

Über die Veresterung der Camphersäure

von

Rud. Wegscheider.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1899.)

Die zahlreichen, bereits vorliegenden Beobachtungen über die Veresterung der Camphersäure¹ beziehen sich auf die Einwirkung von Alkoholen auf die Camphersäure bei Gegenwart von Mineralsäuren, auf die Einwirkung von Alkoholen oder Natriumalkylaten auf Camphersäureanhydrid und auf die theilweise Verseifung der neutralen Camphersäureester. Behufs Prüfung einiger Gesetzmässigkeiten, die durch meine früheren Arbeiten² wahrscheinlich geworden sind, habe ich nunmehr auch die Einwirkung von Jodalkyl auf das saure Kalisalz und die Einwirkung von Natriummethylat auf Camphersäureanhydrid bei Gegenwart von Benzol untersucht.

Zum Zwecke der Darstellung der Campherestersäuren wurde ausserdem die Veresterung mit Alkohol und Schwefelsäure vorgenommen.

Die Reinheit der verwendeten Camphersäure wurde durch den Schmelzpunkt (186°) geprüft; Riban³ gibt 187° an. Die Meinungsverschiedenheiten über den Schmelzpunkt der Camphersäure (Kachler⁴ hält 178° für allein richtig, Brühl⁵ 187°)

¹ Bezüglich der Literatur siehe die Citate in meiner Arbeit: »Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung« (Monatshefte für Chemie, 16, 75, 141 [1895]).

² Monatshefte für Chemie, 16, 141 [1895]; 18, 418, 629 [1897].

³ Jahresberichte für Chemie, 1875, S. 395.

⁴ Liebig's Ann., 197, 192 [1879].

⁵ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 24, 3405 [1891].

kommen daher, dass die Camphersäure in zwei Modificationen erhalten wurde.¹

Den Schmelzpunkt des Camphersäureanhydrids habe ich bei zwei auf verschiedene Art dargestellten Proben zu $218\frac{1}{2}$ bis 219° gefunden, während bisher meist $216\text{--}217^\circ$ angegeben wurde. Doch liegen auch höhere Angaben vor. Aschan² gibt $220\text{--}221^\circ$ an, Oddo und Manuelli³ 222° .

Das Camphersäureanhydrid ist in Benzol und Xylol leicht löslich.

Veresterung der Camphersäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

Dieser Versuch wurde gemacht, um in möglichst bequemer Weise Proben der beiden Methylestersäuren der Camphersäure zu erhalten. Ich verfuhr (von den Angaben von Loir⁴ und Walker⁵ nur unwesentlich abweichend) folgendermassen:

10 g Camphersäure, 20 cm^3 absoluter Methylalkohol und 5 cm^3 concentrirte Schwefelsäure wurden zwei Stunden am Wasserbade erhitzt. Die erhaltene klare Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, mit viel Wasser versetzt, wobei sich ein Öl ausschied, dann unter Kochsalzzusatz dreimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde concentrirt und dann wiederholt mit sehr verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung enthält dann noch Neutralester, welcher durch mehrstündiges Kochen mit der berechneten Menge verdünnter methylalkoholischer Kalilauge glatt zu Camphersäureallomethylester verseift wurde.

Die verdünnte Kalilauge enthält die Orthoestersäure. Diese fiel beim Ansäuern mit Salzsäure als Öl heraus, welches nach dem Aufnehmen mit Äther und Verdunsten nicht krystallisirte.

¹ Vergl. Tammann (Zeitschr. für physik. Chemie, 25, 466), wo ausser den bei 178° und 187° schmelzenden Modificationen noch vier andere erwähnt sind.

² Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 27, 2010 [1894].

³ Chem. Centralblatt, 1897, I. 40.

⁴ Jahresberichte für Chemie, 1852, 464.

⁵ Journal of the chem. Soc. 61, 1088 [1892].

