

bare primäre Produkte unter solchen Bedingungen umlagern, unter denen die Bildung der Azofarbstoffe gewöhnlich erfolgt, würde in dieser Hinsicht von Wichtigkeit sein.

Die Fortführung seiner interessanten Untersuchungen wird es Hrn. Dimroth hoffentlich bald ermöglichen, die im Vorstehenden aufgeworfenen Fragen zu entscheiden.

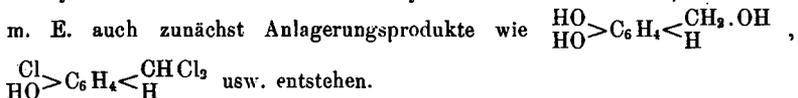
Greifswald. Chemisches Institut.

### 671. Joseph Gyr: Über Veresterung, Esterverseifung und Salzbildung bei arylierten Essigsäuren und einigen Abkömmlingen derselben<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 26. November 1908.)

Die tertiären aromatischen Säuren, für welche in den letzten Jahren bequeme Darstellungsmethoden gefunden wurden<sup>2)</sup>, zeichnen sich in verschiedener Hinsicht durch ihr eigentümliches Verhalten aus. Sie sind meist sehr schwache Säuren, wie zuerst an der Triphenyl-essigsäure nachgewiesen wurde<sup>3)</sup>, während man im Gegenteil von dem Vorhandensein dreier Aryle eine stark acidifizierende Wirkung, ähnlich jener der Chloratome in der Trichloressigsäure, erwarten sollte; sie sind einer direkten Esterifikation mittels Alkohol und Salzsäure sehr schwer zugänglich; endlich spalten sie beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur oder beim Er-

Seitenstücke zur ersten Reaktion würden beispielsweise die gleichfalls unter dem Einfluß von Alkali verlaufenden Synthesen der Oxyalkohole oder Oxyaldehyde aus Phenolen und Formaldehyd oder Chloroform sein, bei denen m. E. auch zunächst Anlagerungsprodukte wie



<sup>1)</sup> Vergl. die gleich betitelt Habilitationsschrift, Freiburg (Schweiz) 1908.

<sup>2)</sup> Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **36**, 145 [1903]; J. Schmidlin, ebenda **39**, 634 [1906]; **41**, 441 [1908]; Bistrzycki und Mauron, ebenda **40**, 4060 und 4063 [1907]; Bistrzycki und Nowakowski, ebenda **34**, 3063 [1901]; Bistrzycki und Wehrbein, ebenda **34**, 3079 [1901]; Geipert, ebenda **37**, 664 [1904]; v. Liebig, ebenda **36**, 3046, 3051 [1903]; Journ. f. prakt. Chem. N. F. **72**, 146 [1905]; Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 65 [1906]; Bistrzycki und Blaser, ebenda **41**, 692 [1908]; v. Liebig, ebenda **41**, 1645 [1908]; Ann. d. Chem. **360**, 206 [1908]; Tarczynski, Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1904.

<sup>3)</sup> Elbs und Tölle, Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 622 [1885].

wärmen meist quantitativ Kohlenmonoxyd ab und gehen dabei in die betreffenden Carbinole über, ein Verhalten, das im unterzeichneten Laboratorium durch Bistrzycki und seine Schüler eingehend untersucht worden ist.

Um diese interessanten Eigenschaften der tertiären aromatischen Säuren, speziell ihr Verhalten bei der Veresterung, zu erklären, hat man schon verschiedene Gründe in Erwägung gezogen<sup>1)</sup>. Es bestand die Hoffnung, daß ein systematischer Vergleich der verschiedensten arylierten Essigsäuren bei der Veresterung und Esterverseifung und des variierenden Einflusses bei wechselnder Zahl von Arylgruppen einen Beitrag zur Lösung der Frage bieten würde. In der vorliegenden Arbeit, welche sich mit der genannten Aufgabe beschäftigt, wird ferner auch eine Anzahl von Salzen tertiärer aromatischer Säuren beschrieben, die bis jetzt nicht oder nur schwer zugänglich waren.

### 1. Esterifikation arylierter Essigsäuren.

Alkylierte Essigsäuren sind zuerst von Menshutkin<sup>2)</sup> und später unter abgeänderten Bedingungen (Anwendung von äthylalkoholischer Salzsäure als Katalysator) von J. Sudborough und L. Lloyd<sup>3)</sup> einem vergleichenden Studium bezüglich der Esterifizierbarkeit unterworfen worden. Es ergab sich, daß Substituenten an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome die Esterifizierung verzögern; die letzteren Autoren fanden folgende Esterifikationskonstanten bei äthylalkoholischen Lösungen:

für $\text{CH}_3\text{.COOH}$	. . . . .	3.661
» $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.COOH}$	. . . . .	3.049
» $(\text{CH}_2)_2\text{CH.COOH}$	. . . . .	1.0196
» $(\text{CH}_2)_3\text{C.COOH}$	. . . . .	0.0909.

