

Über die Bildung von Estersäuren aus Säureanhydriden

von

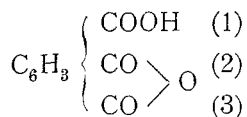
Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1897.)

Vor einiger Zeit¹ habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride ganz überwiegend das stärkere Carboxyl esterificirt wird, beziehungsweise dass α -Estersäuren gebildet werden, wenn man die dort² angewendete Bezeichnungsweise beibehält. Den damals gegebenen Belegen für diesen Satz können nunmehr zwei weitere angereicht werden, wie ich im Folgenden darlegen werde.

Gräbe und Leonhardt³ haben bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Hemimellithsäureanhydrid



einen Monoester erhalten. Diesem kommt, wie die Verfasser zeigen, die Formel $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{COOCH}_3)(\text{COOH})(1, 2, 3)$ zu; denn er geht mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol nicht in den aus der Säure durch Chlorwasserstoff und Alkohol entstehenden Dimethylester $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOCH}_3)(\text{COOH})(\text{COOCH}_3)_2$

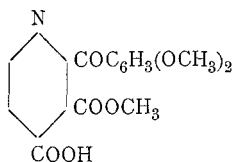
¹ Monatshefte für Chemie, 16, 144 [1895].

² L. c. S. 141; vergl. auch Hoogewerff und van Dorp, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, 15, 329, Anm. [1896].

³ Liebig's Ann. der Chemie, 290, 225—226 [1896].

(1, 2, 3) über, dessen Constitution sichergestellt ist, da durch Kohlensäureabspaltung aus seinem Silbersalz Isophtalsäure erhalten wurde, sondern in den Trimethylester. Es wird also bei der Einwirkung des Methylalkohols auf das Anhydrid nicht das Carboxyl in der Stellung 3, sondern in der Stellung 2 esterificirt. Da letzterem Carboxyl aber zweifellos die höhere Affinitätsconstante zukommt, steht das Resultat in Einklang mit dem von mir aufgestellten Satz.

Mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit kann auch das Verhalten des Papaverinsäureanhydrids gegen Methylalkohol¹ als Bestätigung dieses Satzes betrachtet werden. Der hiebei entstehenden Estersäure kommt nach Goldschmiedt und Kirpal² die Formel



zu, da die andere mögliche Formel ($N : COOCH_3 = 1 : 4$) nach der V. Meyer'schen Esterregel der isomeren, aus Papaverinsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhaltenen Estersäure zugeschrieben wird. Mit dem von mir aufgestellten Satz steht das in Übereinstimmung, wenn das in β -Stellung zum Stickstoff befindliche Carboxyl das elektrolytisch dissociirbarere ist. Letzteres ist aber sehr wahrscheinlich, wie aus Folgendem hervorgeht. Die Papaverinsäure ($K = 0.9$)³ ist als α -dimethoxybenzoylirte Cinchomeronsäure ($K = 0.21$)⁴ aufzufassen. Der verstärkende Einfluss der Dimethoxybenzoylgruppe, welcher die Constante vervierfacht, macht sich aber bei dem in Orthostellung zu dieser Gruppe, beziehungsweise in β -Stellung zum Stickstoff befindlichen Carboxyl stärker geltend als beim m -, beziehungsweise γ -ständigen. Denn die aus Papaverinsäure durch Abspaltung des erstgenannten Carboxyls entstehende

¹ Goldschmiedt und Schranzhofer, Monatshefte für Chemie, 13, 698 [1892].

² Monatshefte für Chemie, 17, 496 [1896].

³ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 398 [1889].

⁴ Ostwald, l. c. S. 389.

Pyropapaverinsäure $C_5H_3N(COC_8H_9O_2)_\alpha(COOH)_\gamma$ hat wahrscheinlich die Constante $0\cdot0015$;¹ die zum Carboxyl in *m*-Stellung befindliche Dimethoxybenzoylgruppe erhöht also die Constante der *i*-Nicotinsäure $C_5H_4N(COOH)_\gamma$ ($k = 0\cdot00109$)² nur auf das anderthalbfache.

