

# Über den Austausch primärer, sekundärer und tertiärer Alkyle bei den Estern organischer Säuren

von

Dr. Michael Pfannl.

Aus dem II. chem. Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1911.)

Im Februarheft der Monatshefte, *31*, 111 (1910) berichtete T. Komnenos über die Umwandlung des Acetyltetracarbon-säuretetraäthylesters in den entsprechenden Tetramethylester unter dem Einfluß von Natriummethylat und Methylalkohol und über den zugehörigen Rückumlagerungsprozeß; am Schluß jener Abhandlung behielt sich der Autor die Anwendung dieser Reaktion auf andere Säuren vor.

Unabhängig und in Unkenntnis hiervon habe ich denselben reversiblen Alkylaustausch bei den Estern der Terephthalsäure, Benzoesäure und Oxalsäure nachgewiesen und auch über die Natur dieses Prozesses mit großer Wahrscheinlichkeit auf Grund experimenteller Ergebnisse Aufschluß geben können;<sup>1</sup> es ist dies ein neuerlicher Beleg für die bedauerliche Häufigkeit der Erscheinung, daß an ganz verschiedenen Orten und von mehreren außer allem persönlichen Konnex stehenden Personen ein und dasselbe Arbeitsgebiet gleichzeitig oder fast gleichzeitig angeschnitten wird.

Nach der Veröffentlichung meiner Abhandlung sind zwei weitere Arbeiten<sup>2</sup> von Komnenos über diesen Gegenstand erschienen; sie behandeln fast ausschließlich den Austausch

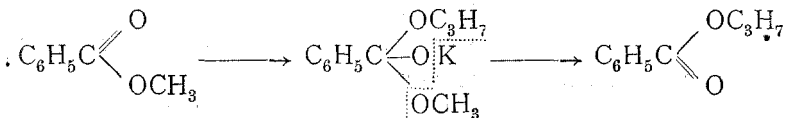
---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, *31*, 301 (1910).

<sup>2</sup> Ebenda, *31*, 687 (1910), und *32*, 77 (1911).

und Rückaustausch von Methyl und Äthyl, und zwar an Acetessigsäure, Bernsteinsäure und Phenylessigsäure, also an anderen als den von mir gewählten Säuren. Eine engere Berührung der beiden Themata findet nur insofern statt, als Komnenos im letzten Teil seiner dritten<sup>1</sup> Arbeit über die Umsetzung von Äthylbenzoat in Methylbenzoat berichtet. Während ich, wie in meiner damaligen Veröffentlichung<sup>2</sup> ersichtlich ist, Methylbenzoat so gut wie quantitativ in Propylbenzoat überführen konnte, erhielt Komnenos aus Äthylbenzoat nur wenig reines Methylbenzoat; es bedeutet dies aber keinen Widerspruch zwischen den beiden Resultaten, da ich mit sehr geringen, Komnenos aber mit sehr bedeutenden Alkalimengen arbeitete und dadurch Gelegenheit zu weitgehender Verseifung gab.

In der erwähnten Arbeit, »Über den Austausch der Alkyle in den Estern organischer Säuren,«<sup>2</sup> sprach ich — im Gegensatz zu Kremann, der die katalytische Natur des Prozesses betont — die Ansicht aus, daß die Umsetzung, z. B. das Methyl in Propylbenzoat nach dem Schema:



im Sinne des Massenwirkungsgesetzes erfolge, und stützte dies auf die am Ende der Einleitung<sup>3</sup> angeführten fünf Tatsachen: 1. auf den Umstand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der verwendeten Alkalimenge direkt proportional ist, 2. auf die Beobachtung, daß ohne Alkali Umsetzung nicht konstatiert werden konnte etc. etc. Ich halte nach wie vor, insbesondere gestützt auf die erwähnte Proportionalität zwischen Umsetzungsgeschwindigkeit und Alkalimenge, an meiner Ansicht fest. Nur bezüglich des Ausbleibens der Reaktion ohne Alkali präzisiere ich — einem privatim geäußerten Einwand Prof. Kremann's stattgebend —, daß diesem Umstand nicht die Sicherheit des Beweises zukommt, weil Fälle zweifellos katalytischer Wirkung bekannt

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 32, 87 (1911).