Im Gegensatz zu den Befunden von Lichty<sup>4)</sup>, welcher ohne Katalysator arbeitete, konnten sie einen ähnlichen hemmenden Einfluß auch bei zunehmender Zahl von Halogenatomen in der Essigsäure

<sup>1)</sup> Heyl und V. Meyer, diese Berichte **28**, 2776, 3195 [1895]; Brühl, ebenda **28**, 2981 [1895]; V. Meyer, ebenda **28**, 3195 [1895]; Petrenko-Kritschenko, ebenda **28**, 3203 [1895]; Bistrzycki bei Geipert, Inaug.-Dissert., Freiburg (Schweiz) 1900, S. 15.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **12**, 2168 [1879]; Ann. d. Chim. et de Phys. [5] **23**, 58, 64 [1881]; Journ. f. prakt. Chem. N. F. **25**, 193 [1882]; Zusammenstellung s. Chem. Zentralbl. **1882**, 156.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. **75**, 467 [1899]; vergl. Sudborough und Feilmann, Chem. Zentralbl. **1898**, I. 321; ferner Kistiakowski, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 250 [1898].

<sup>4)</sup> Americ. Chem. Journ. **17**, 27 [1895]; **18**, 590 [1896].

nachweisen<sup>1)</sup> und ebenso bei gleichzeitiger Substitution durch Alkyle und Halogene. Im allgemeinen erleidet die Esterifizierung der Säuren durch Substitution am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom eine Hemmung<sup>2)</sup>.

Nicht so sicher scheint diese Regel zu gelten, wenn als Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom Aryle eintreten; es liegen darüber nur spärliche Untersuchungen vor. Menschutkin<sup>3)</sup> fand bei der Veresterung der Phenylelessigsäure mit Isobutylalkohol eine größere Anfangsgeschwindigkeit (48.82) und ebenso eine höhere Esterifikationsgrenze (73.87), als für Essigsäure (44.36 und 65.38). Heyl und V. Meyer<sup>4)</sup> nennen die Diphenylelessigsäure, Diphenylbromessigsäure und Benzilsäure leicht esterifizierbar; hingegen wird nach ihnen die Triphenylelessigsäure langsam verestert. Bei einem Vergleich der Esterifizierbarkeit der Triphenylelessigsäure und Triphenylacrylsäure gab ihnen die erstere, mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in der Kälte behandelt, 3.45% Ester, die letztere 22.3%; beim Arbeiten in der Wärme erhielten sie nach 3 Stunden von der Triphenylelessigsäure 20%, von der Triphenylacrylsäure 96% Ester<sup>5)</sup>. Bestimmter läßt sich der Einfluß der Phenylgruppen durch folgende, von Sudborough und Lloyd<sup>6)</sup> ermittelten Esterifikationskonstanten erkennen; sie fanden für Essigsäure 3.661, für Phenylelessigsäure 2.068, für Diphenylelessigsäure 0.05586. Diese Zahlen sind mit nicht über Calcium entwässertem Äthylalkohol gewonnen worden; es dürfte ihnen deshalb kaum ein endgültiger Wert zukommen.

Die folgenden Esterifikationsbestimmungen habe ich mit Methylalkohol angestellt, um auch für die sehr langsam esterifizierenden Säuren größere und deshalb besser vergleichbare Werte zu gewinnen; nach Menschutkin<sup>7)</sup> zeichnet sich ja der Methylalkohol vor den anderen primären gesättigten Alkoholen durch die große Anfangsgeschwindigkeit bei der Esterifikation aus. Überdies war ich bestrebt, mit einem möglichst wasserfreien Methylalkohol zu arbeiten, da schon geringe Spuren Wasser die Esterifikationsgeschwindigkeit merklich herabdrücken. Auf dieses Phänomen hat H. Goldschmidt<sup>8)</sup> schon

1) Journ. Chem. Soc. 75, 467 [1899].

2) Vergl. Sudborough und Lloyd, Journ. Chem. Soc. 73, 81 [1898]; Sudborough, Bone und Sprankling, ebenda 85, 534 [1904]; eine Zusammenstellung siehe in Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904. S. 380 ff.

3) Diese Berichte 13, 162 [1880].

4) Diese Berichte 28, 2782, 2792 [1895].

5) Diese Berichte 28, 2788, 2799 [1895].

6) Journ. Chem. Soc. 75, 467 [1899].

7) Diese Berichte 10, 1733 [1877]; 11, 1509 [1878].

8) Diese Berichte 28, 3221 [1895].

vor einer Reihe von Jahren bei der Esterifikation mit stärker wasserhaltigem Äthylalkohol hingewiesen und es neuerdings in Gemeinschaft mit E. Sunde<sup>1)</sup> an sehr hochprozentigen Alkoholen noch viel mehr ausgeprägt gefunden. Die gleiche verlangsamende Wirkung von kleinen Wassermengen in Alkohol haben Bredig und Fränkel<sup>2)</sup> beim Studium des Zerfalles des Diazoessigesters unter dem katalytischen Einfluß von Pikrinsäure konstatiert. Die Entwässerung des Methylalkohols wurde von mir mit metallischem Calcium vorgenommen und jede neue Probe durch Bestimmung der Esterifikationsgeschwindigkeit an der Phenylessigsäure auf Freisein von Wasser geprüft. Die Arbeitsweise ist in der folgenden Abhandlung über »Entwässerung von technischem Methylalkohol« beschrieben.