An der eingangs citirten Stelle habe ich es als wahrscheinlich bezeichnet, dass die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Anhydride unsymmetrischer zweibasischer Säuren nicht dieselben Estersäuren liefern werde wie die Einwirkung von Alkoholen, sondern die isomeren; die einzige vorliegende diesbezügliche Beobachtung am Camphersäureanhydrid stand jedoch mit dieser Anschauung nicht im Einklang.³ Daher habe ich zunächst die Einwirkung von Natriummethylat auf Hemipinsäureanhydrid untersucht und theile im Folgenden die Ergebnisse mit.

I. Einwirkung von Natriummethylat und Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid in Siedhitze.

$0\cdot48$ g Natrium wurden in 15 cm^3 mit Kalk entwässertem Methylalkohol aufgelöst und in die Lösung die nach der Gleichung



berechnete Menge Hemipinsäureanhydrid ($4\cdot35$ g) eingetragen. Noch ehe das Anhydrid vollständig in Lösung gegangen war, trat Abscheidung von Kryställchen ein, und nach einer halben Stunde war das Ganze in einen steifen Brei übergegangen. Nun wurde eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt, wobei völlige Lösung eintrat, dann am Wasserbade zur Trockene gebracht und der Rückstand in kaltem Wasser gelöst. Die

¹ Bethmann, Zeitschr. für physik. Chemie, 5, 420 [1890].

² Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 387 [1889].

³ Ob die seither veröffentlichte Beobachtung von Bredt (Liebig's Ann. 292, 98 [1896], der zufolge Methylalkohol und methylalkoholisches Natriummethylat aus α -Anhydrocamphoronsäurechlorid denselben Diester erzeugen, hier anzureihen ist, ist zweifelhaft, da nur die zur Zersetzung des Chlorids nöthige Natriummenge zur Anwendung kam.

erhaltene neutrale Lösung gab an Äther nur Spuren ab; es war daher keine erhebliche Menge Neutralester gebildet worden. Nun wurde mit Salzsäure angesäuert; ein Theil der organischen Substanz krystallisirte aus, während der Rest durch Ausäthern unter Kochsalzzusatz gewonnen wurde. Durch Umkrystallisiren, wobei Benzol, Äther und Weingeist zur Verwendung kamen, konnten daraus abgeschieden werden: 2·48 g reine und 0·01 g unreine α -Hemipinmethylestersäure, 0·67 g reine und 0·11 g unreine β -Estersäure, 0·40 g niedrig schmelzende Gemische der Estersäuren ohne erheblichen Hemipinsäuregehalt, 0·38 g Hemipinsäure, 0·18 g hemipinsäurehaltige Gemische der Estersäuren. Die Hemipinsäure ist jedenfalls theilweise oder gänzlich durch die verseifende Wirkung des Wassers auf die Estersäuren beim Eindampfen der weingeistigen Lösungen entstanden.

Meine früheren Versuche¹ hatten ergeben, dass bei der Einwirkung von Methylalkohol allein auf Hemipinsäureanhydrid höchstens ganz geringe Mengen β -Estersäure gebildet werden. Bei Mitwirkung von Natriummethylat entstehen dagegen ganz beträchtliche Mengen von β -Estersäure; hiedurch ist das erwartete abweichende Verhalten von Alkoholen und Natriumalkoholaten gegen Säureanhydride nachgewiesen. Immerhin überwiegt aber die Bildung von α -Estersäure; es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob unter anderen Versuchsbedingungen die Bildung von β -Estersäure in stärkerer Masse eintreten würde. Es schien zunächst denkbar, dass bei niedrigerer Temperatur die Gegenwart des Alkohols neben dem Natriummethylat weniger zur Geltung kommen könnte und wurde daher ein diesbezüglicher Versuch ausgeführt.

