

Die Reaktionsprodukte von den Versuchen 2, 3 und 4 wurden mit siedendem Methanol in zwei Fraktionen zerlegt. Die charakteristischen Daten des methanolunlöslichen Anteils gibt Tafel 2.

Nr.	Spez. Viscosität 1 g/l Toluol	Mol.-Gew. in Dibromcamphan
2	3.7×10^{-3}	380
3	4.4×10^{-3}	570
4	5.2×10^{-3}	630

Diese drei Polymerisate wiesen auch einen geringen Sauerstoffgehalt auf, der auf einen Einbau von Chinon hindeutet. Die spezifische Viscosität des Polymerisates aus Versuch 6, bezogen auf die Konzentration 1 g/l in Toluollösung, war 0.055, lag also zwischen dem Wert des bei höherer Chinonkonzentration (0.024) und des ohne Chinonzusatz (0.12) gewonnenen Produkts.

Wie Versuche mit Chinon in Toluollösung zeigten, ist dieses bei Abwesenheit von Styrol unter den gewählten Versuchsbedingungen beständig.

Man sieht also, daß auch bei Gegenwart von Chinon Polymerisation stattfindet, die aber, wie wir auch schon in unserer I. Mitteilung zeigten, zu sehr niedrigmolekularen Produkten führt. Da das Chinon bei der Stabilisierung durch das Styrol hydriert wird, kann man erwarten, daß in Analogie zu den von Dimroth bei anderen Dehydrierungen durch Chinone gefundenen Verhältnissen³⁾ eine Beziehung zwischen der stabilisierenden Wirkung verschiedener Chinone und ihrer Affinität zu Wasserstoff vorhanden ist. Es wird untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen dem Oxydationspotential verschiedener Chinone und der Kettenlänge der bei ihrer Gegenwart entstehenden Polymerisate besteht.

Schließlich sind wir der Meinung, daß durch unsere Versuche die Notwendigkeit der Aktivierung einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung im Styrol für das Eintreten der Polymerisation zumindest sehr wahrscheinlich gemacht wird. Auf diesen Umstand wies schon die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus polymerisierendem Styrol und Tetrachlorkohlenstoff hin⁴⁾.

179. Franz Adickes und Veronika Krawczyk: Zur Kenntnis der Umesterungsreaktion bei Carbonsäureestern (II. Mittell.).

[Aus d. Physiol.-chem. Institut d. Militärärztlichen Akademie, Berlin.]

(Eingegangen am 2. Juli 1941.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß die Umesterungsreaktion von Carbonsäureestern überraschend stark von der Konstitution der Ester beeinflußt wird. So erfolgte bei gewissen Estern der Austausch selbst von in der „Haftfestigkeit“ so ähnlichen Alkoxylen wie Äthoxyl und Methoxyl

³⁾ O. Dimroth, *Angew. Chem.* **46**, 571 [1933].

⁴⁾ J. W. Breitenbach u. A. Maschin, *Ztschr. physik. Chem. (A)* **187**, 175 [1940].

¹⁾ B. **70**, 2119 [1937].

ohne Zusatz von basischen oder sauren Katalysatoren in kurzer Zeit schon bei 20° oder 65°²⁾. Als derartig leicht durch Methanol umzuesternde Äthylester hatten sich die der β -Diphenylen- β -brom-brenztraubensäure, der 2-Brom-indandion-(1.3)-carbonsäure-(2), der Indandion-(1.3)-carbonsäure-(2) und das 4-Nitro-Derivat³⁾ der letztgenannten erwiesen. Eine Umesterung nur in geringem Ausmaß wurde bei Ameisensäure-, Benzoylameisensäure-, Dioxymalonsäure- und Oxomalonsäureester festgestellt. 19 andere Ester wurden unter den milden Bedingungen 8-stdg. Kochens mit wasserfreiem Methanol nicht in nachweisbarem Umfang verändert, darunter einige, deren nahe Verwandtschaft mit den erstgenannten, so leicht umzuesternden dies nicht hätte erwarten lassen. Zu der 1. Estergruppe ist noch ein Beispiel aus dem Schrifttum zu rechnen, nämlich das Azodicarbonsäure-methylester- β -pyridylamid $C_5H_4N.NH.CO.N:N.CO_2CH_3$ von Diels und Behnen⁴⁾, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äthanol in den Äthylester umgewandelt wird. Zu den nicht umgeesterten Estern dagegen gehört nach Angabe von G. Wanag⁵⁾ auch der Diphthalylbernsteinsäureester (= Bis-[indandion-carbonsäureester]).