Ebenso wenig erzielte ich Krystallisation durch Fällung der Acetonlösung mit Wasser, durch Fällung der Lösung in Kalilauge mittelst Salzsäure oder durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Dagegen gelang es, Krystallisation zu erzielen durch Umkrystallisiren aus Petroläther (worin übrigens die Estersäure zu leicht löslich ist, als dass seine Anwendung zur Reinigung geringer Mengen empfehlenswerth wäre) oder durch Destillation im Vacuum und Aufstreichen des öligen Destillates auf eine Thonplatte. In dem Destillat konnte übrigens durch Umkrystallisiren aus Ligroin etwas Camphersäureanhydrid (Schmelzpunkt $218\frac{1}{2}$ — 219°) nachgewiesen werden. Nachdem einmal Krystalle erhalten worden waren, hatte es keine Schwierigkeit, auch das nicht destillierte Öl durch Einsaat zur Krystallisation zu bringen.

Die Ausbeute betrug 4 g Neutralester und 5·4 g Orthoestersäure, so dass das Verfahren als Darstellungsmethode empfohlen werden kann. Die rohen Esterproben erwiesen sich bei der Prüfung mit Natrium und Nitroprussidnatrium als schwefelfrei.

Eigenschaften der Campherestersäuren.

Der Zweck der hier mitzutheilenden Beobachtungen, eine gute Methode zur Trennung der beiden Isomeren zu finden, wurde nur sehr unvollkommen erreicht.

Um das Verhalten der Salze der Methylestersäuren kennen zu lernen, wurde je 0·1 g der Estersäuren (Schmelzpunkte der angewendeten Proben 69 — 71° und 84 — 85°) in je 10 cm^3 Wasser gelöst, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und gekocht, bis neutrale Reaction eingetreten war. Die so erhaltenen Lösungen, welche selbstverständlich nicht mit Sicherheit als reine Lösungen der Ammoniumsalze der Estersäuren angesprochen werden können, wurden durch Lösungen von Mangansulfat, Zinksulfat, Mohr'schem Salz, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Magnesiumsulfat nicht gefällt. Bleizuckerlösung fällte die Lösungen beider Estersäuren sofort. Quecksilberchlorid gab allmählig Fällung. Ein verschiedenes Verhalten zeigte sich nur gegen Lösungen von Kupfersulfat und Silber-

nitrat. Silbernitrat gab in Lösungen des Orthoesters einen geringen; in Lösungen des Alloesters einen starken Niederschlag. Die Niederschläge sind etwas lichtempfindlich.

Kupfersulfat gab in beiden Lösungen Fällungen, die in der Flüssigkeit hellgrün, auf dem Filter blaugrün aussahen; die Lösung des Orthoesters gab eine stärkere Fällung als die des Alloesters. Sehr verdünnte Kupfersulfatlösung fällte nur die Lösungen des Orthoesters. Doch gelang es nicht, in Syrupen, welche beide Estersäuren und Camphersäure enthielten, durch fractionirte Fällung mit Kupfersulfat eine befriedigende Trennung zu bewirken. Silbernitrat lieferte anscheinend etwas bessere, aber doch auch sehr unbefriedigende Ergebnisse.

Ein Versuch, die Anilinsalze darzustellen, verlief resultatlos. Ätherische Lösungen der beiden Estersäuren wurden mit einem kleinen Überschusse von Anilin versetzt. Es trat keine Krystallisation ein. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben Öle nebst Krystallen, aus denen beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure alles Anilin entwich.

Reine Gemische der beiden Estersäuren krystallisiren nicht allzu schwierig. Ein durch Zusammenschmelzen gleicher Theile am Wasserbade bereitetes Gemisch ging beim Stehen über Nacht in stark mit Syrup durchtränkte Krystalle über. Die Krystallisation war ein Gemisch; denn eine Probe davon schmolz nach dem Aufstreichen auf Thonplatten bei 49—62°. Nach längerer Zeit erstarrte der Syrup vollständig.

