

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XVIII. Abhandlung:

Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren mit Diazomethan

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und Heinrich Gehringer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Die Versuche des einen von uns und seiner Mitarbeiter haben ergeben, daß der Verlauf verschiedener Reaktionen zur Darstellung von Estersäuren in verschiedener Weise von der Konstitution der Säuren beeinflusst wird. Es war daher von Interesse, auch die Veresterung mit Diazomethan¹ nach dieser Richtung zu untersuchen. Ein Teil der erhaltenen Ergebnisse (und zwar die von A. Glogau ausgeführten Versuche mit Phtalonsäure und Homophtalsäure) sind bereits veröffentlicht.² Im folgenden werden Beobachtungen über das Verhalten der 3-Nitrophtalsäure, 4-Oxyphtalsäure, Hemipinsäure, Nitroterephtalsäure, Kampfersäure und *p*-Sulfobenzoesäure mitgeteilt.³

In der Regel wurden auf 2 Mole Säure ungefähr 1 Mol Diazomethan (nach v. Pechmann⁴ durch Titration mit Jod

¹ v. Pechmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., 27, 1889 (1894); 28, 857 (1895).

² Wegscheider und Glogau, Monatshefte für Chemie, 24, 918, 935, 947 (1903).

³ Die Versuche sind größtenteils in den Jahren 1902 und 1903 ausgeführt und ihr Ergebnis 1903 kurz erwähnt worden (Ber. der Deutschen chem. Ges., 36, 1546 [1903]).

⁴ Ber. der Deutschen chem. Ges., 27, 1890 (1894).

bestimmt) verwendet. Daß diese Titrationsmethode zu niedrige Ergebnisse liefert, ist bereits mitgeteilt worden.¹ Demgemäß wurde meist weitergehende Veresterung beobachtet als der in obiger Weise bestimmten Diazomethanmenge entspricht.

Die Reaktion verlief sehr lebhaft. In der Regel wurden überwiegend Neutralester und unveresterte Säure, dagegen nur wenig Estersäure erhalten; als Darstellungsmethode für Estersäuren wird daher die Veresterung mit Diazomethan in der Regel, nicht in Betracht kommen.

Sieht man von dem nicht vollständig durchgeführten Versuch mit der *p*-Sulfobenzoesäure ab, so ist das Auftreten beider isomerer Estersäuren (in unbekanntem Mengenverhältnis) bei der Einwirkung von Diazomethan auf 4-Oxyphtalsäure und Kampfersäure wahrscheinlich gemacht worden. Dagegen wurde bei der 3-Nitrophtalsäure, Hemipinsäure und Nitroterephthalsäure nur die Bildung von *a*-Estersäuren² nachgewiesen. Das gleiche hat Glogau an der Phtalonsäure und Homophtalsäure beobachtet.

Es zeigt sich also, daß die Einwirkung von Diazomethan auf zweibasische Säuren dieselben Estersäuren gibt, wie die von Jodmethyl auf die sauren Salze.³ Hiernach ist die Veresterung mit Diazomethan ebenso wie die Esterbildung aus den sauren Salzen mit Jodalkylen⁴ eine Reaktion, bei der hauptsächlich zunächst das stärkere Carboxyl verestert wird. Dies ist ohne weiteres begreiflich, wenn die Vermutung von v. Pechmann⁵ richtig ist, daß Diazomethan mit Säuren vorerst Salze $\text{CH}_3\text{—N=N—X}$ (wo X das Anion der Säure) bildet, die dann unter Stickstoffentwicklung die Methylester geben. Bewiesen ist diese Vermutung allerdings nicht und es steht

¹ Wegscheider und Gehringer, Monatshefte für Chemie, 24, 364 (1903).

² Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 4329 (1902).

³ Nur bei der 4-Oxyphtalsäure besteht insofern ein Unterschied, als bei der Einwirkung von Diazomethan die Bildung beider isomeren Estersäuren wahrscheinlich gemacht, bei der Behandlung des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl dagegen nur eine Estersäure isoliert wurde; die Entstehung der zweiten ist aber nicht ausgeschlossen.

⁴ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 131 (1895) usw.

⁵ Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 502 (1898).

daher nichts im Wege, einen anderen Mechanismus für die Einwirkung des Diazomethans anzunehmen. Der beobachtete Reaktionsverlauf konnte auch schon daraus vermutet werden, daß Diazomethan insbesondere mit stark sauren Gruppen rasch reagiert, sodaß z. B. bei der Methylierung tautomerer Verbindungen vorwiegend die Abkömmlinge der am stärksten sauren Formen entstehen.¹

3-Nitrophtalsäure.

Ein Vorversuch, bei dem die Säure mit jener Menge von Diazomethanlösung versetzt wurde, die zur Bildung der Ester-säure erforderlich war, ergab nur Neutralester (neben unveränderter Säure). Daher wurde bei einem zweiten Versuch nur die Hälfte der theoretischen Menge Diazomethanlösung verwendet.

