

# Über Esterifizierungen mittels Schwefelsäure

(vorläufige Mitteilung)

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

Während bei dem allgemein üblichen Verfahren, Ester aus Säuren und Alkohol unter Zuhilfenahme von Salz- oder Schwefelsäure darzustellen, eine intermediäre Anlagerung (wahrscheinlich von Alkohol) an die Carbonylgruppe anzunehmen ist, die Bildung von Alkylchloriden (Schwefelsäuren) oder Säurechloriden, beziehungsweise gemischten Anhydriden  $R.CO.SO_4H$  dagegen wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat,<sup>1</sup> muß diese Reaktion einen ganz anderen Charakter erlangen, wenn man sie nicht im Schoße überschüssigen Alkohols, namentlich nach Fischer und Speier mit möglichster Beschränkung des Zusatzes an Mineralsäure ausführt, sondern umgekehrt überschüssige Schwefelsäure als Lösungsmittel verwendet, in welcher äquivalente Mengen Alkohol und organischer Säure zur gegenseitigen Einwirkung gelangen.

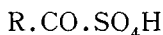
Wenn sich auch viele Säuren in Schwefelsäure »unverändert« lösen mögen, so wird doch im allgemeinen Bildung von gemischten Anhydriden erfolgen und namentlich dann, wenn

---

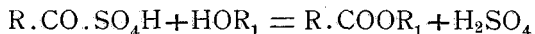
<sup>1</sup> Friedel, *Zeitschr. für Chemie*, *12*, 188 (1869). — Sapper, *Annalen*, *211*, 209 (1882). — Tafel, *Zeitschr. für physik. Chemie*, *19*, 595 (1896). — Wegscheider, *Monatshefte für Chemie*, *16*, 136, 142 (1895); *18*, 644 (1897) u. s. f.

diese Lösung erst beim Erwärmen oder längeren Stehen zu erzielen ist. Man kann alsdann beobachten, daß die ursprünglich schwer lösliche oder unlösliche organische Säure nicht mehr durch Abkühlen oder Impfen mit festen Partikeln der Säure zur Wiederabscheidung gebracht werden kann.

Die so entstandenen Acylschwefelsäuren



reagieren nun ebenso glatt und rasch auf zugefügten Alkohol nach der Gleichung:



wie die analog konstituierten Säurechloride. Es folgt daraus, daß dieses Verfahren vor der sonst üblichen Esterifizierungsmethode den Vorteil besitzt, außerordentlich rasch ausführbar zu sein. Weiters kann man, falls die Besonderheiten des Falles es erfordern, im offenen Gefäße bei Temperaturen arbeiten, welche den Siedepunkt des Alkohols weit übersteigen (bis 140°) und endlich lassen sich so viele Carbonsäuren, welche z. B. wegen ihrer Schwerlöslichkeit in alkoholischer Lösung nur schwer reagieren, auf die geschilderte Weise rasch und glatt verestern.

Natürlich verbietet sich dagegen die Anwendung der konzentrierten Mineralsäure, wenn dieselbe zerstörend oder verändernd einwirkt; indessen sind derartige Fälle nicht so sehr häufig, als man wohl gewöhnlich glaubt; auch intensive Färbungen, welche sich oftmals, namentlich beim Erwärmen, zeigen, beruhen zumeist nur auf unschuldiger »Halochromie«.

Interessanter als die Fälle, in denen sich die neue Esterifizierungsmethode wegen zu geringer Stabilität des Ausgangsmaterials nicht anwenden läßt, sind natürlich diejenigen, bei welchen die organische Substanz unverändert bleibt und keine Esterifizierung konstatiert werden kann. Soweit meine noch nicht abgeschlossenen Versuche es erkennen lassen, zeigt sich hier vielfach Parallelismus mit dem von mir beschriebenen Verhalten der Säuren gegen Thionylchlorid.

Es treten somit hier andere sterische Behinderungen auf als bei der sonst üblichen Esterifizierungsmethode und wird dadurch der Wegscheider'sche Satz:<sup>1</sup> »... daß bei verschiedenen Esterifizierungsmethoden der Einfluß der Konstitution des Säuremoleküls (welcher bei aromatischen Säuren auch als Einfluß der in den Benzolkern eingetretenen Gruppen dargestellt werden kann) sich in verschiedener Weise geltend macht« aufs neue bestätigt.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Die fein gepulverte, aber nicht besonders sorgfältig getrocknete Substanz wurde mit dem 5- bis 10fachen Gewichte an reiner konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung erwärmt und beobachtet, ob nach dem Wiedererkalten die Flüssigkeit klar blieb. Im entgegenstehenden Falle wurde wieder (über freier Flamme) erwärmt, bis nach nochmaligem Erkalten sich nichts mehr ausschied.

Nunmehr wurde ohne besondere Vorsicht die der organischen Säure äquivalente Menge Methylalkohol oder ein kleiner Überschuß des letzteren zugegossen, die auftretende energische Reaktion durch Schütteln oder Rühren mit einem Glasstabe unterstützt und wieder erkalten gelassen. Die schwefelsaure Lösung wird nunmehr auf krystallisierte Soda gegossen, wobei ohne die geringste Wärmeentwicklung Neutralisation erfolgt.

Der entstandene Ester wird nunmehr mittels Äther oder Chloroform aufgenommen, welche Lösungsmittel man zweckmäßig bereits der Krystallsoda zugemischt hat. Auch kann man, statt den Alkohol direkt in die Acylschwefelsäurelösung zu gießen, denselben vorerst in ein wenig Schwefelsäure eintragen und die erkaltete Lösung zusetzen.

In diesem Falle muß man zur Vollendung der Reaktion einige Zeit lang erwärmen oder längere Zeit in der Kälte stehen lassen.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 16, 148 (1895); Berl. Ber., 28, 3127 (1895); Monatshefte für Chemie, 18, 630 (1897). — Bei dieser Gelegenheit sei ein sinnstörender Druckfehler berichtigt, der sich in meine »Analyse und Konstitutionsbest. org. Verbindungen« eingeschlichen hat. S. 395, Anm. 1 muß lauten: »Nach Kahn das sterisch behinderte Karboxyl«.

Das Verfahren wurde in den verschiedensten Klassen organischer Säuren versucht und oft nahezu quantitative Esterifizierung erzielt.

Speziell in der Pyridinreihe, wo die drei Monocarbonsäuren neben Chinolinsäure und Cinchomeronsäure in Anwendung kamen, waren Ausbeute und Reinheit der erhaltenen Ester vorzüglich.

Ähnlich gute Resultate wurden in der Fettreihe erhalten, bei welcher Gelegenheit konstatiert wurde, daß manche dieser Ester (z. B. der neutrale Bernsteinsäureester) eine bemerkenswerte Löslichkeit in Soda (sowie auch in Wasser) besitzen.

Die meisten der untersuchten aromatischen Säuren zeigten ebenfalls glatten Reaktionsverlauf.

Bei der Paraoxybenzoesäure und der Terephtalsäure wurde dagegen keine Esterifikation erzielt. Es darf daher wohl angenommen werden, daß die paraständige Hydroxyl-, beziehungsweise Carboxylgruppe in gleicher Weise die Bildung der Acylschwefelsäure behindert, wie sie der Säurechloridbildung entgegenwirkt.<sup>1</sup> Isophtalsäure wird dagegen in normaler Weise esterifiziert.

Die einschlägigen Verhältnisse werden studiert und hoffe ich bald ausführlicher über die erhaltenen Resultate berichten zu können.

---

<sup>1</sup> Siehe Hans Meyer, Monatshefte für Chemie. 22, 415 (1901).