Dagegen wird das Krystallisationsvermögen eines Gemisches der Estersäuren durch Zusatz von Camphersäure sehr vermindert. Ein durch Zusammenschmelzen am Wasserbade bereitetes Gemisch von je zwei Theilen der beiden Estersäuren und einem Theile Camphersäure blieb syrupös und schied nur eine geringe Krystallisation aus, die überwiegend aus Camphersäure bestand. Sie schmolz nach dem Aufstreichen auf Thonplatten bei 75—165°. Es schien, als ob die Krystallisation auf der Thonplatte sich vermehrt hätte; ich bin geneigt, anzunehmen, dass sich aus dem Syrup zuerst nur Camphersäure ausschied und erst auf der Thonplatte auch etwas Estersäure krystallisirte.

Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumcamphorat.

Die Darstellung des **sauren Kalisalzes** der Camphersäure in fester Form ist mir nicht gelungen; ähnliche Erfahrungen hat bereits Kemper gemacht.¹

Aus der in üblicher Weise bereiteten wässrigen Lösung des sauren Kaliumcamphorats krystallirte zuerst ein Viertel der Camphersäure fast aschefrei aus. Die durch Einengen der Mutterlauge erhaltenen Krystallisationen enthielten nach dem Trocknen bei 100° der Reihe nach 3·70, 4·92, 10·42, 24·79⁰/₀ Kalium. Für das neutrale Salz berechnen sich 28·29⁰/₀ Kalium, für das saure 16·41⁰/₀. Die letzte Fraction war der Verdunstungsrückstand und wurde bei 130° getrocknet; doch ging das Wasser schon fast vollständig im Vacuumexsiccator fort. Der Wassergehalt stieg mit dem Kaligehalt; bei den beiden ersten Fractionen betrug er nur einige Zehntelprocente.

Ebenso wenig liess sich das saure Salz aus der alkoholischen Lösung erhalten. Eine alkoholische Lösung von Camphersäure, welche mit der zur Bildung des sauren Salzes nöthigen Menge Ätzkali (in Form von Verbrennungskalilauge) versetzt war, schied erst Krystalle ab, als sie durch das Einengen dickflüssig geworden war; die lufttrockene Krystallisation erlitt bei 137° keinen erheblichen Gewichtsverlust und enthielt 9·29⁰/₀ Kalium.

Mit Rücksicht auf die grosse Löslichkeit des camphersauren Kalis in Alkohol wurde die **Veresterung** in folgender Weise durchgeführt.

Die klare Lösung von 25 g Camphersäure und 7 g Ätzkali in 76 *cm*³ Methylalkohol wurde mit der berechneten Menge (17³/₄ g) Jodmethyl versetzt. Nun wurde zwei Tage stehen gelassen und während dieser Zeit 12¹/₂ Stunden gekocht, dann vom ausgeschiedenen Jodkalium abgegossen und neuerdings neun Stunden gekocht. Es trat nur noch geringe Jodkaliumausscheidung ein; Jodmethyl war noch durch den Geruch nachweisbar. Nun wurde am Wasserbade verdampft und der krystallinische, mit Syrup durchtränkte Rückstand im Scheidetrichter mit Wasser und Äther unter Zusatz von schwefeliger

¹ Archiv der Pharmacie, 160, 106 [1862]; 167, 23 [1864].

Säure und Salzsäure geschüttelt. Dabei ging Alles in Lösung. Die gelbliche ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit wenig wässriger schwefeliger Säure entfärbt, die sämtlichen wässrigen Lösungen noch viermal unter Kochsalzzusatz mit Äther geschüttelt und die ätherischen Lösungen jedesmal durch schwefelige Säure entfärbt.

Die ätherische Lösung wurde dann concentrirt und durch wiederholtes Ausschütteln mit sehr verdünnter Kalilauge, bis beim Ansäuern keine Trübung entstand, von sauren Substanzen befreit; sie enthielt dann noch 5 g neutralen Camphersäuremethylester.