Die beabsichtigte Untersuchung einer großen Reihe weiterer, teils neu herzustellender Ester wurde durch das Fehlen von Mitarbeitern und anderweitige Beanspruchung verzögert. Aus diesem Grund umfaßt auch diese Mitteilung mit der Untersuchung von 22 weiteren Estern erst einen Teil des noch zu prüfenden Materials. Die Untersuchung des Einflusses der Alkoholkomponente⁶⁾ fehlt noch völlig, also die Umesterung von Estern anderer Alkohole als Methanol und Äthanol. Hierüber finden sich zwar verschiedene ältere und neuere Angaben, die aber kaum vergleichbar sind.

²⁾ Bei stark verschiedenen Alkoholen und hohen Temperaturen sind schon öfters Umesterungen ohne Katalysatoren beobachtet: Diphenyloxalat durch Benzylalkohol, Naphthole oder Nitrophenol (C. A. Bischoff u. A. v. Hedenström, B. **85**, 3441, 3448, 3451 [1902]), Oxalsäureäthylester durch Glykol (C. A. Bischoff, B. **40**, 2805 [1907]), Tristearin durch Äthanol bei 200° (Ad. Grün, B. **54**, 294 [1921]), Hydrochinon-dibenzoat durch Isoamylalkohol, Glykol oder Benzylalkohol (G. A. Varvoglis, B. **71**, 2488 [1938] bei der Untersuchung der katalytischen Wirkung von anorganischen Salzen bei der Umesterung). — Auf die Umesterung durch Methanol wurden ferner von E. Berner u. A. Hjulstad, B. **71**, 2052 [1938] die Acetate von Cyclohexanol, α - und β -Phenyläthanol, *d*-Borneol, Diphenylcarbinol und Benzylalkohol geprüft anlässlich des Studiums der hochinteressanten katalytischen Wirkung von Metalloberflächen auf die Umesterungen. Für die präparative Darstellung von säure- und alkaliempfindlichen Estern dürften diese Katalysatoren Bedeutung haben.

³⁾ Beobachtet von W. Theilacker u. W. Schmidt, B. **70**, 2121 [1937].

⁴⁾ B. **56**, 562 [1923].

⁵⁾ B. **72**, 975 [1939].

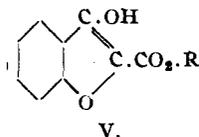
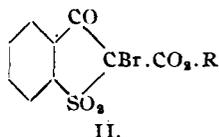
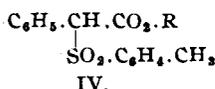
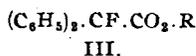
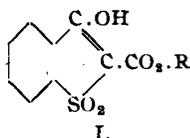
⁶⁾ Dieser Einfluß dürfte sehr stark sein: s. Fußn. 2 u. E. Demole, A. **177**, 49 [1875], Essigesterbildung aus Glykoldiacetat und Äthanol; E. Fischer u. M. Bergmann, B. **51**, 1792 [1918], dasselbe aus acetylierten Galloyl-zuckern; H. Meerwein u. H. Sönke, Journ. prakt. Chem. [2] **187**, 295 [1933], Ring-Ketten-Tautomerie bei den Glykolestern der Tri- und Dichloressigsäure $C_6H_5.CO_2CH_2CH_2.OH \rightleftharpoons C_6H_5.C(=O)-O-CH_2$

die von gesteigerter Anlagerungsfähigkeit der Carboxylgruppe zeugt. Wenn man Anlagerung des umesternden Alkohols an die CO-Gruppe und darauf folgende Abspaltung des ursprünglichen Alkohols als den gegebenen Verlauf der Umesterung ohne Katalysatoren annimmt, so muß hier eine Änderung gegenüber dem durch Methanol nicht umgeesterten Äthylester (Mitteil. I: B. **70**, 2119 [1937]) vorliegen.