Zur Bestimmung der Esterifikationskonstanten wurde vor jedem neuen Versuch eine  $\frac{1}{5}$ -n. methylalkoholische Chlorwasserstoffsäure durch Einleiten von gut getrocknetem Chlorwasserstoffgas in absoluten Methylalkohol frisch bereitet und gleichzeitig eine  $\frac{1}{5}$ -n. methylalkoholische Lösung der zu untersuchenden Säure hergestellt. Beide Lösungen wurden im Ostwaldschen Thermostaten auf 25° vorgewärmt, dann je 10 ccm derselben in mehreren gut schließenden und ebenfalls vorgewärmten Flaschen zusammengegeben. Das 20 ccm betragende Gemisch war nun sowohl an Chlorwasserstoff als Katalysator, wie auch an organischer Säure  $\frac{1}{10}$ -n. ( $a = 20$ , d. h. bei Beginn des Versuchs waren 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. organischer Säure vorhanden); es wurde weiter im Thermostaten belassen. Nach bestimmten Zeitintervallen  $t$  (in Stunden ausgedrückt), deren Länge sich nach der Schnelligkeit der Veresterung richtete, wurde die Menge unveränderter Säure ( $a-x$ ) in den einzelnen Proben mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge zurücktitriert. Die Berechnung der Esterifikationskonstanten erfolgte nach der bekannten Gleichung  $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ .

Die Essigsäure (ein wiederholt destilliertes Präparat »Kablbaum«) zeigt die hohe Anfangskonstante 7.758 (Tabelle 1), welche aber bei fortschreitender Reaktion stark abfällt. H. Goldschmidt<sup>3)</sup> erklärt diese Abnahme der Konstante in hochprozentigem Alkohol durch den zunehmenden Gehalt an Wasser, das sich bei der Reaktion bildet. Infolge des raschen Arbeitens, welches die Veresterung der Essigsäure erheischt, sind auch die Schwankungen in der Konstante unvermeid-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 712 [1906]; vergl. ferner Goldschmidt u. Udby, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 728 [1907].

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 525 [1905]; diese Berichte **39**, 1756 [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **28**, 3222 [1895], Fußnote; **39**, 719 [1906].

lich. Nach etwas mehr als 2 Minuten sind von dieser Säure bereits 50 % verestert.

Bei der Phenyl-essigsäure mit der Anfangskonstante 3.566 (Tabelle 2) sind die 50 % erst nach etwa 5 Minuten verestert, bei der Diphenyl-essigsäure mit der Konstante 0.202 (Tabelle 3) gar erst nach 1 1/2 Stunden, und dieser Wert war bei der Triphenyl-essigsäure selbst nach 100 Stunden noch bei weitem nicht erreicht. Die Esterifikationsbestimmungen der letzteren Säure (Tabelle 4) wurden wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Methylalkohol mit 1/20-n. Lösungen vorgenommen; ebenso war auch die methylalkoholische Salzsäure 1/20-n. Für einen Vergleich mit den anderen Säuren müßten deshalb die Werte der Konstanten verdoppelt werden. Durch besondere Parallelversuche wurden hier auch die während der langen Versuchsdauer sich bildenden Mengen Methylchlorid in Rechnung gezogen. Doch möchte ich den Konstanten der Triphenylessigsäure, die sehr stark abfallen, nur eine beschränkte, für den Vergleich mit den anderen Säuren jedoch wohl genügende Exaktheit zumessen.

Dieser Vergleich zeigt, daß die eintretenden Phenylgruppen die Esterifikationskonstante der Essigsäure in zunehmendem Grade zu verkleinern vermögen, und zwar erniedrigt sie eine Phenylgruppe um etwa die Hälfte, zwei Phenylgruppen auf den 38. Teil und drei Phenylgruppen machen sie etwa 7700—50000-mal kleiner.

Tabelle 1.  
Essigsäure.

t	a-x	K
0.017	14.85	7.758
0.033	11.40	7.324
0.067	6.38	7.443
0.100	3.39	7.708
0.133	2.23	7.146
0.167	1.37	6.986
0.217	0.65	6.868

Tabelle 3.  
Diphenyl-essigsäure.

t	a-x	K
1.0	12.55	0.202
1.5	9.85	0.205
2.0	7.78	0.205
2.5	6.20	0.203
3.0	4.95	0.202
3.5	4.05	0.198
4.0	3.30	0.196

Tabelle 2.  
Phenyl-essigsäure.

t	a-x	K
0.1	8.80	3.566
0.15	5.90	3.535
0.25	2.71	3.472
0.35	1.29	3.401
0.45	0.70	3.235

Tabelle 4.  
Triphenyl-essigsäure.

t	a-x	K
25	19.43	0.000503
50	19.25	0.000332
100	19.15	0.000188
200	19.05	0.000106
400	18.65	0.000076