<sup>2</sup> Ebenda, 31, 315 (1910).

<sup>3</sup> Ebenda, 31, 306 (1911).

sind, in denen doch ohne Katalysator die Reaktion scheinbar ausbleibt. Aber da jene Fälle Ausnahmserscheinungen sind, bleibt die Tatsache, daß der Alkylaustausch trotz des Erhitzens ohne Alkali nicht stattfand oder wenigstens nicht nachgewiesen werden konnte, immer noch ein Wahrscheinlichkeitsbeweis.

Ferner sprach ich anläßlich der Zitierung der Kremannschen Arbeiten die Ansicht aus, daß der Autor in der ersten Abhandlung<sup>1</sup> ein durch das Energieprinzip zugunsten des einfacheren Esters verschobenes Gleichgewicht, in der zweiten<sup>2</sup> ein frei bewegliches annähme. Herr Prof. Kremann ersuchte mich, gelegentlich eines weiteren Berichtes über dieses Thema mitzuteilen, daß dies einer mißverständlichen Auffassung entspringe und er schon in der ersten Abhandlung ein frei bewegliches Gleichgewicht annähme; dem bin ich hiermit nachgekommen. Ich muß aber, um den Schein zu vermeiden, eine leichtfertige Behauptung aufgestellt zu haben, auf die diesbezügliche Stelle (Monatshefte für Chemie, 26, 791, Zeile 19 von oben bis 792, Zeile 12 von oben) verweisen, welche Stelle sehr leicht zu jenem Mißverständnis führt.

Zweck der vorliegenden Arbeit war: erstens die Untersuchung, ob auch sekundäre und tertiäre Alkyle mit primären in Wechselwirkung treten, und zweitens die Feststellung, in welcher Weise die Länge und Struktur des Alkyls und insbesondere sein sekundärer oder tertiärer Charakter die Umsetzungsgeschwindigkeit beeinflussen. Angewendet wurde in Fortsetzung meiner oft erwähnten früheren Arbeit<sup>3</sup> als Alkohol von steigendem C-Gehalt (Methyl-, Äthyl-, Propyl-) normaler Butylalkohol, als Alkohol mit verzweigter Kette Isobutylalkohol, als Vertreter der sekundären Alkohole Isopropylalkohol und der tertiären Trimethylcarbinol; an Säuren fast immer Terephtalsäure, in einem Falle auch Benzoesäure. Zur Beobachtung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendete ich die in den Monatsheften für Chemie, 31, 303, Zeile 16 von oben bis 31, 304, Zeile 1 von oben genau angegebene Methode. Es

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 783 (1905).

<sup>2</sup> Ebenda, 29, 23 (1908).

<sup>3</sup> Ebenda, 31, 301 (1910).

wurde jeweils die 0.5 g Terephtalsäuredimethylester entsprechende Menge des höheren Esters in 10  $cm^3$  absolutem Methylalkohol dem Umwandlungsprozeß unterzogen, so daß äquimolekulare Lösungen vorlagen; da die Löslichkeit des Terephtalsäuredimethylesters in absolutem Methylalkohol etwa 1 : 100 ist, mußte bei bestimmter, äquimolekular gleich weit vorgeschrittener, zirka 20 prozentiger Umwandlung eine Übersättigung an gebildetem Dimethylester stattfinden und mithin Abscheidung desselben eintreten.

Bei Wahrung dieser Verhältnisse verstrichen zwischen dem Zufügen der zur Verseifung einer Alkylgruppe ausreichenden Methylatmenge und der Dimethylesterabscheidung bei Verwendung von:

Diäthylester . . . . .	1 Minute	40 Sekunden	
Dinormalpropylester . . . . .	3 Minuten	50	»
Dinormalbutylester . . . . .	3	»	30 »
Diisobutylester . . . . .	5	»	40 »
Diisopropylester (sec.) . . . .	14	»	10 »

Beim Ditertiärbutylester trat innerhalb 48 Stunden keine kristallinische Abscheidung mehr ein.