II. Einwirkung von Natriummethylat und Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid in der Kälte.

In die Lösung von 0·48 g Natrium in 15 *cm*³ entwässertem Methylalkohol wurden 4·28 g Hemipinsäureanhydrid (etwas weniger als die berechnete Menge) eingetragen und öfters geschüttelt. Das Anhydrid löste sich nicht völlig auf. Nach

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 86 [1895].

einer Stunde begann die überstehende Lösung sich zu trüben und gestand dann bald zu einem Krystallbrei. Nun wurde mit Wasser verdünnt, wobei fast vollständige Lösung eintrat. Die kaum merkbar alkalische Flüssigkeit wurde ausgeäthert. Der geringe Ätherrückstand war syrupös, krystallisirte nach Ein-
saat einer Spur von neutralem Hemipinsäuremethylester und schmolz dann bei 35—44°. Er darf wohl als unreiner Neutral-
ester angesprochen werden.

Die wässrige Lösung wurde nach dem Ausäthern mit Salz-
säure angesäuert, wobei ein fast ausschliesslich aus α -Ester-
säure bestehender Niederschlag herausfiel. Beim Umkrystalli-
siren desselben wurde die Beobachtung gemacht, dass die
 α -Hemipinmethylestersäure gradeso wie die Hemipinpropyl-
estersäuren¹ in zwei physikalisch isomeren Formen existirt.
Die bisher beschriebene,² bei 121—122° schmelzende Form ist
die labile; die stabile schmilzt bei 138°. Näheres darüber werde
ich später mittheilen.

Das Filtrat von der Salzsäurefällung wurde unter Kochsalz-
zusatz mit Äther ziemlich erschöpfend ausgeschüttelt und der
Ätherrückstand aus Benzol umkrystallisirt. Er erwies sich hie-
bei als überwiegend aus β -Estersäure bestehend. Daneben
enthielt er geringe Mengen α -Estersäure und etwas Hemipin-
säure.

Im Ganzen wurden erhalten: 0·03 g Neutralester, 2·01 g
 α -Estersäure, 0·63 g reine und 0·11 g unreine β -Estersäure,
0·18 g Gemische der Estersäuren, 0·33 g Gemische der Ester-
säuren mit wenig Hemipinsäure. (Beim Fällen mit Salzsäure
war etwas verschüttet worden. Der Verlust betrifft die Lösung,
also die β -Estersäure, jedenfalls in etwas höherem Masse als
den darin suspendirten Niederschlag von α -Estersäure.)

Es zeigt sich also, dass bei der Einwirkung von Natrium-
methylat und Methylalkohol in der Kälte relativ etwas mehr
 β -Estersäure erhalten wird als in der Hitze. Das Verhältniss
ändert sich noch mehr zu Gunsten der β -Estersäure, wenn
Natriummethylat ohne Methylalkohol verwendet wird.

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 118, 121, 128 [1895].

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 3, 362 [1882].

III. Einwirkung von Natriummethylat auf Hemipinsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserhaltigem Benzol.

0·35 g Natrium wurden in 10 cm^3 absolutem Methylalkohol im Wasserstoffstrom gelöst und der Alkoholüberschuss durch Erhitzen im Ölbade auf 190° entfernt, dann im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Nun wurden 25 cm^3 wasserhaltiges Benzol und die berechnete Menge (3·16 g) Hemipinsäureanhydrid hinzugefügt. Dann wurde eine Stunde mit Rückflusskühler und vorgelegtem Natronkalkrohr am Wasserbade gekocht, über Nacht stehen gelassen, nochmals eine Stunde gekocht, dann heiss filtrirt. Das Ungelöste wurde in kaltem Wasser aufgenommen, worin es sich grösstentheils löste; die Reaction war kaum merkbar alkalisch. Beim Schütteln mit Äther nahm dieser fast nichts auf. Dann wurde angesäuert und unter Kochsalzzusatz ausgeäthert.

Die Benzollösung, welche beim Verdünnen mit Benzo (wie es scheint, in Folge des darin enthaltenen Wassers) eine geringe Abscheidung von wasserlöslichen Natriumsalzen gab, wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Im Benzol blieb fast nichts gelöst. Die kalische Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit jener vereinigt, welche aus der angesäuerten Lösung des in Benzol ungelöst gebliebenen erhalten worden war.

