

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XIX. Abhandlung:

Über die Veresterung der Phtalonsäure

von

Rud. Wegscheider,

k. M. k. Akad.

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

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

Die Versuche von A. Glogau¹ haben ergeben, daß bei verschiedenen Methoden zur Darstellung von Estersäuren aus der Phtalonsäure immer dieselbe Estersäure erhalten wird. Die erzielten Ausbeuten lassen erkennen, daß die Mengen der etwa gebildeten zweiten Estersäure, welche nicht isoliert werden konnte, jedenfalls kleiner sein müssen als die der isolierten. Letztere ist daher (abgesehen von der etwaigen Neutralesterbildung u. dgl.) als das Hauptprodukt bei allen untersuchten Reaktionen anzusehen. Wie sich diese Befunde zu den von mir für unsymmetrische zweibasische Säuren aufgestellten Veresterungsregeln verhalten, konnte damals wegen Fehlens verschiedener hierfür notwendiger Beobachtungen nur in geringem Maße erörtert werden.²

Seither hat Glogau³ gezeigt, daß die bei den Versuchen erhaltene Phtalonmethylestersäure die Konstitution

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 921 (1903).

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 24, 915 (1903).

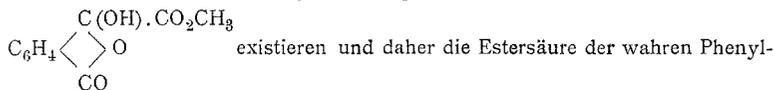
³ Monatshefte für Chemie, 25, 391 (1904).

$C_6H_4(COOH)(CO—COOCH_3)$ hat; es ist also das »aliphatische« Carboxyl verestert.

Es kann ferner als sichergestellt gelten, daß das aliphatische Carboxyl der Phtalonsäure das stärker saure ist. Nach den Messungen von Süß¹ ist die Affinitätskonstante der Phtalonsäure etwa 2·1, die ihrer Estersäure 0·015. Nun ist die Affinitätskonstante einer zweibasischen Säure in der Regel ungefähr gleich der Summe der Konstanten der beiden Methyl-estersäuren.² Daher wird der unbekanntem zweiten Phtalonestersäure (mit freiem aliphatischem Carboxyl) eine sehr viel höhere Konstante zukommen als der bekannten (mit freiem aromatischem Carboxyl).

Da nun der Einfluß des methylierten Carboxyls als Substituenten auf die Affinitätskonstanten freier Carboxyle von dem Einfluß des freien Carboxyls als Substituenten nur wenig abweicht³ und da analog damit wohl auch vermutet werden kann, daß auch die Gruppen $CO—COOH$ und $CO—COOCH_3$ als Substituenten ungefähr gleichen Einfluß auf die Affinitätskonstanten ausüben werden, folgt aus der Affinitätskonstante der Säure und der Estersäure, daß das aliphatische Carboxyl das stärkere ist. Dies steht auch im Einklang mit der Tatsache, daß α -Ketonsäuren ungewöhnlich starke Säuren sind.⁴

Dieser Schluß könnte durch den Hinweis bemängelt werden, daß die Phtalonestersäure in wässriger Lösung teilweise in der tautomeren Form



glyoxyl-*o*-carbonsäure eine höhere als die beobachtete Konstante haben könnte.⁵ Daß die Phtalonestersäure in wässriger Lösung zum Teil der erwähnten tautomeren Form entspricht, ist in der Tat nicht unwahrscheinlich. Für die Ungültigkeit des vorigen Schlusses wäre aber erforderlich, daß die Estersäure der wahren Phenylglyoxyl-*o*-carbonsäure mit verestertem aliphatischem Carboxyl eine Affinitätskonstante von 0·8 oder darüber haben und daß demgemäß die Gruppe

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1240 (1905).

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 158 (1895); vgl. auch ebendort, 23, 347 (1902).

³ Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 290 (1902).

⁴ Beispiele bei Süß, a. a. O.

⁵ Vgl. Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., 26, 1541 (1903); Monatshefte für Chemie, 26, 1045, 1233 (1905).

$\text{CO—CO}_2\text{CH}_3$ in Orthostellung mindestens etwa zehnmal so negativierend wirken müßte als die COOH- oder COOCH_3 -Gruppe. Das ist aber äußerst unwahrscheinlich.

Die Frage, welches Carboxyl der Phtalonsäure den bei der Veresterung mit Chlorwasserstoff und Alkoholen auftretenden Reaktionshemmungen (sogenannten sterischen Hinderungen) mehr unterworfen ist, läßt sich unter Benutzung der Messungen von Kailan¹ an der Phenylglyoxylsäure beantworten. Diese Messungen haben ergeben, daß der Ersatz von CH_2 durch CO in α -Stellung die Veresterungsgeschwindigkeit ganz wesentlich (auf ungefähr ein Siebentel) herabdrückt,² daß aber Phenylglyoxylsäure immerhin noch zehnmal so rasch verestert wird als Benzoesäure. Mit Rücksicht auf die Versuche von V. Meyer und Sudborough³ darf ferner angenommen werden, daß die Veresterungsgeschwindigkeit der aliphatischen Carboxyle der Phtalonsäure durch die o -ständige Carboxylgruppe viel weniger beeinflußt wird als die Veresterungsgeschwindigkeit des aromatischen Carboxyls durch die o -ständige $\text{CO—CO}_2\text{H}$ -Gruppe. Es müssen sich daher die beiden Carboxyle der Phtalonsäure hinsichtlich der Veresterungsgeschwindigkeit noch stärker unterscheiden als Phenylglyoxylsäure und Benzoesäure, und zwar muß die Veresterung des aliphatischen Carboxyls der Phtalonsäure durch die Konfiguration der Molekel viel weniger behindert sein als die des aromatischen Carboxyls.

In der Phtalonsäure ist somit (abweichend von den meisten untersuchten aromatischen Säuren) das stärker saure (aliphatische) Carboxyl zugleich das sterisch weniger behinderte (wie dies auch bei der Kampfersäure der Fall ist).⁴ Demgemäß soll nach meinen Regeln sowohl bei der Einwirkung von Alkoholen (mit oder ohne Mineralsäuren) auf die freie Säure als auch bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saure Salze und bei der Veresterung mit Diazomethan⁵ überwiegend die am alipha-

¹ Monatshefte für Chemie, 28, 1203, 1208 (1907).

² Vgl. die Messungen von H. Goldschmidt und Sunde an der Phenyl-essigsäure (Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 713 [1906]).

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 27, 1587 (1894).

⁴ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 360 (1902).

⁵ Vgl. die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mitteilung über Veresterungen mit Diazomethan von Wegscheider und Gehringer.

tischen Carboxyl veresterte Estersäure gebildet werden; nur die Halbverseifung des Neutralesters soll die isomere Estersäure geben. Der beobachtete Reaktionsverlauf fügt sich den Regeln nur bei der Halbverseifung nicht; daß bei dieser Reaktion eine Abänderung der Regel vorgenommen werden muß, hat sich auch schon aus früheren Beobachtungen ergeben.¹ Im übrigen bildet das Verhalten der Phtalonsäure eine völlige Bestätigung der erwähnten Regeln.

¹ Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 18, 634 (1897); 21, 653, 810 (1900); 23, 390, 395 (1902); 27, 778 (1906); 28, 819 (1907).