Die sauren Substanzen wurden aus der kalischen Lösung durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen. Der syrupöse, durch eine krystallinische Ausscheidung getrübt Ätherrückstand wurde mit Petroläther ausgekocht, wobei 7.28 g Camphersäure ungelöst blieben; beim Erkalten schieden sich weitere 0.13 g aus. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten einen Syrup, der durch Einsaat der beiden Estersäuren nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Er wurde im Vacuum fractionirt destillirt. Die Destillate krystallisirten theilweise. Beim Auflösen in Äther und Schütteln mit verdünnter Kalilauge blieb in der ätherischen Lösung etwas Camphersäureanhydrid (1.90 g). Letzteres ist wahrscheinlich bei der Destillation aus Camphersäure entstanden, die noch der Estersäure beigemischt war. Wäre das Anhydrid durch Zersetzung der Estersäuren bei der Destillation entstanden, so wäre daneben Bildung von Neutral-ester zu erwarten gewesen; das Auftreten des letzteren konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Es gelang nicht, die sauren Substanzen, welche von der Kalilauge aufgenommen worden waren, annähernd vollständig zu trennen; immerhin liess sich aber nachweisen, dass beide Estersäuren darin enthalten waren. Aus dem Fehlen des Krystallisationsvermögens darf nach dem früher Mitgetheilten wohl geschlossen werden, dass das Gemisch auch Camphersäure enthielt, wenn auch durch Auflösen in Petroläther keine mehr abgeschieden werden konnte.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder schwachem Weingeist konnten zunächst kleine Mengen von Alloester

abgeschieden werden. Der Schmelzpunkt der reinsten Probe war 79—83°. Dass es wirklich Alloester war, ging daraus hervor, dass der Schmelzpunkt nach dem Verreiben mit ungefähr der gleichen Menge reinen Alloesters bei 83—85° lag.

Eine weitere kleine Menge Alloester wurde erhalten, als das syrupöse Gemisch in neutrales Ammonsalz verwandelt und mit verdünnter Kupfersulfatlösung fractionirt gefällt wurde. Aus den Niederschlägen wurden die Estersäuren durch Lösen in Ammoniak, Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern wiedergewonnen.

Die Hauptmenge der Estersäuren wurde immer wieder als Syrup (mit oder ohne theilweise Krystallisation) erhalten. Durch Aufstreichen auf Thonplatten konnten meistens Krystallisationen erhalten werden, die jedoch sehr unscharfe Schmelzpunkte (37—62° und dergleichen) zeigten.

Ein Theil dieser Syrupe wurde wieder in Ammoniaksalze verwandelt (durch Auflösen in wenig Methylalkohol, Verdünnen mit Wasser, Zusatz von Ammoniak und Austreibung des geringen Überschusses durch Kochen) und die verdünnte Lösung mit Silbernitrat fractionirt gefällt. Die Silbersalze wurden durch Lösen in Ammoniak, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern zerlegt. Die erste so erhaltene Estersäure-Fraction schmolz bei 49—74° und gab beim Lösen in wenig Alkohol und Eingiessen in heisses Wasser fast reinen Alloester (Schmelzpunkt 85—87°). Die letzte Fraction krystallisirte nur theilweise. Nach dem Aufstreichen auf eine Thonplatte lag der Schmelzpunkt bei 37—55°. Durch zweimaliges Fällen der Lösung in Aceton mittelst Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 71—75°. Es lag Orthoester vor; denn beim Verreiben mit Orthoester blieb der Schmelzpunkt ungeändert, während er beim Verreiben mit Alloester auf 50 bis 66° fiel.

Im Ganzen wurden bloss 0·65 g Alloester und 0·22 g Orthoester isolirt, zum Theil, weil viel Substanz in die Thonplatten ging. Da die Gesamtmenge der gebildeten Estersäuren nahezu 10 g betrug (neben 5 g Neutralester und ungefähr 10 g nicht veresteter Camphersäure), so kann über das Mengenverhältniss der beiden Estersäuren nichts ausgesagt werden. Bei einer Wiederholung des Versuches wäre an der Hand der

gewonnenen Erfahrungen wohl eine erheblich bessere, aber jedenfalls (so lange keine besseren Methoden gefunden werden) keine annähernd vollständige Trennung zu erzielen gewesen. Ich habe mich daher mit diesem einen Versuch begnügt, dessen Ergebniss ist: Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumcamphorat in methylalkoholischer Lösung entstehen **beide** Estersäuren (in unbekanntem Mengenverhältnisse) und daneben beträchtliche Mengen von Neutralester.