Der Rückstand der vereinigten sauren Ätherausschüttelungen wurde mit Benzol ausgekocht, wobei Hemipinsäure ungelöst blieb. Aus der Benzollösung krystallisirten zuerst β -Hemipinmethylestersäure, dann Gemische, welche in Wasser gelöst den Bleiniederschlag der Hemipinsäure gaben, aber trotzdem in Benzol völlig löslich waren. Das führte auf die Vermuthung, dass die Gemische noch Hemipinsäureanhydrid enthielten, obwohl ihre Bestandtheile sich bereits in wässriger Lösung befunden hatten. Ihre benzolische Lösung wurde daher mit Äther verdünnt und mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, wobei wieder fast Alles in die Kalilauge ging. Die aus der Kalilauge durch Ansäuern und Ausäthern wiedergewonnene organische Substanz liess nunmehr beim Auskochen mit Benzol wieder Hemipinsäure ungelöst. Das in Benzol Lösliche wurde

dann aus Wasser umkrystallisirt und dabei α -Estersäure, unreine Hemipinsäure, ferner eine sehr kleine Menge einer in heissem Wasser ungelöst bleibenden, darin schmelzenden Substanz (Neutralester?) abgeschieden.

Im Ganzen wurden erhalten: 0·45 g reine und 0·35 g unreine (bei 112—115° schmelzende) α -Estersäure, 0·38 g reine β -Estersäure, 1·48 g reine und 0·37 g unreine (erhebliche Mengen von Estersäuren enthaltende) Hemipinsäure.

Bei diesem Versuche bestand die Möglichkeit, dass der Wassergehalt des Benzols zur Bildung einer für den Reactionsverlauf erheblichen Menge von Methylalkohol aus dem Natriummethylat führt. Die Annahme, dass die Bildung der α -Estersäure lediglich auf Rechnung des aus dem Natriummethylat rückgebildeten Alkohols zu setzen sei, erfordert nur die Gegenwart von 0·06 g Wasser, welche Menge in dem angewendeten Benzol wohl enthalten sein konnte. Es wurde daher ein weiterer Versuch bei sorgfältigerem Ausschluss von Wasser gemacht.

IV. Einwirkung von Natriummethylat auf Hemipinsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Benzol.

Methylalkohol wurde mit Kalk entwässert und dann einige Zeit mit Aluminiumamalgam digerirt. 8 cm^3 davon wurden durch Glaswolle in einen sorgfältig getrockneten Fractionirkolben hineinfltrirt, dann darin 0·22 g Natrium im Wasserstoffstrom aufgelöst und der Alkoholüberschuss durch Erhitzen auf 190° vertrieben. Als das Natriummethylat im getrockneten Wasserstoffstrom erkaltet war, wurde die berechnete Menge (1·99 g) frisch geschmolzenes, im Exsiccator erkaltetes und dann zerriebenes Hemipinsäureanhydrid und 50 cm^3 über Natrium destillirtes Benzol hinzugefügt, unter Vorlage eines Natronkalkrohres 6 Stunden am Wasserbad erhitzt, über Nacht stehen gelassen, nochmals 3 Stunden erhitzt und wieder über Nacht stehen gelassen. Der Inhalt des Kolbens wurde dann unter Zusatz von Äther mit Wasser geschüttelt, wobei der feste Theil theilweise in Lösung ging; die wässrige Lösung reagirte neutral. Dann wurde, um unverändertes Hemipinsäureanhydrid vollständig in Lösung zu bringen, mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, wobei denn auch Alles in Lösung ging. Das

Gemisch von Äther und Benzol enthielt nur noch sehr geringe Mengen organischer Substanz, deren weingeistige Lösung neutral reagirte (Neutralester?).