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß die Länge des Alkyls die Umwandlungsgeschwindigkeit nur wenig beeinflusst, die Verzweigung der Kette jedoch und insbesondere der sekundäre und tertiäre Charakter des Alkyls in stärkerem und stärkstem Maße verzögernd wirken.

Es sei hier vorgreifend erwähnt, daß der Austausch von Methyl gegen die sekundäre Isopropylgruppe in den Estern der Terephtalsäure ebenso glatt erfolgt wie der Austausch gegen primäre Alkyle, nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur und mit sehr geringen Alkalimengen, der Austausch von Methyl gegen die tertiäre Butylgruppe hingegen nur bei Anwendung beträchtlicher Alkalimengen und in der Hitze, aber selbst dann noch nicht quantitativ, stattfindet. Trotzdem konnte ich die bisnun noch nicht bekannten Ester der Benzoesäure und Terephtalsäure mit Tertiärbutyl in einwandfreier Weise isolieren und in ihren Eigenschaften festlegen.

Die Methode des Alkylaustausches in den Estern organischer Säuren durch Alkylat eignet sich außerordentlich gut zur Darstellung schwer herstellbarer Ester von einem leichter zugänglichen aus. Hat man z. B. den Dimethylester der Terephthalsäure<sup>1</sup> zur Hand und ist der zu verwendende Alkohol bereits trocken, so genügt ein Tag reichlich, um jeden beliebigen anderen Ester rein und in guter Ausbeute zu erhalten; bei flüssigen Estern, wie z. B. bei den Estern der Benzoesäure, sind wegen der fraktionierten Destillation 2 bis 3 Tage erforderlich; wie die Darstellung des Tertiärbutylterephthalats zeigt, ist die Methode auch dort noch anwendbar, wo alle anderen Verfahren ergebnislos verlaufen.<sup>2</sup>

### Experimenteller Teil.

#### Benzoessäure: Austausch von Methyl gegen Tertiärbutyl.

Beim ersten Versuch wurden 10 g benzoesaures Methyl vom Siedepunkt 196° in etwa 100 g über Kalk destilliertem, vor Zugabe des Methylbenzoats festem Trimethylcarbinol gelöst und mit einem Zehntel der zur Verseifung notwendigen Menge tertiären Kaliumbutylats 24 Stunden stehen gelassen; es schied etwa 1 g benzoesaures Kalium ab, d. h. alles Alkylat war zur Verseifung verbraucht worden. Die vom abgeschiedenen Kaliumbenzoat getrennte Lösung wurde fraktioniert destilliert; ich erhielt so außer Trimethylcarbinol 7 bis 8 g reinen Benzoessäuremethylester vom Siedepunkt 195 bis 198° zurück. Die Reaktion geht also bei Anwendung von einem Zehntel der zur Verseifung nötigen Menge Alkalis in der Kälte nicht vor sich.

Es wurde deshalb beim zweiten Versuch mit der zur Gesamtverseifung nötigen Menge Tertiärbutylats gearbeitet und eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde abkühlen gelassen, die ausgeschiedenen, auffallend geringen Mengen von benzoesaurem Kalium durch Zugabe von Wasser in Lösung gebracht und die Menge des noch vorhandenen Alkalis mit

---

<sup>1</sup> Sehr leicht und rasch darstellbar. *Annalen*, 245, 141.

<sup>2</sup> *Berl. Ber.*, 10, 1742.

$\frac{1}{1}$  normaler  $H_2SO_4$  und Phenolphthalein als Indikator titrimetrisch bestimmt. Unverbraucht waren zirka 80% des zugefügten Alkalis; es mußten also 80% des verwendeten Esters in unveränderter Form oder als Tertiärbutylbenzoat vorhanden sein. Zu dessen Gewinnung wurde ausgeäthert, der Äther mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers schnellte das Thermometer auf  $195^\circ$  empor und stieg dann langsam, ohne eine Konstanz zu erreichen, bis  $230^\circ$ ; aufgefangen wurde von  $206$  bis  $230^\circ$ . Die letzten Anteile erstarrten im Kühler zu einer bei  $122\frac{1}{4}^\circ$  schmelzenden Masse weißer, diamantglänzender Nadeln; auch im Destillat begannen sich lange weiße Nadeln abzuscheiden.

