 » »	5 »	118.0 » 80 »
»	20.0 »	» 80 » FeSO <sub>4</sub> 25 » »	4 »	25.0 » 85 »
»	20.0 »	» 80 » NiSO <sub>4</sub> 25 » »	4 »	25.0 » 85 »
»	5.9000 »	» 29.5 » —	4 »	— 9.0 »
Essigsäure	12.1936 »	» 15.9 » CuSO <sub>4</sub> 17.7 g gerein.	4 »	— 81.1 »
Propionsäure	15.1 »	» 15.9 » » 17.8 » »	4 »	3.0 g 14 »
»	15.0 »	» 12 » H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 g	3½ »	10.4 » 50 »
»	15.0 »	» 12 » CuSO <sub>4</sub> 35 g + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 g	3½ »	13.0 » 62 »
»	15.0 »	» 35 » CuSO <sub>4</sub> 35 g + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 g	6 »	7.0 » 33 »
n-Buttersäure	17.9 »	» 15.9 » CuSO <sub>4</sub> 18.0 g gerein.	4 »	4.1 » 17 »
»	17.0 »	» 12 » H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 g	4 »	8.9 » 40 »
»	17.0 »	» 12 » CuSO <sub>4</sub> 35 g + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 g	4 »	11.0 » 49 »
»	17.0 »	» 34 » CuSO <sub>4</sub> 35 g + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 g	6 »	5.0 » 22 »
i-Valeriansäure	15.0 »	» 10 » CuSO <sub>4</sub> 25 g + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 g	4 »	15.0 » 79 »
Malonsäure	10.0351 »	» 24.4 » —	5 »	— 8.8 »
»	10.0 »	» 24.0 » Chabasit 23.2 g	5 »	— 10 »
»	20.0 »	» 80 » CuSO <sub>4</sub> 20 g	6 »	21.0 g 68 »
»	20.0 »	» 80 » K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (zerstoss.) 30 g	7 »	21.0 » 68 »
»	20.0 »	» 80 » » (in Stangen) 20 »	9 »	20.0 » 65 »
Citronensäure	20.0 »	» 80 » CuSO <sub>4</sub> 25 g gerein.	7 »	12.0 » 42 »
Benzoësäure	25.0 »	» 80 » » 20 » »	5 »	keine Ausbeute
»	15.0 »	» 36 » H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 g	4 »	12.0 g 65 pCt.
»	15.0 »	» 36 » CuSO <sub>4</sub> 30 g + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 g	4 »	17.0 » 92 »
»	12.5 »	» 80 » K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 20 g	12 »	13.0 » 84 »
Salicylsäure	15.0 »	» 40 » CuSO <sub>4</sub> 30 g + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 g	5 »	keine Ausbeute
»	15.0 »	» 40 » CuSO <sub>4</sub> 30 g + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 g	12½ »	9.0 g 50 pCt.
»	20.0 »	» 80 » K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 20 g	12 »	15.0 » 62 »
o-Nitrobenzoësäure	10.0 »	» 32 » CuSO <sub>4</sub> 17.4 g	5 »	keine Ausbeute
»	10.0 »	» 30 » K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 12 g	5 »	10.5 g 90 pCt.
Phthalsäureanhydrid	10.0 »	» 80 » CuSO <sub>4</sub> 20 »	4 »	10.0 » 67 »

Säure	Alkohol	Die Reaction beschleunigende Substanz	Siedezeit	Ausbeute an neutralem Ester
Gallussäure	15.0 g Aethylalkohol	40 g $H_2SO_4$ 3 g gerein.	4½ Std.	13.0 g 74 pCt.
»	15.0 »	40 » $K_2S_2O_7$ 23 »	5¼ »	14.0 » 80 »
»	15.0 »	40 » $K_2S_2O_7$ 23 » + $H_2SO_4$ 1 g	5¼ »	8.0 » 46 »
»	15.0 »	40 » $K_2S_2O_7$ 23 g + $H_2SO_4$ 2 g	5¼ »	9.0 » 51 »
Zimmtsäure	15.4 »	46 » $K_2S_2O_7$ 22 g	5 »	14.1 » 77 »
»	15.0 »	45 » $CuSO_4$ 35 » + $H_2SO_4$ 1 g	4¼ »	16.0 » 90 »
Mandelsäure	14.5 »	46 » $K_2S_2O_7$ 22 g	5 »	8.6 » 50 »

Nun wollen wir uns zur Beschreibung der Esterdarstellung bei den einzelnen Säuren, soweit sie deren bedarf, wenden und einige Bemerkungen daran anknüpfen.