Bei den neu untersuchten Estern⁷⁾ fanden wir ganz ausgeprägt leichte Umesterbarkeit nur beim 3-Oxy-[thionaphthen-*S*-dioxyd]-carbonsäure-(2)-äthylester (I). Bei dem Standardversuch (8-stdg. Kochen mit 10 Mol. wasserfreiem Methanol) trat nämlich zu etwa 70% Umesterung ein.

In der Größenordnung von 10% lagen dagegen die Umesterungen bei den Äthylestern der Methan-tricarbonsäure, Phenyl-cyan-essigsäure, Dioxobernsteinsäure und 3-Oxo-2-brom-[thiocumaran-*S*-dioxyd]-carbonsäure-(2) (II).

Etwa 1 bzw. 3% Umesterung zeigten Phenyl-cyan-malonester und 3-Methoxy-[thionaphthen-*S*-dioxyd]-carbonsäure-(2)-ester (in I Methoxy statt Oxy).



Keine Anzeichen für Umesterung ließen sich nach 8-stdg. Kochen in 10 Mol. Methanol bei den Äthylestern folgender Säuren erkennen:

Methan-tetracarbonsäure, Fumarsäure (K), Acetylen-dicarbonsäure, Traubensäure, Glykokoll-chlorhydrat (K), Cyanessigsäure (K), Benzensäure⁸⁾, Diphenyl- α -fluor-essigsäure (K)⁹⁾ (III), Diphenyl-cyanessigsäure, Diphenoxy-malonsäure, α -*p*-Toluylsulfon- α -phenyl-essigsäure¹⁰⁾ (IV), Nicotinsäure, 3-Oxy-cumaron-carbonsäure-(2) (K)⁹⁾ (V), 3-Methoxy-cumaron-2-carbonsäure (K)⁹⁾.

Diese Ester wurden unverändert quantitativ oder nahezu quantitativ zurückgewonnen, und in den Fraktionen des abdestillierten Methanols ließ sich mit der Jodoformprobe kein Äthanol nachweisen. Dagegen blieb der Dibenzoyl-bromessigsäure-äthylester (K) nur zu 35% unverändert. Durch Alkoholyse war Benzoesäuremethylester gebildet worden, der im Vakuum abdestilliert und identifiziert wurde. Der Rückstand bestand aus fast analysenreinem Benzoyl-bromessigsäure-äthylester.

Den 2-Brom-cumaron-(3)-carbonsäure-(2)-ester zu prüfen, mußte wegen seiner Zersetzlichkeit aufgegeben werden.

Was nun die Abhängigkeit der Leichtigkeit der Umesterung von der Esterkonstitution betrifft, so beweist der Überblick über das bis jetzt gesammelte Material, daß diese Abhängigkeit außerordentlich groß ist, daß sie aber nicht ohne weiteres auf einen Nenner zu bringen ist. Man kann noch keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten ableiten, nach denen sich das

⁷⁾ Die von meiner Mitarbeiterin untersuchten Ester sind im Versuchsteil und bei den nicht umgeesterten Estern durch den Zusatz (K) gekennzeichnet.

⁸⁾ Zur Darstellung: F. Adickes, Journ. prakt. Chem. [2] 150, 90 [1938].

⁹⁾ F. Adickes: Über die Herstellung einiger Säuren und Ester, IV, erscheint demnächst. ¹⁰⁾ F. Adickes, Journ. prakt. Chem. [2] 150, 86 [1938].