Diese Nadeln wurden abfiltriert und das Destillat abermals der Destillation unterworfen; wieder stieg das Thermometer, ohne eine Konstanz zu erreichen, von  $210$  bis  $230^\circ$ , wieder erstarrten die letzten Anteile und wieder schied das Destillat die gleichen weißen Nadeln ab, nur noch in erheblicherem Maße.

Dasselbe Spiel wiederholte sich des öfteren. Alle Anteile jener weißen Substanz zeigten nach dem Abpressen auf der Tonplatte oder Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther den Schmelzpunkt  $122^\circ$ , gesammelt destilliert den Siedepunkt  $142^\circ$  und erwiesen sich hierdurch, sowie durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und ihren Säurecharakter als Benzoesäure. Dadurch, sowie durch den auftretenden, an Leuchtgas erinnernden Geruch wurde ich auf die Vermutung gebracht, daß ursprünglich Tertiärbutylbenzoat vorgelegen haben müsse, das beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Benzoesäure und Butylen zerfalle, welche Vermutung sich als richtig erweisen sollte.

Es wurde deshalb beim dritten Versuch mit Beibehaltung aller übrigen Verhältnisse die fraktionierte Destillation des Ätherrückstandes im Vakuum vorgenommen.

Es ging über:

Der Vorlauf, bestehend aus Trimethylcarbinolhydrat

bei  $34$  bis  $20$  mm Druck und  $22$  bis  $30^\circ$  Innentemperatur;

eine Esterfraktion

bei 11 *mm* Druck zwischen 90 und 100° Innentemperatur.

Diese Esterfraktion wog 8 *g* und wurde durch nochmalige Fraktionierung in zwei Teile zerlegt. Die Fraktion von niedrigerem Siedepunkt wog 1·5 *g* und ging über

bei 13 bis 14 *mm* Druck von 92 bis 96·5° Innentemperatur.

Die Hauptmenge wog 6·5 *g* und destillierte

bei 13 bis 14 *mm* Druck von 97 bis 100° Innentemperatur.

Diese Hauptfraktion wurde analysiert. Sie ergab einen gegenüber den Werten des Butylbenzoats um je 0·6% zu niederen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, erwies sich also als fast reines Tertiärbutylbenzoat. Trotzdem wurde sie einer nochmaligen Fraktionierung unterzogen.

Es resultierten 1 bis 2 *g* Vorlauf, übergehend

bei 10 *mm* Druck von 90 bis 93° Innentemperatur,

und 3 bis 4 *g* Hauptmenge, übergehend

bei 10 *mm* Druck von 94 bis 95° Innentemperatur.

Diese höchstsiedende, im Intervall eines Grades übergehende Fraktion erwies sich als Tertiärbutylbenzoat.

I. 0·1600 *g* Substanz gaben 0·4332 *g* CO<sub>2</sub> und 0·105 *g* H<sub>2</sub>O.

II. 0·1822 *g* Substanz gaben 0·4950 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1260 *g* H<sub>2</sub>O.

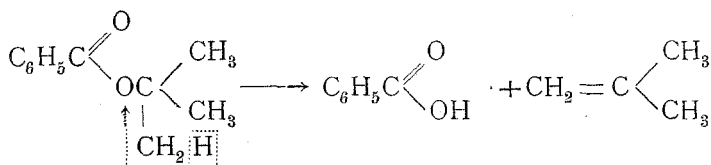
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{11}H_{14}O_2$
C .....	73·84	74·1	74·1
H .....	7·40	7·75	7·9

Schließlich wurde ein Teil dieses Esters mit Kalilauge 1:1 verseift; es trat der deutliche Geruch des Trimethylcarbinols auf.