Die wässrige und die kalische Lösung wurden vereinigt, mit Salzsäure angesäuert und unter Kochsalzzusatz erschöpfend ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde mit Benzol ausgekocht, wobei 0·89 g Hemipinsäure (Schmelzpunkt 161—163°) ungelöst blieben. Beim Abdestilliren der Benzollösung krystallisirten zuerst 0·15 g β -Estersäure vom Schmelzpunkt 135 $\frac{1}{2}$ —137° aus, später 1·11 g Gemische. Diese gaben beim Umkrystallisiren aus Äther zuerst 0·18 g ziemlich reine α -Estersäure, dann Gemische; letztere aus Benzol umkrystallisirt, zuerst 0·07 g unreine Hemipinsäure, dann 0·22 g β -Estersäure, dann 0·22 g unreine α -Estersäure, dann ein Gemisch, welches beim Auflösen in Wasser 0·02 g eines Öls (Neutralester?) ungelöst liess, dann zunächst α -Estersäure, dann Gemische auskrystallisiren liess. Die Fractionen, welche vorwiegend α -Estersäure enthielten, wurden dann durch Umkrystallisiren aus Wasser weiter gereinigt: aus den einen Bleiniederschlag gebenden, also Hemipinsäure enthaltenden Fractionen konnten mittelst Benzol noch etwas Hemipinsäure und β -Estersäure gewonnen werden.

Im Ganzen wurden erhalten: 0·34 g reine und 0·04 g unreine (bei 114—115 $\frac{1}{2}$ ° schmelzende) α -Estersäure, 0·40 g reine β -Estersäure, 0·02 g Neutralester (?), 0·96 g reine Hemipinsäure, 0·19 g hemipinsäurehaltige Mischfractionen.

Die Annahme, dass die Bildung von α -Estersäure auf Alkoholbildung aus Natriummethylat und Wasser beruhe, würde die Mitwirkung von 0·029 g Wasser erfordern.

V. Einwirkung von Natriummethylat auf β -Hemipinmethyl-estersäure.

Für die Verwerthung der im Vorstehenden mitgetheilten Versuche war es wünschenswerth, zu erfahren, ob β -Hemipinmethyl-estersäure (etwa unter Bildung des Neutralesters als Zwischenproduct) durch Natriummethylat in die α -Estersäure umgelagert werden kann. Obwohl dies von vorneherein wenig wahrscheinlich war, wurde doch ein diesbezüglicher Versuch gemacht.

Das aus 0·27 g Natrium bereitete alkoholfreie Natriummethylat wurde mit einer Lösung von 2·47 g (statt der für gleiche Moleküle berechneten 2·80 g) β -Hemipinmethylester-säure in 37 cm^3 Benzol 2 Stunden gekocht, über Nacht stehen gelassen, dann wieder 2 Stunden gekocht. Der Kolbeninhalt wurde hierauf unter Zusatz von Äther zuerst mit Wasser (wobei fast Alles in Lösung ging), dann mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, wodurch dem Benzol fast alles darin Gelöste entzogen wurde.

Aus der vereinigten wässrigen und alkalischen Lösung wurde die organische Substanz durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen und dann mit Benzol gekocht. Ungelöst blieben 0·37 g Hemipinsäure. Aus der Lösung krystallisirten zuerst 1·40 g β -Estersäure. Die hierauf folgenden, an Hemipinsäure reichen, niedrig schmelzenden Fractionen (0·45 g) wurden aus Wasser umkrystallisirt, da hiebei eine irgend erhebliche Menge von gebildeter α -Estersäure wegen ihrer Schwerlöslichkeit der Beobachtung nicht hätte entgehen können. Eine kleine Menge blieb ungelöst, deren weingeistige Lösung neutral reagierte (Neutralester?). Die erste auskrystallisirende Fraction schmolz bei 108—126°, nach abermaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 108—110°. Sie wog dann 0·07 g; ihre Lösung gab zwar keinen Bleiniederschlag, wohl aber eine Eisenreaction, welche eher auf Hemipinsäure, als auf α -Estersäure deutete durch Benzol konnte aus ihr wieder eine Fraction mit Bleiniederschlag gewonnen werden. Die Fraction vom Schmelzpunkte 108—110° kann daher ein Gemisch von β -Estersäure und Hemipinsäure gewesen sein; ob sie ganz geringe Mengen α -Estersäure enthielt, lasse ich dahingestellt.

Jedenfalls hat keine erhebliche Umwandlung von β - in α -Estersäure stattgefunden; die β -Estersäure ist überwiegend unverändert geblieben, theilweise durch den Überschuss des Natriummethylats und während der Aufarbeitung verseift worden.

Besprechung der Versuche.

Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Versuche über die Einwirkung von Natriummethylat auf Hemipinsäureanhydrid.

	Nummer des Versuches			
	I	II	III	IV
Lösungsmittel	Heisser Methylalkohol	Kalter Methylalkohol	Wasserhaltiges Benzol	Wasserfreies Benzol

Für 100 Theile angewandtes Hemipinsäureanhydrid werden erhalten:

α -Estersäure	57 Theile	47 Theile	25 Theile	19 Theile
β -Estersäure	18 »	17 »	12 »	20 »
Hemipinsäure	9 »	— »	47 »	48 »
Mischfractionen	13 »	12 »	12 »	10 »

Auf 100 Theile gebildeter α -Estersäure kommen Theile gebildeter β -Estersäure:

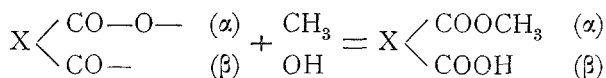
31	37	47 $\frac{1}{2}$	105
----	----	------------------	-----

Die letzte Zeile der Tabelle zeigt deutlich, dass die Einwirkung von Natriummethylat auf Hemipinsäureanhydrid sich umso mehr von der Einwirkung des Methylalkohols unterscheidet, je sorgfältiger letztere ausgeschlossen wurde. Das geht insbesondere aus dem grossen Unterschiede hervor, der zwischen dem Versuch mit wasserhaltigem und wasserfreiem Benzol besteht. Im ersteren Falle wurde doppelt so viel α -Estersäure als β -Estersäure gebildet, im letzteren ungefähr gleiche Mengen. Insoferne hat sich der aus theoretischen Erwägungen gezogene Schluss, dass Natriummethylat anders wirken sollte als Methylalkohol, bestätigt.

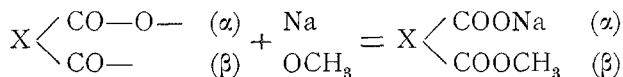
Diese Erwägungen gingen von der Annahme aus, dass das Reactionsproduct durch einfache Anlagerung jener Spaltungsstücke entstehe, welche sich aus den reagirenden Körpern bei ihren gewöhnlichen Reactionen und insbesondere auch bei der elektrolytischen Dissociation bilden, beziehungsweise von der Ostwald'schen¹ Anschauung, dass chemische Reactionen in der Regel zwischen Ionen stattfinden. Als Spaltungsproducte wurden daher für das Natriummethylat Na und OCH₃, dagegen für den Methylalkohol wegen der überwiegenden Analogien der Alkohole mit basischen Körpern OH und CH₃ angenommen

¹ Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl., II, 788.

Nahm man ferner an, dass das Säureanhydrid bei beiden Reactionen in gleicher Weise aufgespalten wird, so mussten folgende Reaktionsgleichungen gelten:



und



Der Umstand, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride ganz überwiegend α -Estersäuren entstehen, bedingte die Annahme der Aufspaltung des Anhydrids in der oben formulirten Weise, wo α das stärkere Carboxyl bedeutet; diese Annahme stand in Übereinstimmung mit den zu Grunde gelegten Anschauungen, da das stärkere Carboxyl bei der elektrolytischen Dissociation die grössere Tendenz zeigt, die Gruppe —CO—O— zu bilden. Wie die zweite Gleichung zeigt, musste bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten die Bildung von β -Estersäuren erwartet werden.

Diese Auffassung ist mit meinen Versuchen I—III ohne Zwang vereinbar, da bei ihnen nicht nur Einwirkung von Natriummethylat, sondern auch von Methylalkohol auf Hemipinsäureanhydrid stattfinden konnte. Denn bei den beiden ersten Versuchen war Methylalkohol zugesetzt worden, beim dritten konnte er sich aus Wasser und Natriummethylat bilden. Ob aber die Bildung von α -Estersäure beim vierten Versuch in gleicher Weise erklärt werden kann, ist zweifelhaft, da dies die Mitwirkung von 0.029 g Wasser bedingen würde; die Annahme der Bildung von α - aus β -Estersäure ist durch den Versuch V. ziemlich ausgeschlossen. Demnach ist zwar das verschiedene Verhalten von Methylalkohol und Natriummethylat sichergestellt, aber die Richtigkeit der theoretischen Annahmen, welche dieses Resultat vorhersehen liessen, zweifelhaft.