Zuerst wurden, wie schon mitgetheilt worden, Versuche mit Bernstein-säure und Aethylalkohol gemacht. Das Verfahren war in allen Fällen etwa folgendes: Die angegebenen Mengen Bernsteinsäure, Aethylalkohol und Salz wurden in einen Siedekolben gebracht, die Mischung am Rückflusskühler eine Zeit lang zum Sieden erhitzt, darauf abgekühlt, die Flüssigkeit vom festen Rückstande abgossen, der Rückstand ordentlich mit Alkohol ausgewaschen, filtrirt, der überschüssige Alkohol zum grössten Theil abdestillirt, darauf das Gemisch in Wasser gegossen, mit Natriumcarbonat neutralisirt und der Ester ausgeäthert. Danach wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt. Die beste Ausbeute (mit Eisensulfat oder Nickelsulfat) betrug 85 pCt. der Theorie: mit Kupfersulfat wurden 80 pCt. erhalten. — E Fischer und A. Speier<sup>1)</sup> erhielten mit 10-procentiger Schwefelsäure 74 pCt.: Markownikoff<sup>2)</sup> erhielt 86 pCt. rohen Ester. — Da dieser Ester bei den organischen Synthesen viel Anwendung findet, so sind die von uns hier angeführten Ausbeuten von besonderem Interesse. Die Gewinnung ist insofern bequem, als man auch nach dem Decantiren ohne weiteres fractioniren kann.

Die Essigsäureäthylester-Bildung fand in Gegenwart von Kupfer-sulfat statt. Erhitzt man äquimolekulare Mengen Essigsäure und Aethylalkohol, so bilden sich nach Menschutkin<sup>3)</sup> bei 154° in der ersten Stunde 46.95 pCt. der theoretischen Menge Ester, nach 4 Stunden 63.72 pCt., im Grenzzustande sind 66.6 pCt. Säure verestert worden; demnach ist nach 4 Stunden der Grenzzustand sehr nahe erreicht worden. In unserem Falle hier wurden auf 1 Mol. Säure 1.7 Mol. Alkohol genommen, wodurch die Grenze weiter rückt; die Rechnung ergiebt für diese Mengenverhältnisse ca. 80 pCt. Ester im Grenzzustande, nach 4 Stunden würden sich analog dem ersten Falle bei 154° also etwa 76–77 pCt. Ester gebildet haben müssen. Bei unserem Versuch war die Temperatur jedoch viel niedriger, und es wurden

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3252 [1895].

<sup>2)</sup> loc. cit. 6, 1177.

<sup>3)</sup> Journ. der Russ. phys.-chem. Gesellschaft 10, 276.

trotzdem nur ca. 19 pCt. Säure constatirt. — Der Versuch wurde hier und auch in den anderen Fällen, wo titirt wurde, nur dass dort durch die Abwesenheit von Kupfersulfat die Procedur sich bedeutend vereinfacht, so ausgeführt: In einen Siedekolben von ca. 200 ccm Inhalt wurden die angegebenen Mengen Säure, Alkohol und Kupfersulfat gebracht und das Gemisch 4 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung vom Kupfersulfat abfiltrirt, das Kupfersulfat mit absolutem Alkohol ordentlich durchgewaschen, die Lösung mit Eisstücken gekühlt und mit Wasser verdünnt, in einen Messkolben gebracht, mit Wasser aufgefüllt bis zur Marke und mit  $\frac{n}{10}$ -Natronlange titirt. — Nicht unerwähnt darf bleiben, dass die gefundene Menge Säure hier einen Rückschluss auf die absolute Menge gebildeten Essigsäureesters nicht in vollem Umfange gestattet und zwar aus folgenden Gründen. Einestheils setzt sich Essigsäure mit Kupfersulfat zu  $(\text{CH}_3.\text{COO})_2\text{Cu}$  und freier Schwefelsäure um. Diese wird, da sie sich wohl nicht in grosser Menge bildet, durch den grossen molekularen Ueberschuss an Alkohol fast vollständig in Aethylschwefelsäure verwandelt, die nun anstatt der doppelt-molekularen Menge Essigsäure titirt wird und somit weniger Säure finden lässt. — Vermuthlich sind jedoch die Mengen, um welche es sich handelt, nicht bedeutend. — Andererseits wird beim Verdünnen mit Wasser ein Theil des Esters verseift, wodurch die unverändert gebliebene Menge Säure grösser gefunden wird. — Da beide Fehler gering sein müssen und entgegengesetzte Zeichen haben, so darf wohl angenommen werden, dass sich in unserem Beispiel nicht weniger als 80 pCt. Ester gebildet haben. — Markownikoff<sup>1)</sup> erhielt 96 pCt. Ester.