Es ist hiemit zum ersten Male Allomethylestersäure durch directe Veresterung der Camphersäure erhalten worden, während bisher nur ihre Entstehung durch Verseifung des Neutralesters bekannt war.

Einwirkung von Natriummethylat auf Camphersäureanhydrid.

Brühl und Braunschweig¹ erhielten bei der Einwirkung von Natriummethylat oder -Äthylat in Gegenwart der betreffenden Alkohole auf Camphersäureanhydrid ausschliesslich Orthoestersäuren. Aus Angaben von Tiemann und Krüger² ist jedoch zu schliessen,³ dass Camphersäureanhydrid unter Umständen mit Natriumalkylaten Alloestersäuren geben kann. Ferner haben meine Versuche⁴ gezeigt, dass Hemipinsäureanhydrid bei der Einwirkung von Natriummethylat α - und β -Estersäure liefert, und zwar von letzterer um so mehr, je sorgfältiger die Mitwirkung von Methylalkohol ausgeschlossen wurde. Es war daher zu erwarten, dass die Einwirkung von Natriummethylat auf Camphersäureanhydrid bei möglichstem Ausschluss von Wasser auch Alloestersäure liefern werde. Daher habe ich diese Reaction untersucht.

Das Camphersäureanhydrid wurde nach der sehr empfehlenswerten Methode von Königs und Eppens⁵ dargestellt.

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 26, 286 [1893].

² Ebendort, 29, 903 [1896].

³ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 18, 429 [1897].

⁴ Monatshefte für Chemie, 18, 418 [1897].

⁵ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 26, 817 [1893].

Zur Bereitung des Natriummethylats beabsichtigte ich, mit Aluminiumamalgam nach der Vorschrift von H. Wislicenus und Kaufmann¹ entwässerten Methylalkohol zu verwenden. Dabei erhielt ich jedoch ein Aluminiummethylat als weisses, sehr hygroskopisches Pulver, welches sowohl an der Luft, als auch im Vacuumexsiccator (in diesem jedoch langsamer) fortwährend an Gewicht abnahm, offenbar, indem es durch Wasserdampf in Aluminiumhydroxyd übergeführt wurde. Als die Substanz bereits mehrere Wochen im Vacuumexsiccator gestanden war, ergab sie bei der Analyse 26·60% Aluminium, 6·15% Wasserstoff, 21·14% Kohlenstoff, ungefähr entsprechend der Zusammensetzung $3\text{Al}(\text{OCH}_3)_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$, welche 26·22% Al, 20·91% C und 6·43% H fordert.

Zum Trocknen des Methylalkohols ist jedenfalls die Anwendung eines durch sorgfältiges Waschen von Chlor völlig befreiten Aluminiumamalgams nöthig.² Ich habe mich darauf beschränkt, den Methylalkohol mit Kalk zu trocknen.

In 30 cm^3 entwässerten Methylalkohol wurde die für $17\frac{1}{4}\text{g}$ Camphersäureanhydrid berechnete Menge (2·13 g) Natrium unter Einleiten von getrocknetem Wasserstoff gelöst. Dann wurde der Methylalkohol im Wasserstoffstrom abdestillirt und zuletzt bis 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Camphersäureanhydrid ($17\frac{1}{4}\text{g}$) und 250 cm^3 über Natrium entwässerten Benzols zugefügt. Es wurde fortwährend Wasserstoff durchgeleitet und das andere Ende des Apparates mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen gehalten. Nun blieb das Gemisch fünf Tage stehen; während dieser Zeit wurde durch 18 Stunden gekocht. Schliesslich war das Natriummethylat grossentheils zerfressen; dafür hatte sich ein durchscheinender Klumpen gebildet. Dann wurde der Kolbeninhalt mit schwach kalihaltigem Wasser geschüttelt. Im Benzol blieben 5·03 g Camphersäureanhydrid gelöst.