Die erhaltenen Resultate machen nochmals auf die Esterifikationsbestimmungen aufmerksam, welche Heyl und V. Meyer mit der Triphenylessigsäure angestellt hatten. Wie schon erwähnt, hatten sie bei dreistündigem Einleiten von Salzsäuregas in die siedende, methylalkoholische Lösung der Säure 20 % Ester erhalten. Diese Zahl dürfte zu hoch gegriffen sein; sie wurde nämlich in der Weise festgestellt<sup>1)</sup>, daß das Reaktionsgemisch mit Äther aufgenommen, daraus mit verdünnter Natronlauge die Säure entfernt und der Ester nach dem Trocknen zur Wägung gebracht wurde. Nun aber sind, wie schon Elbs und Tölle<sup>2)</sup>, sowie neuerdings Schmidlin und Hodgson<sup>3)</sup> erwähnen, die Alkalisalze der Triphenylessigsäure leicht hydrolytisch spaltbar. Entfernt man die unveränderte Säure durch Kochen des getrockneten Säureestergemisches mit überschüssigem 10-prozentigem Ammoniakwasser statt mit Alkali, hält aber im übrigen die Arbeitsweise von Heyl und V. Meyer ein, so bekommt man höchstens 10 % Ester. 2.860 g Säure gaben z. B. 0.078 g = 8.2 % Ester vom Schmp. 181–182° (182°), während 2.574 g = 90.0 % unveränderter Säure zurückgewonnen werden konnten. Dabei ist zu bemerken, daß durch Kochen mit Ammoniak der Ester nicht etwa wieder verseift wird.

Es wurde ferner ermittelt, ob Substituenten in einer der Phenylgruppen auch noch einen Einfluß auf die Esterifikation auszuüben vermögen. Es sei der Substituent eine Methylgruppe; die untersuchten Säuren sind die *p*-Tolyl-essigsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , die Phenyl-*p*-tolyl-essigsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ , und die Diphenyl-*p*-tolyl-essigsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$ . Ihre Konstanten (Tabellen 5–7) sind von der gleichen Größenordnung, wie jene der entsprechenden, nicht im Kern substituierten Phenylessigsäuren; um ein kleines höher ist der Wert der Tolylessigsäure.

Tabelle 5.  
*p*-Tolyl-essigsäure.

t	a—x	K
0.1	8.42	3.752
0.2	3.60	3.724
0.3	1.55	3.690
0.4	0.70	3.640
0.5	0.31	3.619
0.6	0.15	3.562

Tabelle 6.  
Phenyl-*p*-tolyl-essigsäure.

t	a—x	K
0.5	15.50	0.221
1.0	12.40	0.209
1.5	9.60	0.212
2.0	7.65	0.209

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **27**, 510 [1894].

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. **32**, 622 [1885].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 441 [1908].

Tabelle 7.  
Diphenyl-*p*-tolyl-essigsäure.

t	a-x	K
50	19.60	0.000175
100	19.35	0.000144
200	19.15	0.000094
400	17.97	0.000116

Die im Kern substituierende Methylgruppe ändert also die Werte der Tabellen 2—4 nicht mehr wesentlich. Die Versuchsserie bestätigt überdies die Befunde der Tabellen 1—4; auch hier ist wiederum der Einfluß der dritten Phenylgruppe auf die Esterifikationsgeschwindigkeit weitaus am stärksten.

Eine weitere Versuchsserie (Tabellen 8—10) umfaßt Säuren mit Phenolcharakter; es sind die *p*-Oxyphenylessigsäure, die *p*-Oxydiphenylessigsäure und die *p*-Oxytriphenylessigsäure. Die Anfangsgeschwindigkeit bei der Veresterung der *p*-Oxyphenyl-essigsäure ist merklich größer als bei der Phenylessigsäure, bei der *p*-Oxydiphenylessigsäure ungefähr gleich groß wie bei der Diphenylessigsäure und wiederum sehr klein bei der *p*-Oxytriphenylessigsäure. Sehr auffallend ist das starke Sinken der Konstante bei der *p*-Oxyphenylessigsäure; es scheint hier nicht einzig von dem in der absolut-alkoholischen Lösung sich bildenden Wasser<sup>1)</sup>, sondern auch von der Natur der Säure beeinflusst zu sein.

Tabelle 8.  
*p*-Oxy-phenylessigsäure.

t	a-x	K
0.1	8.0	3.979
0.2	3.5	3.785
0.3	1.9	3.408
0.4	1.2	3.055
0.5	0.7	2.912
0.6	0.5	2.670

Tabelle 9.  
*p*-Oxy-diphenylessigsäure.

	a-x	K
0.5	15.8	0.205
1.0	12.6	0.201
1.5	10.1	0.198
2.0	8.2	0.194
3.0	5.7	0.182

Tabelle 10.  
*p*-Oxy-triphenylessigsäure.

t	a-x	K
100	18.50	0.000339
200	18.20	0.000315
400	18.10	0.000184

<sup>1)</sup> Vergl. H. Goldschmidt, loc. cit., ferner Kailan, Monatsh. f. Chem. 27, 550 [1906].

Der Einfluß von Phenylgruppen neben der Hydroxylgruppe am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom wurde an der Glykolsäure,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ , der Mandelsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ , und der Benzilsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ , studiert (Tab. 11—13).

Überraschend und schwer zu erklären ist die hohe Anfangskonstante der Glykolsäure (9.859), welche jene der Essigsäure (7.758) — beide sind nach einer Minute gemessen — stark übersteigt, während bei allen bisher erwähnten Säuren irgend ein Substituent in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe eine Hemmung der Esterifikationsgeschwindigkeit verursachte. — Die Mandelsäure weist wieder eine kleinere Esterifikationskonstante (3.098) auf als die Phenylessigsäure (3.566); die Konstante ist jedoch bedeutend größer als jene der Diphenylessigsäure (0.202), und ebenso ist auch der Wert für die Benzilsäure viel höher als für die Triphenylessigsäure, trotzdem beide letzteren Säuren alle drei Methylwasserstoffatome der Essigsäure durch Substituenten ersetzt haben. Es ist daraus ersichtlich, daß die dritte Phenylgruppe (oder allgemein ein Aryl) in ihrer stark verzögernden Wirkung nicht durch die Hydroxylgruppe (oder ein Nicht-Aryl) ersetzt werden kann.