Dass unter Umständen (z. B. beim Camphersäureanhydrid¹) die alkoholische Lösung des Natriumalkoholats wie der Alkohol

¹ Brühl und Braunschweig, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. 26, 286 [1893].

allein wirkt, also, wenn auch rascher oder bei niedrigerer Temperatur, α -Estersäuren bildet, kann, wie ich bereits früher¹ als möglich bezeichnet habe, als katalytische Beschleunigung der Reaction des Alkohols durch das Natriummethylat aufgefasst werden. In gleicher Weise wird die Reaction zwischen Alkoholen und Säureanhydriden durch Salzsäure katalytisch beschleunigt. Das ergibt sich aus der Beobachtung von Gräbe und Leonhardt,² dass dieselbe Estersäure, welche aus Hemimellithanhydrosäure und Alkohol beim Kochen entsteht, auch bei niedriger Temperatur und Gegenwart von Chlorwasserstoff gebildet wird.

Dass auch beim Camphersäureanhydrid die Anwendung von Natriumalkoholaten unter Umständen zur Bildung von β -Estersäuren führt, geht aus einer leider nur ganz kurz mitgetheilten Beobachtung von Tiemann und Krüger³ hervor. Die betreffende Stelle lautet: »Camphersäureanhydrid darf man an Stelle von Phtalsäureanhydrid bei diesem Verfahren (d. i. die Reinigung von Terpenalkoholen durch Überführung in Estersäuren mittelst ihrer Natriumverbindungen und Verseifung der gereinigten Estersäuren) nicht anwenden, da das erstere unter den angegebenen Bedingungen äusserst schwierig verseifbare Campherestersäuren liefert. Um zu den verseifbaren Campherestersäuren zu gelangen, muss man Camphersäureanhydrid mit den betreffenden Alkoholen erhitzen«. Nun sind aber die schwer verseifbaren Campherestersäuren die β -Estersäuren, wie aus den Beobachtungen von Brühl und Braunschweig⁴ hervorgeht. Es entstehen daher auch nach den Tiemann-Krüger'schen Versuchen mit Natriumalkoholaten β -Estersäuren, mit Alkoholen α -Estersäuren, was mit den früher entwickelten Anschauungen in Einklang steht.

Somit ist festgestellt, dass bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säureanhydride β -Estersäuren in erheblicher Menge entstehen. Wenn weitere Versuche ergeben sollten, dass

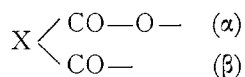
¹ Monatshefte für Chemie, 16, 146 [1895].

² Liebig's Ann. der Chemie, 290, 225 [1896].

³ Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. 29, 903 [1896].

⁴ Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. 25, 1802—1810 [1892]; vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 141 [1895].

diese Reaction so geleitet werden kann, dass die β -Estersäuren in ganz überwiegender Menge entstehen und die bei meinen Versuchen eingetretene Bildung erheblicher Mengen von α -Estersäure die Folge einer nebenhergehenden Einwirkung von Alkohol auf das Säureanhydrid oder irgend einer anderen Nebenreaction ist, so kann die Annahme, dass die Säureanhydride bei der Esterbildung überwiegend als



reagiren, beibehalten werden. Sollten aber die Versuche ergeben, dass die Bildung erheblicher Mengen von α -Estersäuren nicht auf derartige Nebenreactionen zurückgeführt werden kann, sondern mit der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säureanhydride nothwendig verknüpft ist, so müsste diese Annahme eingeschränkt oder fallen gelassen werden. Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass sie ohnedies auf die von Hoogewerff und van Dorp¹ untersuchte Bildung von α -Aminsäuren aus Säureanhydriden und Ammoniak oder Aminen nicht anwendbar zu sein scheint.