7 g 3-Nitrophtalsäure (Schmelzpunkt 219°) wurden in wasserfreiem Äther gelöst und mit 110 cm^3 Diazomethanlösung (nach der Jodtitration 0·0064 g CH_2N_2 im Kubikzentimeter) versetzt, einige Stunden stehen gelassen und die Lösung mit verdünnter wässriger Ammoniaklösung unter Schütteln so lange versetzt, bis die wässrige Schicht schwach alkalisch blieb. Die ätherische Schicht enthielt dann 2·4 g Neutralester (Schmelzpunkt 59 bis 64°, nach dem Umkrystallisieren aus wenig Äther 67°).

Der wässrigen Lösung wurde die organische Substanz durch Ansäuern und Ausäthern entzogen. Beim Auskochen mit Benzol blieben 3·2 g freie Nitrophtalsäure (Schmelzpunkt 211 bis 218°) ungelöst. Die Benzollösung hinterließ ein dickes, bald krystallisierendes Öl. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurden 0·25 g einer Substanz erhalten, die rasch erhitzt bei 95°, nach dem Trocknen bei 100° aber bei 144° schmolz, also die von Wegscheider und Lipschitz² beschriebene 3-Nitrophtal-*a*-methylestersäure war. Das Filtrat von dieser Krystalli-

¹ Degner und v. Pechmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., 30, 646 (1897). Dementsprechend gibt Diazomethan mit Aldehydsäuren *n*-Ester (H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 26, 1295 [1905]).

² Monatshefte für Chemie, 21, 792 (1900). Über den Schmelzpunkt siehe auch die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende »Notiz über 3-Nitrophtalestersäuren« von R. Wegscheider.

sation gab beim Eindampfen ein Öl. *b*-Estersäure konnte nicht isoliert werden.

4-Oxyphthalsäure.

5·2 g eines bei 180° schmelzenden Präparates wurden in Äther unter Zusatz von Methylalkohol gelöst und 54 cm³ ätherischer Diazomethanlösung (1 cm³ = 0·0076 g CH₂N₂, 34% der für Bildung der Estersäure berechneten Menge) versetzt. Nach 12 Stunden wurde die ätherische Lösung von sauren Substanzen durch Schütteln mit wässriger Natriumcarbonatlösung befreit. Der Äther enthielt dann noch 0·7 g 4-Oxyphthalsäuredimethylester, der nach Fällung aus Benzol mit Ligroin bei 103 bis 104° schmolz.¹

Die in der Natriumcarbonatlösung enthaltene organische Substanz (4·4 g) wurde mit Benzol ausgekocht, wobei nur sehr wenig in Lösung ging. Der Benzolrückstand wurde bei 130° weich und schmolz bei 150 bis 169°. Durch oftmalige gebrochene Fällung der ätherischen Lösungen mit Petroläther gelang es nur in geringem Maße, dieses Gemisch zu entwirren. Als in Äther verhältnismäßig schwer löslich konnte eine kleine Menge unveränderter 4-Oxyphthalsäure isoliert werden (Schmelzpunkt 177 bis 180°, rotgelbe Eisenreaktion).

4-Methoxyphthalsäure konnte nicht vorliegen, da diese Säure mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung gibt.² Den Schmelzpunkt fanden Schall und Moschner bei ungefähr 140°, Fritsch³ bei 164°, Eijkman⁴ bei 167°, Bentley und Weizmann⁵ bei 170° (langsam erhitzt) oder 178° (rasch erhitzt.)

Außerdem wurden (neben tiefer schmelzenden Fraktionen) von ungefähr reinen Substanzen zwei kleine Fraktionen erhalten, eine bei 160 bis 161° schmelzend, die in konzentrierter Lösung eine rötliche Eisenchloridreaktion gab, und eine vom Schmelzpunkt 163 bis 166°, die mit Eisenchlorid Gelbfärbung

¹ Réé (Lieb. Ann., 233, 234 [1886]) gibt 102° an, Wegscheider und Piesen (Monatshefte für Chemie, 23, 398 [1902]) 104°, Bentley und Weizmann (Chem. Zentralbl., 1907, I, 1120) 107 bis 108°.

² Schall, Ber. der Deutschen chem. Ges., 12, 829 (1879); Moschner, ebendort, 33, 743 (1900).

³ Lieb. Ann., 296, 357 (1897).

⁴ Chem. Zentralbl., 1904, I, 1597.