Bei der Darstellung des Propionsäureäthylesters ergab die Esterification mit Kupfersulfat allein nur 14 pCt. Ester. Das Darstellungsverfahren war das gleiche wie beim Bernsteinsäureäthylester angegeben. — In einem weiteren Versuch wurde Schwefelsäure hinzugefügt, ausserdem die Menge Kupfersulfat erhöht; dabei wurden 33 pCt. Ester erhalten. — Eine dritte Probe mit nur etwas mehr als einem Aequivalent Aethylalkohol ergab 62 pCt. Ester. Hier wurde direct zum Reaktionsgemisch nach dem Erkalten Wasser und Eis bis zur Lösung des grössten Theils vom Kupfersulfat hinzugefügt, neutralisirt, ausgeäthert etc. — Eine Probe mit Schwefelsäure allein ergab weniger Ester als bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfersulfat. — Linne-  
mann<sup>2)</sup> erhielt 73 pCt. rohen Esters, nach dem Fractioniren 50 pCt. vom rohen, mithin etwa 36—37 pCt. reinen Ester.

*n*-Buttersäureäthylester wurde gleichfalls in 4 Proben analog dem Propionsäureäthylester erhalten. Die beste Ausbeute betrug 49 pCt. der Theorie. Auch hier wurde bei Anwendung von Schwefelsäure weniger Ester constatirt, als bei Anwendung von Kupfersulfat + Schwefelsäure. — Pelouze und Gélis<sup>3)</sup> geben die Ausbeute höher an (im Gewicht der angewandten Säure). Doch sagen sie nicht, ob es sich bei ihnen um reinen oder rohen Ester handelt.

*i*-Valeriansäureäthylester wurde wie die 3. Probe von Propionsäureäthylester gewonnen.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 160, 218.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 47, 248.

Da die drei vorgenannten Ester recht leicht von Wasser zersetzt werden, so werden die Ausbeuten möglicherweise durch die Prozeduren des Lösen von Kupfersulfat und des Neutralisirens stark beeinträchtigt, da hierzu immerhin recht viel Zeit nöthig ist.

An der Malonsäureäthylester-Bildung sollte die Wirkung entwässerten Chabasits auf die Esterbildung beobachtet werden. Dazu wurde der Chabasit fein gepulvert und bis 300° bis zum constanten Gewicht geglüht. Das abgegebene Wasser nimmt er in wasserhaltiger Umgebung wieder auf. Nun absorbiert er aber auch in entwässertem Zustande Alkohol, Aether und verschiedene andere. Es kam nur darauf an, ob das sich bildende Wasser den Alkohol aus dem Chabasit erfolgreich und schnell genug zu verdrängen im Stande ist. Nach 5-stündigem Sieden am Rückflusskühler hatten sich 10 pCt. Ester gebildet; ohne Chabasit wurden nach 5-stündigem Sieden 8.8 pCt. Ester constatirt. Aus dem Versuche ist zu schliessen, dass der Chabasit als entwässerndes Mittel hier nicht verwendbar ist, denn der Unterschied von 1 pCt. rührt wohl daher, dass die Malonsäure zu diesem Versuch nur mit einer Genauigkeit von 1 pCt. abgewogen wurde. — Die Darstellung des Malonsäureesters in den anderen Fällen war der beim Bernsteinsäureester beschriebenen gleich. Die beste Ausbeute betrug 68 pCt. Conrad<sup>1)</sup> giebt 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an.