Tabelle 11.  
Glykolsäure.

t	a—x	K
0.017	13.70	9.859
0.033	9.55	9.631
0.067	4.62	9.546
0.100	2.55	8.945
0.188	1.40	8.662
0.200	0.50	8.010

Tabelle 12.  
Mandelsäure.

t	a—x	K
0.100	9.80	3.098
0.200	4.80	3.099
0.217	2.73	3.053
0.383	1.45	2.973
0.467	0.95	2.836
0.550	0.55	2.835

Tabelle 13.  
Benzilsäure.

t	a—x	K
1.0	19.20	0.0177
27.0	9.20	0.0129
75.0	2.15	0.0129

Von chlorierten Essigsäuren wurden nur die Chloressigsäure und Phenylchloressigsäure untersucht (Tab. 14 und 15); die Diphenylchloressigsäure eignet sich nicht für Esterifikationsbestimmungen, da sie mit methylalkoholischer Salzsäure in ganz kurzer Zeit alles Chlor in Form von Chlorwasserstoff abspaltet. Die Chlor-essigsäure ergab

eine bedeutend niedrigere Konstante (2.355) als die Phenylessigsäure (3.566), während sie Sudborough und Lloyd bei ihren Versuchen mit Äthylalkohol größer gefunden hatten (Chloressigsäure 2.432, Phenylessigsäure 2.068). Die Phenyl-chlor-essigsäure wird rascher esterifiziert als die Diphenylessigsäure.

Tabelle 14.  
Chlor-essigsäure.

t	a-x	K
0.05	15.25	2.355
0.10	11.25	2.499
0.20	6.60	2.407
0.30	3.85	2.385
0.40	2.70	2.174
0.50	1.90	2.045

Tabelle 15.  
Phenyl-chlor-essigsäure.

t	a-x	K
0.5	11.98	0.445
1.0	7.30	0.438
1.5	4.50	0.432
2.0	3.00	0.412
2.5	2.20	0.383
3.0	1.50	0.375
3.5	1.05	0.366

Eine letzte Bestimmung wurde an der *m*-Methoxy-*p*-oxy-triphenylessigsäure von Bistrzycki und Tarczynski angestellt, welche als tertiäre Säure wieder sehr langsam verestert wird. Die Konstante wurde nach 100 Stunden zu 0.000175 gefunden.

## 2. Verseifung der Ester arylierter Essigsäuren.

Untersuchungen über die Verseifung substituierter Essigsäureester wurden angestellt von Reicher<sup>1)</sup>, de Hemptinne<sup>2)</sup>, Löwenherz<sup>3)</sup>, van Dijken<sup>4)</sup>, Sudborough und Feilmann<sup>5)</sup>. Dabei wurden als verseifende Mittel teils Basen, teils Säuren verwendet. Bei der Verseifung der Äthylester von methylierten Essigsäuren mittels Natronlauge fanden Sudborough und Feilmann eine deutliche Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von der Konstitution der Ester. Am raschesten wird der Ester der Essigsäure verseift, dann folgen jene der Propionsäure, Isobuttersäure, Trimethylessigsäure, also in der gleichen Reihenfolge, in der sich die Schnelligkeit ihrer Entstehung ausdrückt. Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom hemmen also die Verseifungsgeschwindigkeit. Andere der genannten Autoren fanden einzelne Abweichungen von dieser Regel. Namentlich scheinen auch die

1) Ann. d. Chem. **228**, 257 [1885].

2) Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 561 [1894].

3) Ztschr. f. phys. Chem. **15**, 389 [1894].

4) Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 106 [1895].

5) Chem. Zentralbl. **1898**, I, 321; vergl. Journ. Chem. Soc. **75**, 467 [1899].

halogenierten Essigsäureester rascher verseift zu werden als der Essigsäureester selbst.

Von arylierten Essigsäureestern wurden die Äthylester der Phenyllessigsäure und Mandelsäure durch Findlay und Turner<sup>1)</sup> untersucht. Der letztere Ester wurde bedeutend rascher verseift als jener der Phenyllessigsäure. — Von dem Triphenyllessigsäureäthylester erwähnen Schmidlin und Hodgson<sup>2)</sup>, daß er sehr schwer zu verseifen sei.

