

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasiger Säuren.

XV. Abhandlung:

Notiz über die Veresterung der 4-Nitrophthalsäure

von

Rudolf Wegscheider,

k. M. k. Akad.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Bei der Besprechung der Versuche über die Veresterung der 4-Nitrophthalsäure¹ habe ich Versuche von H. Goldschmidt² benutzt, denen zufolge *m*-Nitrobenzoesäure durch Chlorwasserstoff und Alkohol rascher verestert wird als *p*-Nitrobenzoesäure. Seither hat sich herausgestellt, daß bei diesen Versuchen Goldschmidt's der Einfluß des Wassergehaltes des Alkohols und vielleicht auch andere Fehlerquellen nicht genügend berücksichtigt waren.³

Infolgedessen ist die Reihenfolge der von Goldschmidt angegebenen Veresterungsgeschwindigkeiten unsicher, wenn es sich um Säuren mit wenig verschiedener Geschwindigkeits-

¹ Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie 21, 801, 810 (1900); Wegscheider und Bondi, Monatshefte für Chemie 26, 1041, 1047 (1905).

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 28, 3224 (1895).

³ Goldschmidt und Sunde, Ber. der Deutschen chem. Ges. 39, 712 (1906); Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges. 39, 1055 (1906).

konstante handelt. In der Tat hat A. Kailan¹ in meinem Laboratorium gefunden, daß unter gleichen Bedingungen die *m*-Nitrobenzoesäure durch alkoholischen Chlorwasserstoff nicht, wie Goldschmidt angibt, rascher, sondern langsamer verestert wird als die *p*-Nitrobenzoesäure.

Infolgedessen verschwindet nunmehr die von mir² hervorgehobene Unregelmäßigkeit bei der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure durch Alkohole (mit oder ohne Mineralsäuren). Denn die Analogie mit den Nitrobenzoesäuren läßt nunmehr auf Grund der Kailan'schen Messungen überwiegend die Veresterung des zur Nitrogruppe *p*-ständigen Karboxyls erwarten, also die Bildung der 4-Nitrophtal-1-Estersäuren. Die Bildung der gleichen Estersäuren ist auch bei der Veresterung des Anhydrids mit Alkoholen sowie bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saure Salze zu erwarten, da die Nitrogruppe von der *p*-Stellung aus stärker negativierend wirkt als von der *m*-Stellung.³ Die Versuchsergebnisse, denen zufolge bei allen erwähnten Veresterungsreaktionen dieselben Estersäuren als Hauptprodukt entstehen, stehen somit mit den von mir aufgestellten Regeln im Einklang. Daß die hiebei erhaltenen Estersäuren in der Tat die 1-Estersäuren sind, wurde bereits dadurch nachgewiesen, daß die 2-Estersäuren auf einem anderen Weg dargestellt wurden,⁴ der ihre Konstitution unzweideutig ergibt und daß diese 2-Estersäuren von den bei der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure entstehenden Estersäuren verschieden sind.

Die Unregelmäßigkeit, daß die durch Veresterung der 4-Nitrophtalsäure mit Alkoholen und durch Halbverseifung der Neutralester erhaltenen Estersäuren nicht verschieden, sondern identisch sind, wird durch das Vorstehende natürlich nur insofern berührt, als jetzt nicht mehr die Veresterung der Säure als die abnorm verlaufende Reaktion anzusehen ist,

¹ Herr Dr. Kailan wird diese Versuche an anderer Stelle veröffentlichen.

² Monatshefte für Chemie 26, 1043 (1905).

³ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 259 (1889).

⁴ Wegscheider und v. Kušý, Monatshefte für Chemie, 24, 825 (1903); Wegscheider und Bondi, Monatshefte für Chemie 26, 1060 (1905).

wie ich es auf Grund der Goldschmidt'schen Messungen getan hatte, sondern die Halbverseifung. Es ist also die Anomalie bei jener Reaktion beseitigt, bei der sie in anderen Fällen noch nicht festgestellt wurde und auf jene Reaktion übertragen, bei der bisweilen auch sonst schon ein anormaler Verlauf beobachtet wurde.¹

¹ Zuerst bei der Oxyterephthalsäure von Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie 21, 653 (1900).