Verhalten irgendeines Esters voraussagen ließe. Vergleiche und Parallelen lassen sich fast nur zwischen nahverwandten Estern ziehen.

So ist es verständlich, wenn der Dioxo-bernsteinsäureester leichter umgeestert wird als der Oxo-malonester, und daß der Phenyl-cyan-malonester schwache Umesterung zeigt, nicht aber der Diphenyl-cyan-essigester und Cyan-essigester.

Es ist auch ersichtlich, daß der Verlust der Möglichkeit des Auftretens tautomerer Formen eine Schwächung oder gänzlichen Verlust der Neigung zur Umesterung mit sich bringt: Phenyl-cyan-essigester \rightarrow Phenyl-cyan-malonester; Methantricarbonsäureester \rightarrow Methantetracarbonsäureester (bzw. die anderen nicht umgeesterten Malonester: Diphenoxy-, Dibrom-, Benzal-malonester); 3-Oxy-[thionaphthen-*S*-dioxyd]-carbonsäure-(2)-ester \rightarrow 3-Methoxy-[thionaphthen-*S*-dioxyd]-carbonsäure-(2)-ester. — Hierbei handelt es sich in den zwei ersten Fällen offensichtlich um die Verbesserung der Weiterleitung eines Einflusses der „Schlüsselatome“ O bzw. N durch die in der Enolform entstehende α,β -Doppelbindung, im letzten Fall um die Schwächung dieses Einflusses durch die Methylgruppe. Dieser Einfluß wird aber durch Einführung von Brom in α -Stellung bei weitem überboten.

Ferner ist es verständlich, daß, wenn auch die Sulfogruppe in α -Stellung zusammen mit Phenyl noch keinen merklichen Einfluß hat, sich die drei Thionaphthen (bzw. Thiocumaran)-*S*-Dioxyd-ester als leicht umesterbar dem Diphenyl-brom-brenztraubensäureester und den Indandion-estern zugesellt haben, nicht aber die Cumaron-ester und nicht der α -Trimethylacetyl- α -brom-buttersäureester.

Dagegen ist die Widerstandsfähigkeit der drei untersuchten Benzoyl-brom-essigester, verglichen mit der leichten Umesterbarkeit des Indandion-brom-carbonsäureesters, wohl auch durch elektromere Formelbilder kaum verständlich.

Schon in der ersten Mitteilung wurde berichtet, daß die Ketogruppe eines der leicht umgeesterten Ester, nämlich des Diphenyl-brom-brenztraubensäureesters, außerordentlich zur Halbacetal-Bildung neigt, indem der umesternde Alkohol angelagert wird. Bei dem ebenfalls leicht umgeesterten Indandion-brom-carbonsäureester dagegen war dies nicht der Fall. Jetzt aber wurde in dem auch ziemlich leicht umgeesterten 3-Oxo-2-brom-[thionaphthen-*S*-dioxyd]-carbonsäure-(2)-ester (II) diese Neigung zur Halbacetal-Bildung, allerdings in schwächerem Ausmaß, wiedergefunden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Württembergischen Gesellschaft der Wissenschaften habe ich für die Gewährung von Mitteln für sachliche Ausgaben wie für die Mitarbeit von Frä. V. Krawczyk zu danken, der I. G. Farbenindustrie A.-G. für die Überlassung von Chemikalien. Dem Direktor des Chemischen Instituts der Universität Berlin, Hrn. Prof. Dr. Leuchs, verdanke ich den Arbeitsplatz für meine Mitarbeiterin.

Beschreibung der Versuche.

I. Starke Umesterung.

Sie wurde bei den folgenden Äthylestern beobachtet:

1) Methantricarbonsäure-triäthylester¹¹⁾: Bei Ansätzen von 25 g Ester in 8 Mol Methanol bei 10-stdg. Erhitzen zeigte schon das Steigen

¹¹⁾ H. Lund, B. 67, 935 [1934].

der Destillationstemperatur bei der 3. und 4. Methanolfraction bis auf 74°, daß wesentliche Äthanolmengen entstanden waren. Die Jodoformprobe war schon bei der 2. Fraction stark positiv. Vom Ester wurden durch fraktionierte Destillation 80% rein zurückgewonnen. Die Analyse des Ester-
vorlaufs und die Jodoformproben ließen auf eine Umesterung von etwa 5% schließen.