Der Trimethylcarbinolester der Benzoesäure ist eine stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, die sich weder äußerlich,

noch durch den Geruch von den anderen Benzoesäureestern unterscheidet. Er siedet bei einem Druck von 10 *mm* bei 94°, um zirka 20° höher als Methylbenzoat, welches bei 10 *mm* Druck bei 75 bis 76° siedet. Bei gewöhnlichem Druck beginnt die Destillation bei 213°, also 18° höher als die des niedrigeren Homologen. Ich habe mich davon überzeugt, daß auch das analysenreine Produkt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck allmählich unter Abscheidung von Benzoesäure zersetzt wird, vermutlich nach dem Schema:



ähnlich wie beim Erhitzen von Trimethylcarbinol mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>1</sup> Es zeigte sich also, daß bei einstündigem Erhitzen von Methylbenzoat mit der berechneten Menge Tertiärbutylats in tertiärbutylalkoholischer Lösung nicht quantitativ, aber zum größten Teil Austausch des Methyls gegen Tertiärbutyl stattfand und nur etwa 20% des verwendeten Alkylats zur Verseifung verbraucht wurden.

### Terephtalsäure: Austausch von Methyl gegen Normal-Butyl und Isobutyl.

3 g Terephtalsäuredimethylester wurden in zirka 30 g<sup>2</sup> trockenem normalen Butylalkohol suspendiert und mit einem Fünftel der zur Verseifung einer Methylgruppe nötigen normalen Butylatmenge versetzt. Der Dimethylester ging allmählich (im Verlauf einer Stunde) völlig in Lösung. Nach 24stündigem Stehen wurde Wasser zugefügt und zurücktitriert; es war fast alles Alkali verbraucht. Aus der wässrigen Suspension wurde durch Äther Ester und Alkohol ausgeschüttelt und beim Eindampfen auf dem Wasserbad ein stark lichtbrechendes Öl zurückbehalten, das längere Zeit im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen gelassen wurde; dieses Öl wurde analysiert.

<sup>1</sup> Annalen, 144, 22.

<sup>2</sup> Stets wurde etwa das zehnfache Gewicht Lösungsmittel verwendet.



0·1471 g trockenen Öles gaben 0·3710 g CO<sub>2</sub> und 0·1004 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
C .....	68·78	69·01
H <sub>2</sub> .....	7·65	7·99

In der Literatur<sup>1</sup> findet sich die Angabe, daß der Dinormalbutylester ein Öl sei, das nicht zur Krystallisation gebracht werden könnte; es gelang mir bereits durch Eis, besser durch eine Kältemischung, das Öl zum Erstarren (in langen weißen Nadeln) zu bringen. Durch Saugen wurde das Öl in ein Schmelzpunktsröhrchen gebracht und erstarren gelassen. In einem anfänglich unter 0° abgekühlten Schmelzpunktsapparat schmolz es scharf bei +16°.

Die Umsetzung verlief quantitativ; unveränderter Dimethylester konnte nicht nachgewiesen werden.

Genau in der gleichen Weise wurde bei der Darstellung des Diisobutylesters gearbeitet, nur daß bloß ein Zehntel der zur Verseifung einer Methylgruppe nötigen Isobutylatmenge zugefügt wurde. Die Rücktitration ergab, daß nur etwa 30% des zugefügten Alkalis zur Verseifung verbraucht waren; auf weiteren Wasserzusatz bildeten sich zwei klare Schichten. Erst als durch Zusatz von ziemlich viel Wasser die isobutylalkoholische Schicht völlig verschwunden war, schied der Ester in Form starker Trübung ab, die sich bei längerem Stehen unter Kühlung zu leicht filtrierbaren Klümpchen zusammenballte. Nach dem Umkrystallisieren zeigte der Ester den Schmelzpunkt 55°<sup>2</sup> und wog 6·84 g, d. h. ich gewann von 5 g verwendeten Dimethylester etwa 4·77 g als Diisobutylester zurück.

Die Analyse ergab:

- I. 0·1405 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·3578 g CO<sub>2</sub> und 0·0965 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1480 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·3741 g CO<sub>2</sub> und 0·1025 g H<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 10, 1742.

<sup>2</sup> Ebenda, ist 52·5 als Schmelzpunkt angegeben.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{22}O_4$
	I.	II.	
C.....	69·45	68·94	69·01
H.....	7·70	7·76	7·98

Die Umsetzung des Terephtalsäuredimethylesters zu Diisobutylester geht also sehr leicht und quantitativ von statten.