Auf die Erörterung der von mir bereits früher² in Betracht gezogenen Annahme, dass die Aufspaltung der Säureanhydride in saurer und alkalischer Lösung in verschiedener Weise erfolgt, sowie anderer möglicher Annahmen über den Reactionsverlauf will ich derzeit nicht eingehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Der von mir aufgestellte Satz, dass die Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride überwiegend α -Estersäuren liefert, wird durch das Verhalten der Hemimellithanhydrosäure und des Papaverinsäureanhydrids bestätigt. Die Reaction wird durch Salzsäure und wahrscheinlich auch durch Natrium-methylat katalytisch beschleunigt.

¹ Recueil des trav. chim. des Pays-Bas, 14, 252 [1895], wo auch frühere diesbezügliche Beobachtungen erwähnt sind; ferner van der Meulen, Zur Kenntniss einiger Derivate der Camphersäure und Hemipinsäure, Haag, 1896 (Baseler Dissertation) und Recueil, 15, 323 [1896].

² Monatshefte für Chemie, 16, 146 [1895].

2. Hemipinsäureanhydrid und Natriummethylat bei Gegenwart von Methylalkohol oder Benzol liefern α - und β -Hemipinmethylestersäure in erheblicher Menge. Die Bildung der β -Estersäure nimmt gegenüber der Bildung von α -Estersäure umso mehr zu, je mehr die Gegenwart von Alkohol und Wasser ausgeschlossen wird.

3. Die β -Estersäuren sind ein normales, bei Vermeidung störender Nebenreactionen in erheblicher Menge auftretendes Product der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säureanhydride. Ob das Gleiche von den α -Estersäuren gilt, bleibt unentschieden.

4. β -Hemipinmethylestersäure wird durch Natriummethylat nicht in erheblichem Masse in die α -Estersäure umgelagert.

5. α -Hemipinmethylestersäure existirt in zwei physikalisch isomeren Modificationen.

Nachtrag.

Während des Druckes dieser Mittheilung ersehe ich aus einer vorerst nur im Auszug¹ vorliegenden Arbeit von Kirpal, dass die Leitfähigkeiten der Papaverinmethylestersäuren nicht mit der Annahme übereinstimmen, dass bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Papaverinsäureanhydrid das stärkere Carboxyl esterificirt werde. Denn die hiebei entstehende Papaverin- β -Methylestersäure leitet (allerdings nicht erheblich) besser als ihr Isomeres. Das Verhalten der Papaverinsäure kann daher nicht als Beweis für den Satz betrachtet werden, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride das stärkere Carboxyl esterificirt wird.

Als Beweis für die Unrichtigkeit dieses Satzes scheinen mir die Beobachtungen von Kirpal allerdings auch nicht verwerthbar zu sein. Sie machen es nämlich zweifelhaft, ob die beiden Carboxyle der Papaverinsäure in ihrer Stärke erheblich verschieden sind. Für diesen Fall habe ich den Satz nicht als

¹ Anzeiger der Wiener Akad., mathem.-naturw. Classe, 1897, Nr. 18. S. 178.

uneingeschränkt gültig betrachtet.¹ Ob dieser Gesichtspunkt das auffällige Verhalten des Papaverinsäureanhydrids aufzuklären geeignet ist, ist zweifelhaft, da dann die Entstehung beider Estersäuren zu erwarten wäre.

Wahrscheinlicher scheint mir,² dass der Satz für Pyridin-carbonsäuren und manche andere stickstoffhaltige Säuren anders formulirt werden muss, und zwar derart, dass der Einfluss der Constitution des Säuremoleküls bei der Reaction sich in ähnlicher Weise geltend macht, wie gleichartige Constitutionseinflüsse bei den Affinitätsconstanten stickstofffreier Säuren. Die Affinitätsconstanten der Pyridincarbon-säuren zeigen ja so vielfach ein auffälliges Verhalten, dass man wohl einen besonderen Einfluss des Stickstoffes auf die elektrolytische Dissociation (durch Salz- oder Betaïn-bildung) annehmen muss, der bei der Esterbildung aus Säureanhydriden nicht in Betracht kommen kann.

¹ Monatshefte, 16, 141.

² Vergl. die Bemerkung über die Verwerthbarkeit der Beobachtung an Cinchomeronsäureanhydrid, Monatshefte, 16, 144.