Die Versuche über die Verseifung der arylierten Essigsäureester wurden mit methylalkoholischer Lösung vorgenommen, da die untersuchten Ester in Wasser unlöslich sind. Der dazu verwendete Methylalkohol war nicht absolut wie bei den Veresterungsversuchen, sondern nur einmal über Natrium destilliert. Nach Versuchen von Kremann<sup>3)</sup> ist ein kleiner Gehalt an Wasser im Methylalkohol von nur geringem Einfluß auf die Verseifungskonstante. — Je 100 ccm einer  $\frac{1}{5}$ -normalen methylalkoholischen Esterlösung und einer ebenfalls  $\frac{1}{5}$ -normalen methylalkoholischen Kalilauge, beide auf 25° vorgewärmt, wurden mit einander vermischt und bei 25° im Thermostaten stehen gelassen. Nach bestimmten Zeiten wurden 20 ccm herauspipettiert und die für die Veresterung nicht verwendete Kalilauge mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure titriert. Die Berechnung erfolgte nach der

$$\text{Gleichung: } aK = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}$$

K = Geschwindigkeitskonstante,

t = Zeit in Stunden,

x = Menge verseiften Esters,

a = Menge der für die Verseifung jeder einzelnen Probe angewandten  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (20 ccm).

Die folgenden Tabellen zeigen, daß durch Eintritt einer Phenylgruppe die Verseifungskonstante des Essigsäuremethylesters beinahe um das Doppelte wächst; durch Eintritt zweier Phenylgruppen sinkt sie auf den vierten Teil ihres Betrages und entzieht sich wegen der auffallenden Langsamkeit des Reaktionsverlaufs beim Eintritt dreier Phenylgruppen der Messung; die letztere geringe Verseifungsgeschwindigkeit des Triphenyllessigsäureesters weist ebenfalls der Diphenyl-*p*-tolyllessigsäureester auf.

1) Journ. Chem Soc. **87**, 747 [1905].

2) Diese Berichte **41**, 444 [1908].

3) Monatsh. f. Chem. **26**, 281 [1905].

Tabelle 16.  
Essigsäure-methylester.

t	a-x	aK
27.5	15.61	0.0102
51.0	13.35	0.0098
77.0	11.40	0.0098
118.0	9.50	0.0094
246.0	6.53	0.0084

Tabelle 17.  
Phenyl-essigsäuremethylester.

t	a-x	aK
17.0	15.15	0.0178
24.0	13.90	0.0174
48.0	10.90	0.0168
96.0	7.85	0.0163
144.0	6.15	0.0156
212.0	4.71	0.0153
312.0	3.55	0.0149

Tabelle 18.  
Diphenyl-essigsäuremethylester.

t	a-x	aK
17.0	19.00	0.0031
24.0	18.57	0.0032
96.0	16.25	0.0024
212.0	13.50	0.0023
312.0	11.80	0.0022
504.0	10.20	0.0020

Tabelle 19.  
Triphenyl-essigsäure-  
methylester.

t	a-x	aK
120	20.0	—
480	20.0	—

Tabelle 20.  
Diphenyl-*p*-tolyl-essigsäure-  
methylester.

t	a-x	aK
120	20.0	—
480	19.92	—

Während bei der Veresterung der arylierten Essigsäuren unzweifelhaft die Konstitution von maßgebendem Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion ist, scheint dies bei der Verseifung der entsprechenden Ester nicht mehr durchweg zuzutreffen; vielleicht daß in letzterem Falle die Acidität der Säure eine Rolle spielt <sup>1)</sup>.

Die Ester der Triphenylessigsäure und der Diphenyl-*p*-tolylessigsäure wurden noch weiter auf ihre Beständigkeit geprüft, nämlich einmal durch 5-stündiges Erhitzen mit der äquimolekularen Menge  $\frac{1}{10}$ -*n*. methylalkoholischer Kalilauge und in einer anderen Probe durch einstündiges Erhitzen mit der doppelten, zur Verseifung nötigen Menge *n*-Kalilauge. Die nachfolgende Titration bewies in beiden Fällen, daß

<sup>1)</sup> Vergl. Sudborough und Feilmann, auch Sudborough und Lloyd, loc. cit.

kein Ester verseift war. Die drei  $\alpha$ -ständigen Arylgruppen dieser tertiären Säuren setzen also sowohl der Veresterung, wie auch der Verseifung ihrer Ester Hindernisse entgegen, wie man sie ähnlich nur mehr bei den diorthosubstituierten Benzoesäuren und Naphthoesäuren und deren Estern gefunden hat.

### 3. Salze der Triphenyl-essigsäure und der Diphenyl-*p*-tolyl-essigsäure.

#### a) Salze der Triphenyl-essigsäure.

Die ersten Versuche, Salze der äußerst schwachen Triphenyl-essigsäure zu gewinnen, wurden von Elbs und Tölle <sup>1)</sup> angestellt; sie begegneten dabei verschiedenen Schwierigkeiten. Analysiert wurde von ihnen nur ein normales Silbersalz, das sie neben einem basischen Silbersalz erhalten hatten; auch die Verbindungen mit Kupfer, Cadmium und Blei sind nach ihnen basische Salze.

Es ist mir nun gelungen, zunächst das Ammoniumsalz dieser Säure und daraus eine Anzahl anderer Salze zu gewinnen, die sich sämtlich als normal zusammengesetzt erwiesen.

Das Ammoniumsalz <sup>2)</sup> krystallisiert aus der Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniakwasser in langen, feinen Nadelchen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kaltem Äthylalkohol, noch leichter in Methylalkohol. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sich das Salz vollständig in freie Säure und Ammoniak; auch an der Luft verwittert es und verliert nach einigem Stehen alles Ammoniak neben Krystallwasser; aus letzterem Grunde ist es äußerst schwierig, übereinstimmende Analysenzahlen zu gewinnen.