Die wässrig-alkalische Lösung wurde angesäuert und dreimal ausgeäthert. Der syrupöse Ätherrückstand liess sich nur

¹ Ebendort, 28. 1324 [1895].

² Vergl. H. Wislicenus und J. Kaufmann, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 28, 1985 [1895]; Hillyer und Crooker, Chem. Centralblatt 1897, I, 318; Hillyer, ebendort, 1897, II, 409.

sehr unvollständig entwirren. Es gelang, daraus 3·7 g Orthoestersäure, sowie etwas Camphersäure abzuscheiden. Die Orthoestersäure wurde grösstentheils durch fractionirte Fällung der Lösung in Aceton mittelst Wasser erhalten. Sie schmolz bei 72—75°. Dass es wirklich Orthoestersäure war, ging daraus hervor, dass beim Verreiben mit auf anderem Wege erhaltener Orthoestersäure der Schmelzpunkt ungeändert blieb, während er beim Verreiben mit Alloestersäure auf 44 bis 61° sank. Kleine Mengen der Orthoestersäure wurden ausserdem bei der fractionirten Fällung mit Kupfersulfat erhalten. Die Camphersäure wurde theils aus den letzten Mutterlaugen der Fällung von Acetonlösungen mit Wasser, theils aus den ersten Fractionen der Fällungen mit Kupfersulfat erhalten, indem sie von beigemengten Syrupen durch Aufstreichen auf Thonplatten befreit wurde.

Umkrystallisiren der Syrupe aus Wasser oder Petroläther wurde vergeblich versucht. Ebenso liessen sich die übrigbleibenden Syrupe und niedrig (z. B. bei 36—62°) schmelzenden Gemische durch fractionirte Fällung mit Kupfersulfat nicht weiter trennen. Um die Alloestersäure, deren Gegenwart in den Gemischen zu vermuthen war, nachzuweisen, wurde daher die Thatsache benützt, dass die Alloestersäuren viel schwerer verseift werden als die Orthoestersäuren.¹ Es war zu erwarten, dass bei unvollständiger Verseifung eines Gemisches der beiden Estersäuren ganz überwiegend Alloester unverseift bleiben würde. Damit auf diesem Wege erhaltener Alloester als ursprünglicher Bestandtheil des Gemisches vor der Verseifung angesprochen werden durfte, musste ferner die Abwesenheit von Neutralester sichergestellt werden, da letzterer bei der Verseifung Alloester liefert.

Es wurden daher die übriggebliebenen Gemische (4 g) in verdünnter Kalilauge gelöst und zur Entfernung etwa anwesenden Neutralesters ausgeäthert. Der Äther gab nur einen geringen, zum Theile festen Rückstand. Aus der alkalischen Lösung wurden die Estersäuren durch Ansäuern und Aus-

¹ Brühl und Braunschweig, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 25, 1803 [1892].

äthern wiedergewonnen, in Methylalkohol gelöst, unter Zusatz von Phenolphthalein mit Kalilauge neutralisirt und mit einer zur völligen Verseifung voraussichtlich unzureichenden Menge Kalilauge versetzt. Im Ganzen wurden 33 cm^3 Normalkalilauge zugefügt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, fünf Stunden am Wasserbade erwärmt, angesäuert und ausgeäthert. Der krystallinische Ätherrückstand wurde mit Petroläther ausgekocht, wobei 2 g Camphersäure ungelöst blieben. Das Filtrat gab einen öligen Rückstand (0.98 g), der durch Einsaat von Alloester zur Krystallisation angeregt wurde und dann bei $50\text{--}69^\circ$ schmolz. Durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist wurden daraus 0.56 g Alloester vom Schmelzpunkte $84\text{--}85^\circ$ erhalten; der Schmelzpunkt änderte sich nicht beim Verreiben mit Alloester, sank dagegen auf $45\text{--}66^\circ$ beim Verreiben mit Orthoester.

Somit ist festgestellt, dass bei der Einwirkung von Natrium-methylat auf Camphersäureanhydrid bei Gegenwart von Benzol und Ausschluss von Wasser nicht bloss Orthoestersäure, sondern auch Alloestersäure in erheblicher Menge entsteht.