2) Dioxobernsteinsäure-diäthylester (K)¹³⁾: Im Methanol bildet der Ester natürlich sofort Halbacetale, was sich durch Entfärbung zu erkennen gibt. Da nur 7.5 g eingesetzt wurden, war der Destillationsverlust (1.3 g) und der Destillationsrückstand (1.4 g) verhältnismäßig hoch. 4.04 g wurden unverändert zurückerhalten. Nach den Jodoformproben war etwa zu 10% Umesterung eingetreten.

3) Phenyl- α -cyan-essigsäure-äthylester (K)¹³⁾: Die Jodoformproben der Methanolfractionen ließen bei 3 Ansätzen mit 10 und 20 g übereinstimmend auf etwa 8-proz. Umesterung schließen. Die Siedepunkte der beiden Ester liegen jedoch nur 7° auseinander, und es ließ sich kein an Methyl-
ester angereicherter Vorlauf abtrennen.

4) 3-Oxy-[thionaphthen-*S*-dioxyd]-carbonsäure-(2)-äthylester¹⁴⁾ (I): Wegen der Schwerlöslichkeit des Esters wurde mit 14 Mol. Methanol erhitzt. Schon nach 6 Stdn. trat milchige Trübung ein, und die Flüssigkeit fing an zu stoßen. Nach 11 Stdn. wurden beim Abkühlen aus 8.45 g Äthylester mit dem Schmp. 137—138° 5.3 g Substanz vom Schmp. 172—174° erhalten. Bei vollständiger Umesterung wären 8 g zu erwarten gewesen. Zum Umkrystallisieren empfiehlt sich eine Mischung von gleichen Teilen Chloroform und Methanol. Die nun bei 177—180° schmelzende Substanz war der noch unbekannte 3-Oxy-[thionaphthen-*S*-dioxyd]-
carbonsäure-(2)-methylester.

24.79 mg Sbst.: 45.65 mg CO₂, 7.45 mg H₂O. — 30.14 mg Sbst.: 7.37 ccm n_D¹⁶-Na₂S₂O₈ (Vieböck u. Schwappach).
C₁₀H₈O₄S (240.12). Ber. C 49.98, H 3.36, OCH₃ 12.92. Gef. C 50.23, H 3.36, OCH₃ 12.63.

Aus den Mutterlaugen wurden noch 1.7 g Substanz vom Schmp. 135—155° isoliert. Man kann also mit etwa 70-proz. Umesterung rechnen.

5) 3-Oxo-2-brom-[2.3-dihydro-thionaphthen-*S*-dioxyd]-carbonsäure-(2)-äthylester¹⁵⁾ (II): Der Ausgangsester vom Schmp. 100° wandelte sich bei dem wie üblich ausgeführten Umesterungsversuch unter Gewichtszunahme in einen nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin und Chloroform bei 90° schmelzenden Körper um, dessen Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsester 75—80° war. Die Analyse stimmte auf das Methyl-
halbacetal des Äthylesters.

5.122 mg Sbst.: 7.420 mg CO₂, 1.650 mg H₂O. — 14.741 mg Sbst.: 7.630 mg AgBr. — 21.270 mg Sbst.: 13.560 mg BaSO₄. — 3.519 mg Sbst.: 4.600 mg AgJ.

C₁₁H₁₁O₄BrS (365.08). Ber. C 39.44, H 3.59, Br 21.89, S 8.78, OC₂H₅ 24.66.
Gef. „ 39.53, „ 3.61, „ 22.03, „ 8.75, „ 25.08.

Die Umesterung war nach den Jodoformproben auf etwa 7% zu schätzen.

¹³⁾ Anschütz u. Parlato, B. 25, 1976 [1892].