0.1603 g Sbst.: 0.4380 g CO<sub>2</sub>, 0.1020 g H<sub>2</sub>O. — 0.2167 g Sbst.: 0.5678 g CO<sub>2</sub>, 0.1347 g H<sub>2</sub>O. — 0.2125 g Sbst.: 0.5606 g CO<sub>2</sub>, 0.1314 g H<sub>2</sub>O. — 0.2207 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 709.5 mm).

C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> N + H <sub>2</sub> O.	Ber. C 74.30,	H 6.50,	N 4.34.
C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> N + 1½ H <sub>2</sub> O.	» » 72.29,	» 6.63,	» 4.22.
	Gef. » 74.52, 71.46, 71.94,	» 7.07, 6.91, 6.87,	» 4.08.

Das Kaliumsalz scheidet sich aus der Lösung der Säure in überschüssiger verdünnter Kalilauge in feinen, weißen Nadeln ab. Es gelang zwar, dasselbe aus einer sehr konzentrierten wäßrigen Lösung umzukrystallisieren; doch neigt es dabei, wie schon Elbs und Tölle bemerkten, stark zur Dissoziation.

0.9723 g lufttrockne Sbst., bei 120° getrocknet: 0.1253 g H<sub>2</sub>O. — 0.4644 g lufttrockne Sbst., bei 120° getrocknet: 0.0582 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>K + 1½ H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 12.12. Gef. H<sub>2</sub>O 12.89, 12.53.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 32, 622 [1885].

<sup>2)</sup> Vergl. Anschütz, Ann. d. Chem. 359, 197 [1908].

0.8442 g Sbst.: 0.2190 g  $K_2SO_4$ .

$C_{20}H_{15}O_2K$ . Ber. K 12.01. Gef. K 11.65.

Die übrigen Salze wurden aus einer mit Wasser mäßig verdünnten alkoholischen Lösung des Ammoniums Salzes durch Ausfällen gewonnen.

Bariumsalz, mit Bariumchlorid gefällt: weißer Niederschlag von mikroskopischen Nadelchen.

0.4515 g Sbst., bei  $120^\circ$  getrocknet: 0.1468 g  $BaSO_4$ .

$(C_{20}H_{15}O_2)_2Ba$ . Ber. Ba 19.31. Gef. Ba 19.14.

Strontiumsalz: feine, weiße Nadelchen.

0.6093 g wasserfreie Sbst.: 0.1711 g  $SrSO_4$ .

$(C_{20}H_{15}O_2)_2Sr$ . Ber. Sr 13.24. Gef. Sr 13.39.

Kupfersalz; hellgrüner Niederschlag.

0.9583 g wasserfreie Sbst., mit Salpetersäure 1.152 zersetzt und elektrolysiert: 0.0972 g Cu.

$(C_{20}H_{15}O_2)_2Cu$ . Ber. Cu 9.97. Gef. Cu 10.14.

#### b) Salze der Diphenyl-*p*-tolyl-essigsäure.

Das Ammoniumsalz krystallisiert aus der Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniakwasser in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadelchen mit 1 Mol. Krystallwasser aus. Das Salz ist in Wasser schwer löslich; in heißem Wasser zersetzt es sich in Ammoniak und die freie Säure. In starkem, kaltem Alkohol löst es sich leichter als die Säure selbst und krystallisiert auf Zusatz von Wasser wieder aus.

0.2022 g Sbst.: 0.5555 g  $CO_2$ , 0.1265 g  $H_2O$ . — 0.2185 g Sbst.: 8.5 ccm N ( $19.5^\circ$ , 705 mm).

$C_{21}H_{21}O_2N + 1 H_2O$ . Ber. C 74.78, H 6.82, N 4.15.

Gef. » 74.93, » 6.95, » 4.15.

Das Natriumsalz wurde aus einer heißen Lösung der Säure in überschüssiger Natronlauge in Nadeln erhalten.

0.5368 g wasserfreie Sbst.: 0.1123 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{21}H_{17}O_2Na$ . Ber. Na 7.11. Gef. Na 6.79.

Das Kaliumsalz scheidet sich aus einer heißen Lösung der Säure in Kalilauge in sechsseitigen Prismen ab.

0.5342 g wasserfreie Sbst.; 0.1372 g  $K_2SO_4$ .

$C_{21}H_{17}O_2K$ . Ber. K 11.51. Gef. K 11.53.

Bariumsalz: weißer Niederschlag von mikroskopischen Nadelchen.

0.4165 g Sbst.: 0.1275 g  $BaSO_4$ .

$(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba$ . Ber. Ba 18.58. Gef. Ba 18.02.

Bleisalz: amorpher, weißer Niederschlag.

0.4191 g Sbst.: 0.1540 g  $PbSO_4$ .

$(C_{21}H_{17}O_2)_2Pb$ . Ber. Pb 25.57. Gef. Pb 25.10.

## Anhang.

Die Mehrzahl der in der vorliegenden Abhandlung untersuchten Säuren und Ester wurde nach den Angaben der Literatur hergestellt; einige Abweichungen davon seien hier kurz erwähnt.