In dem mit Citronensäure gemachten Versuch ist die Ausbeute ungenügend ausgefallen. Hier ist eine Wiederholung unter anderen Bedingungen durchaus nöthig. E. Fischer und A. Speier<sup>2)</sup> erhielten mit 10 pCt. Schwefelsäure 65 pCt., mit Salzsäure 67 pCt. der Theorie.

Die Darstellung des Benzoësäureäthylesters mittelst Kupfersulfat gelang nicht, ebenso wenig wie bei den anderen aromatischen Säuren. Die beste Ausbeute (92 pCt. der Theorie) wurde mit Kupfersulfat + Schwefelsäure erzielt: E. Fischer und A. Speier<sup>3)</sup> erhielten mit 10 pCt. Schwefelsäure 90 pCt.

Beim ersten Darstellungsversuch von Salicylsäureäthylester mittelst Kupfersulfat + Schwefelsäure schied sich nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols und Eingiessen des Reactionsgemisches in Wasser kein Oel aus. Möglicherweise war zuviel Alkohol, der den Ester in Lösung zurückhielt, zurückgeblieben; vielleicht war aber auch die Siedezeit zu kurz bemessen gewesen. Bei einer Wiederholung wurde 12½ Stunden gekocht; Ausbeute 50 pCt. der Theorie. Mit Kaliumpyrosulfat wurden 62 pCt. Ester erhalten. E. Fischer und A. Speier<sup>4)</sup> erzielten mit 20 pCt. Schwefelsäure 54 pCt.

Phtalsäureäthylester wurde aus dem Anhydrid und Aethylalkohol mit Hilfe von Kupfersulfat gewonnen. Dies war der einzige Fall, wo bei den untersuchten aromatischen Säuren Kupfersulfat auf den Esterificirungsvorgang beschleunigend wirkte. Die Ausbeute betrug 67 pCt. E. Fischer und A. Speier<sup>5)</sup> erhielten mit 1.5 pCt. Säure 63 pCt. Ester.

Gallussäureäthylester wurde auf die folgende Art dargestellt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Baryumcarbonat neutralisirt, der überschüssige Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether aus-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 204, 126.

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> l. c.

<sup>5)</sup> l. c.

gezogen (es wurden jedesmal dazu 100 g Aether verwendet). Die ätherische Lösung des Esters wurde zur Trockne eingedampft und der Ester aus heissem Wasser (100 g) einmal umkrystallisirt. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fractionen waren von einander verschieden, lagen aber stets über 140°. (Etti<sup>1)</sup> giebt als Schmelzpunkt des reinen Esters 141°, Ernst und Zwenger<sup>2)</sup> 150° und Grimaux<sup>3)</sup> 158° an.) Dadurch, dass stets dieselben Mengen Aether und Wasser angewendet wurden, konnte die Differenz der Estermengen in den verschiedenen Versuchen recht gut zum Ausdruck gebracht werden. Mit Kaliumpyrosulfat + Schwefelsäure wurde eigenthümlicher Weise weniger Ester erhalten als mit Kaliumpyrosulfat oder Schwefelsäure allein. Mit Kupfersulfat + Schwefelsäure gelang die Darstellung dieses Esters nicht; als das Reactionsgemisch neutralisirt wurde, bildete sich in kürzester Zeit eine braune, zähe Masse, die beim Ausziehen mit Aether sehr wenig Ester gab. Was für Vorgänge (Reduction?) sich dabei abgespielt haben mögen, blieb unconstatirt.

Mandelsäureäthylester wurde nur in einer Probe mit Hülfe von Kaliumpyrosulfat dargestellt. Beim Fractioniren unter gewöhnlichem Druck zersetzte sich ein Theil, weshalb die Ausbeute zu niedrig ausfiel: 50 pCt. E. Fischer und A. Speier<sup>4)</sup> erhielten 67.5 pCt. Ester mit 1 pCt. Salzsäure.