### Terephtalsäure: Austausch von Methyl gegen Isopropyl.

Der Isopropylester der Terephtalsäure zeigte eine auffallende Tendenz zur Verseifung zu Isopropyläthersäure. Verwendet wurde die zur Verseifung einer Methylgruppe nötige Isopropylatmenge. Da die nach dem Verschwinden des Dimethylterephtalats klare Lösung nach etwa 30 Minuten einen Niederschlag vom — wie sich später herausstellte — Kaliumsalz der Isopropyläthersäure abschied, unterbrach ich schon nach dieser Zeit den Umwandlungsprozeß durch Zufügen von Wasser. Dabei ging der ausgeschiedene Niederschlag in Lösung, worauf auf Zusatz von viel Wasser der neutrale Ester in Gestalt krystallinischer Klümpchen abschied. Zur Verseifung waren etwa 30% des Alkylats verbraucht. Die Äthersäure wurde späterhin durch Ansäuern des Filtrats ausgefällt.

Die krystallinischen Klümpchen von Diisopropylterephtalat wurden auf der Tonplatte zerrieben, im Vakuum getrocknet und aus sehr wenig Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz zeigte vor und nach Umkrystallisation den Schmelzpunkt des Diisopropylesters der Terephtalsäure = 55°. Ich erhielt so 2·7 g Substanz, entsprechend 70% der dem verwendeten Dimethylester zugrunde liegenden Säure. Es war also der ganze nicht verseifte Anteil in Diisopropylester übergeführt worden; dementsprechend konnte unveränderter Dimethylester nicht nachgewiesen werden.

0·1274 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·3134 g  $CO_2$  und 0·082 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4$
H.....	7·65	7·27

Die aus dem angesäuerten Filtrat abgeschiedenen Flocken wurden abgenutscht und aus heißem Benzin umkrystallisiert. Aus der Lösung schied die Substanz beim Erkalten in feinsten Nadeln aus; sie zeigte den scharfen Schmelzpunkt  $166^{\circ}$  und gab folgende Analysenwerte:

0·124 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·2900 g  $\text{CO}_2$  und 0·0633 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$
C .....	63·78	63·43
H .....	5·72	5·82

Die Isopropyläthersäure der Terephtalsäure ist weiß und wasserunlöslich, sehr leicht löslich hingegen in Alkohol und Äther; ihr Natriumsalz ist leicht löslich, der Schmelzpunkt ist  $166^{\circ}$

#### Terephtalsäure: Austausch von Methyl gegen Tertiärbutyl.

Der Versuch, den Dimethylester der Terephtalsäure mit unzureichenden Mengen Kaliumtertiärbutylats in den Tertiärbutylester überzuführen, verlief ergebnislos, gleichviel, ob in der Kälte oder am Rückflußkühler gearbeitet wurde. In beiden Fällen erhielt ich, abgesehen vom verseiften Anteil, den verwendeten Dimethylester unverändert zurück. Es wurde deshalb in den folgenden zwei Versuchen mit der zur Verseifung einer Methylgruppe nötigen Tertiärbutylatmenge gearbeitet und bei Versuch 1 1 Stunde 30 Minuten, bei Versuch 2 aber 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Da das dreistündige Kochen, abgesehen von einer unwesentlichen Zunahme der verseiften Estermenge, die Ergebnisse nicht veränderte, werde ich nur über das Resultat des Eineinhalbstundenversuches berichten; verwendet wurden 2 g Dimethylester.

Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und die Menge des noch vorhandenen Alkalis mit etwa 48% ermittelt. Der vorhandene Niederschlag von Kaliumterephtalat löste sich bei Wasserzusatz völlig auf; es konnte also so gut wie kein Dimethylester mehr vorhanden sein. Auf Zusatz von

so viel Wasser, daß die Trimethylcarbinolschicht völlig verschwand, schied ein dicker, leicht filtrierbarer Niederschlag ab, der, auf die Tonplatte gebracht und getrocknet, sich schon durch den Schmelzpunkt als Gemenge verriet. Die Masse schmolz trüb bei 47° und wurde erst bei zirka 90° völlig klar. Sie enthielt keine in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  löslichen Bestandteile, folglich auch keine Äthersäuren. Die wässrige Lösung schied beim Ansäuern nur Terephtalsäure ab. Das Estergemisch wog 2·27 g und wurde aus absolutem Methylalkohol fraktioniert krystallisiert.