⁵ A. a. O.

gab. Diese beiden Fraktionen waren untereinander verschieden, da sie den Mischschmelzpunkt 148 bis 158° (Erweichen bei 142°) gaben. Es sind also wahrscheinlich die beiden isomeren 4-Oxyphthalestersäuren entstanden. Die 1-Estersäure schmilzt nach Wegscheider und Bondi¹ bei 159 bis 160°, die 2-Estersäure nach Wegscheider und Piesen² bei 166°. Daß nicht 4-Methoxyphthalsäure vorlag, geht aus der nur mäßigen Löslichkeit in Wasser und aus dem Fehlen des Eisenniederschlages hervor. Das Vorliegen der noch unbekanntenen 4-Methoxyphthalestersäuren ist unwahrscheinlich, weil der Eintritt der Methylgruppe in das phenolische Hydroxyl gewöhnlich den Schmelzpunkt beträchtlich erniedrigt. Bei der Fraktion 163 bis 166° könnte man auch an unreine 4-Oxyphthalsäure denken; diese Vermutung konnte aber durch die beim Mischen eintretende Schmelzpunktserniedrigung widerlegt werden.

Hemipinsäure.³

8 g Hemipinsäure wurden in absolutem Äther gelöst und mit 100 cm^3 ätherischer Diazomethanlösung ($1\text{ }cm^3 = 0\cdot008\text{ g CH}_2\text{N}_2$) versetzt. Es wurden 4 g freie Hemipinsäure, 3 g Neutral-ester und 1 g Hemipin-*a*-methylestersäure (Schmelzpunkt 117 bis 118°, Identifizierung durch die Eisenreaktion) gewonnen. Zur Bildung der erhaltenen Ester waren 1·17 g Diazomethan erforderlich, während nach der Jodtitration nur 0·8 g verwendet wurden.

Nitroterephthalsäure.

2 g Säure in ätherischer Lösung wurden mit 30 cm^3 Diazomethanlösung ($1\text{ }cm^3 = 0\cdot0064\text{ g CH}_2\text{N}_2$) versetzt. Nach Ablauf der Reaktion wurde die ätherische Lösung mit sehr verdünntem Ammoniak ausgeschüttelt. Der Äther enthielt dann 0·7 g Neutralester (Schmelzpunkt 74°). Die wässrige Lösung gab 1·2 g Substanz, die bei 160° zu sintern begann, bei 200° weich wurde und bei 230° schmolz. Diese wurde mit Benzol ausgekocht, wobei Nitroterephthalsäure ungelöst blieb. Durch Umkrystallisieren des in Benzol Löslichen wurden 0·18 g Nitro-

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1067 (1905).

² Monatshefte für Chemie, 23, 398 (1902).

³ Dieser Versuch wurde von Herrn P. v. Rušnov ausgeführt.

terephthal-*a*-methylestersäure¹ (Schmelzpunkt 172 bis 173°) erhalten.

Kampfersäure.

12·2 g Säure wurden unter Zusatz wenig wasserfreien Methylalkohols in Äther gelöst und mit 1·28 g Diazomethan in ätherischer Lösung versetzt. Nach dem Durchschütteln mit sehr verdünntem Ammoniak enthielt der Äther noch 3 g eines Öls, welches wohl der Neutralester der Kampfersäure war. Aus der ammoniakalischen Lösung wurden durch Ansäuern und Ausäthern 10 g eines Sirups erhalten, welcher bei der Behandlung mit Ligroin 3 g Kampfersäure (Schmelzpunkt 182°) ungelöst ließ. Aus dem in Ligroin löslichen Sirup, welcher selbst nach wochenlangem Stehen nur sehr spärliche Krystallisation zeigte, konnte durch neuerliche Ligroinbehandlung nur eine äußerst geringe Menge Kampfersäure abgeschieden werden. Nach den Erfahrungen von Wegscheider² darf angenommen werden, daß dieser Sirup ein Gemisch der beiden Kampferestersäuren mit Kampfersäure war; allerdings hatten Versuche, wenigstens etwas von den Estersäuren durch fraktionierte Fällung mit Kupfersulfat und Silbernitrat zu isolieren, keinen Erfolg.

p-Sulfobenzoessäure.

11 g Säure wurden in Äther verteilt und mit 1·1 g Diazomethan in Äther vermischt. Es schied sich eine ölige Schicht ab. Der Äther gab 5·1 g Rückstand vom Schmelzpunkt 82 bis 88°, der beim Umkrystallisieren aus Äther schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 86 bis 90° gab, also Neutralester.³ Die ölige Schicht erstarrte über Phosphorpentoxyd und schmolz dann bei 120°. Sie ging leider verloren.

Die vorstehenden Versuche sind unter teilweiser Verwendung einer von der kaiserl. Akademie der Wissenschaften dem einen von uns bewilligten Subvention für Arbeiten mit Diazomethan ausgeführt worden, wofür auch an dieser Stelle ergebener Dank gesagt werden soll.

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 405 (1902).

² Monatshefte für Chemie, 20, 687 (1899).

³ Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, 23, 1126 (1902).