¹⁴⁾ F. Adickes, Journ. prakt. Chem. [2] 150, 89 [1938].

¹⁵⁾ F. Arndt, A. Kirsch u. P. Nachtwey, B. 59, 1080 [1926].

¹⁶⁾ F. Feist, B. 58, 2314 [1925].

II. Geringe Umesterung.

Diese wurde bei den Äthylestern der 1) 2-Methoxy-[thionaphthen-S-dioxyd]-carbonsäure-(2) (K)¹⁶⁾ und der 2) Phenyl- α -cyan-malonsäure beobachtet.

1) Der aus einem Ansatz mit 5 g zurückgewonnene Ester (4.2 g) hatte den Schmp. 100—112°, weitere 0.4 g Schmp. 85—92° gegenüber dem Schmp. 115—116° des Ausgangsesters. Die Umesterung betrug nach den Jodoformproben geschätzt aber doch nur um 3%. Es zeigte sich, daß die Doppelbindung zum Teil Methanol angelagert hatte, und so das Dimethylacetal des Ketosäureesters entstanden war. Und zwar stimmten die Analysenwerte von C, H, S und OC₂H₅ auf ein Gemisch von etwa 1 Mol. Acetal und 4 Mol. Ausgangsester.

2) Die letzte Methanolfraction gab positive Jodoformprobe, der Ester einen kleinen Vorlauf. Die Höhe der Umesterung dürfte etwa 1% betragen haben.

180. Adelheid Kofler und Ludwig Kofler: Zur Beurteilung der Reinheit organischer Substanzen.

[Aus d. Pharmakognost. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 28. Juni 1941.)

Bei der Schmelzpunktsbestimmung zum Zweck der Reinheitsprüfung achtet man vor allem darauf, ob das Schmelzen sich über einen kürzeren oder längeren Temperaturbereich hinzieht. R. Wegscheider¹⁾ verlangt die Angabe des Schmelzintervalls. A. Stock²⁾ beobachtet drei Werte: die Temperatur, bei der die Substanz feucht wird, bei der sie sintert und bei der sie vollständig geschmolzen ist. M. Lehmann³⁾ bezeichnet den Beginn des Schmelzens als Sinterung, H. Rheinboldt⁴⁾ als Auftauen. Das Vorgehen in der Praxis ist nicht einheitlich, häufig wird nur von einem unscharfen Schmelzpunkt gesprochen.

Unter dem Mikroskop ist der Beginn und der Verlauf des Schmelzens deutlicher zu sehen und infolgedessen die Reinheit besser zu beurteilen als bei der üblichen Bestimmung im Capillarröhrchen. Auf diese naheliegende Tatsache wurde schon von anderen Autoren (z. B. von Tammann) und von uns wiederholt kurz hingewiesen. Hier sollen nun Überlegungen und Beobachtungen mitgeteilt werden, die für die Reinheitsprüfung auf dem Heizmikroskop von Bedeutung sind.

Zur Durchführung der Schmelzpunkts-Mikrobestimmung wird eine kleine Probe der Substanz zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Mikroskop erwärmt. Dabei läßt sich der Schmelzpunkt auf verschiedene Art ermitteln⁵⁾ 6). Bei der „durchgehenden“ Arbeitsweise wird eine Probe der verriebenen Substanz fortlaufend bis zum vollständigen Schmelzen

¹⁶⁾ F. Arndt u. C. Martius, A. 499, 228 [1932].

¹⁾ Chem.-Ztg. 29, 1224 [1905].

²⁾ B. 42, 2059, 2062 [1909].

³⁾ Chem.-Ztg. 38, 388 [1914].

⁴⁾ H. Rheinboldt, K. Hennig u. M. Kircheisen, Journ. prakt. Chem. [2] 111, 242 [1925].

⁵⁾ L. Kofler, Angew. Chem. 51, 703 [1938].

⁶⁾ L. Kofler, Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen, Beiheft zur Ztschr. d. VDCh, Nr. 36 [1940].