Die sehr mühsam fraktionierte Krystallisation führte zur Gewinnung eines in Methylalkohol ziemlich schwer löslichen (1 : 40), in dicken glänzenden Prismen krystallisierenden Körpers vom scharfen Schmelzpunkt 118°, den die Analyse als Ditertiärbutylester ergab:

- I. 0·1176 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·2972 g  $\text{CO}_2$  und 0·0829 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0·1214 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·3100 g  $\text{CO}_2$  und 0·0883 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$
C .....	68·93	69·64	69·01
H .....	7·9	8·15	7·99

Ein Teil des reinen Esters wurde mit KOH (1 : 1) zu verseifen versucht. Dies gelang nicht, doch trat beim Erhitzen mit festem Ätzkali der deutliche Geruch des Trimethylcarbinols auf.

Ich habe in meiner früheren Arbeit berichtet,<sup>1</sup> daß, wenn ein Estergemenge vorliegt, die vollständige Trennung der einzelnen Individuen nicht oder außerordentlich schwer gelingt, auch wenn die Unterschiede in der Löslichkeit der einzelnen Komponenten sehr große sind; ich konnte dementsprechend hier trotz aller Bemühung nicht mehr als 0·25 g reinen Ditertiärbutylester erhalten, obwohl in den leichter

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 311 (1910), Zeile 17 von unten.

löslichen Teilen zweifellos noch beträchtliche Mengen desselben vorhanden waren. Und wie ich im früher<sup>1</sup> zitierten Fall aus der Mischung zweier Ester den schwerer löslichen zwar in geringen Mengen rein erhalten konnte, den leichter löslichen aber gar nicht, so war dies auch hier wieder der Fall; es gelang mir nicht, aus den leichter löslichen Fraktionen eine Substanz von konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Die leichtest lösliche schmolz noch innerhalb des kleinsten Intervalles, zwischen 56 und 60° und ergab bei der Analyse Werte, die annähernd in der Mitte liegen zwischen denen des Ditertiärbutylesters und des Methyltertiärbutylesters. Es wird also die Annahme nicht falsch sein, daß mindestens etwa 50% Ditertiärbutylester noch in jenem Gemische vorhanden seien, wonach dann bei der Umlagerung

50% des verwendeten Dimethylesters verseift,  
25% in Ditertiärbutylester und weitere  
25% in den Methyltertiärbutylester

übergeführt worden wären. Sieht man von diesen nicht strikte bewiesenen Tatsachen ab, so lautet das Resultat:

50% des Ausgangsmaterials wurden verseift, etwa 10% als reiner Ditertiärbutylester gewonnen und 40% bleiben als Estergemenge von mutmaßlich Ditertiärbutylester und Methyltertiärbutylester ungetrennt. Unveränderter Dimethylester wurde auch nicht in Spuren nachgewiesen.

Es bleibt mir nur noch zu erwähnen, daß ich den Versuch, ob und in welcher Zeit Ditertiärbutylester in methylalkoholischer Lösung in Dimethylester zurückverwandelt wird, in einer Lösung vornahm, in der die Menge des zugrunde liegenden Dimethylesters zum Alkohol im Verhältnis 1:40 stand, weil bei geringerer Alkoholmenge der Ditertiärbutylester nicht in Lösung gebracht werden konnte. Da ich aber hier die zur Verseifung beider Alkyle nötige Alkylatmenge anwendete, mußte die Ausscheidungszeit gleich bleiben, da ja bei verdoppelter Alkalimenge die 40prozentige Umwandlungsphase ebenso rasch erreicht werden muß wie bei einfacher Alkalimenge die

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 311 (1910), Zeile 17 von unten.

20prozentige. Ich habe mich zur Vorsicht noch überzeugt, daß Dinormalpropylester, im Verhältnis 1 : 20 in absolutem Methylalkohol gelöst und mit der zur Verseifung einer Alkylgruppe nötigen Menge Methylats versetzt, zur selben Zeit Dimethylester abschied wie beim Lösungsverhältnis 1 : 40 bei Zugabe der zur Verseifung beider Alkyle ausreichenden Methylatmenge.