Die Phenyl-*p*-tolyl-essigsäure gewann ich zuerst nach H. A. Michael und J. Jeanprêtre<sup>1)</sup> durch Kondensation von Mandelsäurenitril und Toluol mittels Zinntetrachlorid und Verseifung des isolierten Phenyltolylacetonitrils mit alkoholischer Kalilauge. Viel bequemer läßt sie sich jedoch durch Kondensation von Mandelsäure mit Toluol erhalten.

20 g Mandelsäure werden in 100 ccm siedendem Toluol gelöst und dazu allmählich 52 g (1½ Mol.) Zinntetrachlorid gegeben. Zunächst bilden sich zwei Schichten; auf weitere Zugabe des Zinntetrachlorids geht alles in Lösung. Die schwach gelb gefärbte Lösung wird 2—3 Stdn. im Sieden erhalten, dann abgekühlt und mit Wasser durchgeschüttelt, die wäßrig-alkalische Schicht abgetrennt, filtriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die in öli-ger Form ausfallende Säure wird in Ammoniakwasser gelöst und aus der Lösung mittels Calciumchlorid das Calciumsalz gefällt<sup>2)</sup>. Dieses wird aus Alkohol umkrystallisiert, dann im Mörser mit wenig verdünnter Salzsäure zerrieben; die freie Säure läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Ausbeute an Rohprodukt 19 g.

0.2140 g Sbst.: 0.6235 g CO<sub>2</sub>, 0.1205 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.64, H 6.19.

Gef. » 79.46, » 6.26.

Nach der gleichen Methode wurde versucht, auch die Diphenyl-essigsäure zu gewinnen, nämlich durch Kondensation von Mandelsäure und Benzol mittels wasserfreiem Zinntetrachlorid. Die Reaktion geht zwar von statten, jedoch mit mangelhafter Ausbeute. Während der Reaktion scheidet sich als reichliches Nebenprodukt eine Zinnverbindung in Form einer Krystallmasse ab; diese wurde noch nicht näher untersucht.

Bei der Darstellung der Triphenyl-essigsäure nach der Vorschrift von J. Schmidlin<sup>3)</sup> empfiehlt es sich, das Produkt der Grignardschen Reaktion mit heißem, 10-prozentigem Ammoniak zu behandeln; aus der filtrierten Lösung krystallisiert das Ammoniumsalz in sehr guter Ausbeute aus (s. oben).

<sup>1)</sup> Diese Berichte **25**, 1616 [1892].

<sup>2)</sup> Michael und Jeanprêtre raten an, die Säure über das Bariumsalz zu reinigen; offenbar liegt ein Druckfehler vor, da die genannten Autoren die Analyse des Salzes auf Calcium berechnen. Tatsächlich geht die Reinigung über das Bariumsalz nicht. Vergl. Zincke, diese Berichte **10**, 997 [1877].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 636 [1906].

Der Triphenylessigsäure-methylester, welcher inzwischen auch von J. Schmidlin und Hodgson <sup>1)</sup>, sowie von Bistrzycki und Landtwing <sup>2)</sup> auf recht bequeme Weise aus dem Triphenylacetylchlorid erhalten worden ist, wurde aus dem Kaliumsalz durch Erwärmen mit Methyljodid im Einschlußrohr gewonnen. Aus Benzol umkrystallisiert, bildete er lange, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 182°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, schwer löslich in Äther, Ligroin, Methylalkohol.

0.2240 g Subst.: 0.6858 g CO<sub>2</sub>, 0.1268 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.44, H 5.96.

Gef. » 83.50, » 6.29.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

### 672. Joseph Gyr: Entwässerung des technischen Methylalkohols<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 26. November 1908.)

Für die in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Esterifikationsversuche benötigte ich eines absolut wasserfreien Methylalkohols. Ich gewann ihn aus einem reinen acetonfreien Produkt, das teils von der Firma Hugo Blank & Co., Berlin, teils von Kahlebaum bezogen war, indem ich es in den meisten Fällen zunächst längere Zeit mit frisch gebranntem Kalk kochte, hierauf mehrere Tage bis mehrere Wochen über geglühter Pottasche stehen ließ und schließlich einer mehrmaligen Destillation mit metallischem Calcium in Form frisch gedrehter Späne unterwarf. Das letztere ausgezeichnete, zuerst von L. W. Winkler<sup>2)</sup> an dem Äthylalkohol erprobte Entwässerungsmittel ist, während meine hierauf bezüglichen Versuche bereits im Gange waren, von Klason und Norlin<sup>4)</sup> ebenfalls auf den Methylalkohol übertragen worden. Diese Autoren stellten sich zur Aufgabe, durch Verseifung des Kaliummethylsulfats einen reinen Methylalkohol zu gewinnen, der von ihnen durch wiederholtes Fraktionieren und schließliches Behandeln mit Calciumfeilspänen von Wasser befreit wurde. Neuerdings haben sich auch Perkin und Pratt<sup>5)</sup> mit dem Studium

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 444 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 687 [1908].

<sup>3)</sup> Vergl. die Note zum Titel der vorangehenden Abhandlung (S. 4308).

<sup>4)</sup> Diese Berichte 38, 3612 [1905].

<sup>5)</sup> Arkiv für Kemi 2, Heft 3, Nr. 24; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1480.

<sup>6)</sup> Chem. Zentralbl. 1908, I, 1610.