Will man nun aus dem Vorstehenden einen Schluss ziehen, so muss er günstig für die hier ausgeführte Methode ausfallen. In den meisten Fällen, wo sich die Ausbeuten noch nicht den theoretischen nähern, wird wohl durch eine glücklichere Wahl der Reaktionsbedingungen resp. Abscheidungsmethoden das Fehlende sich ergänzen lassen. Hervorgehoben mag noch werden, dass diese Methode sich besonders gut zur Veresterung solcher Säuren resp. Alkohole eignen mag, welche durch concentrirte Mineralsäuren sehr stark angegriffen werden.

Schliesslich müssen noch einige negative Resultate, welche sich bei den Versuchen herausstellten, Erwähnung finden.

Es wurden z. B. Esterificierungsversuche auch an einem tertiären Alkohol, dem Trimethyl-carbinol, mit Essigsäure resp. Malonsäure angestellt und zwar unter Anwendung von Kupfersulfat; doch ohne Erfolg; es bildete sich *i*-Butylen, und beim Eingiessen des Reactionsgemisches in Wasser schieden sich nur einige ölige Tropfen ab.

Ferner wurde probirt, Salol mit Hülfe von Kaliumpyrosulfat herzustellen: es wurde aber kein Salol erhalten.

Endlich gaben auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol mit Aethylalkohol wenig Aether bei Anwendung von Kaliumpyrosulfat. Dagegen ist die Darstellung von Naphtoläthern mittels Diäthyl- resp. Dimethyl-Sulfat von ausgezeichnetem Erfolg begleitet. Diese wird in einer anderen Mittheilung aus dem hiesigen Laboratorium erwähnt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1882 [1878].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 159, 28.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 2, 94.

<sup>4)</sup> l. c.

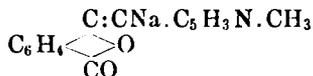
Soviel nun aus Letzterem und dem Vorbergehenden ersichtlich ist, scheint die gegebene Esterificirungsmethode sich für primäre Alkohole<sup>1)</sup> (secundäre wurden nicht geprüft, doch werden wohl auch hier günstige Resultate zu erwarten sein) und organische Säuren zu eignen.

Dorpat, Chemisches Universitätslaboratorium, im September 1905.

578. A. Eibner: Zur Abhandlung von Hrn. A. Scholze:  
Ueber  $\alpha'$ -Methyl- $\alpha$ -pyrophtalon.

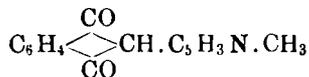
(Eingegangen am 9. October 1905.)

Hr. Scholze<sup>2)</sup> stellte für die Natriumverbindung des von ihm dargestellten  $\alpha'$ -Methyl- $\alpha$ -pyrophtalons die Formel



auf und fügte bei, dass diesem bimberroth gefärbten Salze nach der »Eibner'schen Theorie« obige Constitution zukomme.

Ich bemerke hierzu zunächst, dass ich die bisher untersuchten Chinophtalone und auch das Pyrophtalon von H. v. Huber<sup>3)</sup> als Indandione auffasse und daher für das  $\alpha'$ -Methyl- $\alpha$ -pyrophtalon bis zum Gegenbeweis die Formel



annehme. Es steht dahin, ob die asymmetrische Form bei Chino- und Pyro-Phtalonen die einzig stabile zu werden vermag. Nach meinen bisherigen Erfahrungen ist sie die labile, manchmal überhaupt nicht auftretende<sup>4)</sup>. Hr. Scholze hat die asymmetrische Formel seines Pyrophtalons nicht bewiesen.

Ich kann ferner keinen Anspruch darauf machen, die Hypothese von der Constitution der Alkaliverbindungen der Phtalone meine eigene zu nennen. Ich wendete lediglich die Theorie der Pseudosäuren von Hantzsch auf den vorliegenden Fall an.

<sup>1)</sup> Methylalkohol wurde gleichfalls gut esterificirt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2806 [1905].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 3023 [1904].

<sup>4)</sup> Vergl. A. Eibner und H. Merkel, diese Berichte 35, 1656 und 2297 [1902]; 37, 3006 [1904]. A. Eibner, diese Berichte 36, 1860 [1903]; A. Eibner und K. Hofmann, diese Berichte 37, 3011, 3018; A. Eibner, diese Berichte 37, 3605 [1904]; A. Eibner, Chemiker-Zeitung 28, No. 100 [1904].