Besprechung der Versuche.

α) Einwirkung von Halogenalkylen auf saure Salze unsymmetrischer Dicarbonsäuren.

Als ich daran ging, aus eigenen und fremden Beobachtungen über die Esterbildung allgemeine Gesetzmässigkeiten abzuleiten, habe ich unter Hervorhebung der Unzulänglichkeit des vorliegenden Beobachtungsmaterials¹ den Satz ausgesprochen, dass bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf saure Salze unsymmetrischer Dicarbonsäuren das stärkere (elektrolytisch dissociirbarere) Carboxyl esterificirt wird.²

Die Orthoestersäuren der Camphersäure haben kleinere Affinitätsconstanten als die Alloestersäuren; es ist daher anzunehmen, dass in den Orthoestersäuren das stärkere Carboxyl esterificirt ist. Somit wäre nach der von mir aufgestellten Regel

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 141 [1895].

² Ebendort, 16, 142 [1895]; 18, 630 [1897].

bei der Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumcamphorat die Bildung der Orthoestersäure zu erwarten. Der Versuch hat insoferne ein abweichendes Resultat ergeben, als die Entstehung beider Estersäuren beobachtet wurde.

Doch ist durch diese Beobachtung die Regel noch keineswegs widerlegt. Ich habe bereits darauf aufmerksam gemacht,¹ dass im Allgemeinen bei der Veresterung der unsymmetrischen zweibasischen Säuren immer die Bildung beider Isomeren möglich ist, und zwar insbesondere dann, wenn die beiden Carboxyle nicht sehr verschieden sind. Bei der Camphersäure hat man in der That Grund zur Annahme, dass die beiden Carboxyle sich bezüglich ihrer elektrolytischen Dissociirbarkeit (auf die es im vorliegenden Falle vermuthlich ankommt) nicht sehr unterscheiden.² Es ist daher nicht befremdlich, dass in diesem Falle beide Estersäuren entstehen. Überdies verläuft die Reaction nicht glatt, da viel Neutralester entsteht.

Für die Prüfung der Giltigkeit der erwähnten Regel und der ihr zu Grunde liegenden theoretischen Betrachtungen ist daher die Ausdehnung der Versuche auf andere Säuren erforderlich.

β) Einwirkung von Natriumalkylaten auf Säureanhydride.

Für die Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride hatte ich die Regel aufgestellt,³ dass hiebei ebenfalls das stärkere Carboxyl verestert wird. Gleichzeitig hatte ich im Widerspruch mit der einzigen damals vorliegenden diesbezüglichen Beobachtung (an der Camphersäure) die Vermuthung ausgesprochen, dass bei der Einwirkung von Natriumalkylaten auf Säureanhydride das schwächere Carboxyl esterificirt werden sollte, dass also die Anwendung von Alkoholen und Natriumalkylaten zu verschiedenen Estersäuren führen würde. In der That konnte ich zeigen,⁴ dass Hemipinsäureanhydrid mit Alkoholen ganz überwiegend α -Estersäuren, dagegen mit

¹ Ebendort, *16*, 141 [1895].

² Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 156 [1895].

³ Monatshefte für Chemie, *16*, 144 [1895]; *18*, 631 [1897].

⁴ Ebendort, *18*, 420 [1897].

Natriummethylat umsomehr β -Estersäure liefert, je sorgfältiger die Mitwirkung von Alkohol ausgeschlossen wird. Nunmehr ist das Gleiche für Camphersäureanhydrid festgestellt. Dieses liefert nach Versuchen anderer Forscher (insbesondere von Brühl und Braunschweig¹) mit Alkoholen mit oder ohne Natriumalkylat nur Orthoestersäure, nach meinem Versuche mit Natriummethylat bei Ausschluss von Methylalkohol beide Estersäuren.

Die Versuche über die Veresterung unsymmetrischer mehrbasischer Säuren werden fortgesetzt.

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 26, 286 [1893].