

Über die Alkylvertretbarkeit in den Säureestern

von

Dr. **Telemachos Komnenos,**

Privatdozent der Chemie.

Aus dem chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der Universität in Athen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1910.)

In einer früheren Abhandlung¹ beschrieb ich, daß bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von in Methylalkohol gelöstem Natriummethylat und Äthylmalonat nicht der Acetylen-tetracarbonsäureäthylester $(C_2H_5OOC)_2 \cdot CH-CH(COOC_2H_5)$, sondern der entsprechende Tetramethylester $(CH_3OOC)_2CH-CH(COOCH_3)_2$ entsteht. In einer zweiten Abhandlung² bewies ich, daß dieser Alkylumtausch auch im Acetessigesteuer anwendbar ist.

In der ersten Abhandlung behielt ich mir die Anwendung dieser Alkylvertretbarkeit auch bei anderen Estern vor und erlaube mir heute das Ergebnis aller meiner bezüglichen Versuche anzugeben.

I. Versuch mit Äthylsuccinat.

23 g Natrium wurden in zirka 300 cm^3 Methylalkohol gelöst und zu der noch warmen Natriummethylatlösung 87 g Äthylsuccinat zugesetzt. Es bildete sich sogleich ein reichlicher, weißer Niederschlag. Nach 20stündigem Stehen wurde viel Wasser zugesetzt, mit Salzsäure angesäuert und dreimal mit Äther geschüttelt.

¹ Monatshefte für Chemie, 1910, p. 111.

² Monatshefte für Chemie, 1910, p. 687.

Die Ätherauszüge hinterließen zirka 4 g eines kristallinen Körpers, welcher saure Reaktion hatte und bei 175° schmolz.

a) 0·3800 g der Substanz lieferten 0·566 g CO₂ und 0·1790 g H₂O.

b) 0·3400 g der Substanz lieferten 0·5040 g CO₂ und 0·1843 g H₂O.

Prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	C ₄ H ₆ O ₄
C	40·620%	40·420%	40·670%
H	5·23	5·35	5·08
O	54·15	54·23	54·25
	100·00	100·00	100·00

0·25 g der Substanz, in 10·5 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt derselben um 0·25°.

	Gefunden	Berechnet für
		C ₄ H ₆ O ₄
Molekulargewicht . . .	115	118

0·34 g der Substanz brauchen zur Neutralisation 5·71 cm³ normale Kalilauge.

	Gefunden	Berechnet für
		C ₄ H ₆ O ₄ (Basität II)
Säurezahl	941·2	949·4

Das aus der durch normale Kalilauge neutralisierten Lösung der Substanz durch Chlorbariumlösung hergestellte Bariumsalz bildete mikroskopische tetragonale und oktagonale Tafeln.

1·110 g dieses lufttrockenen Bariumsalzes bei 100 bis 115° getrocknet, verloren nicht an Gewicht, folglich ist das Salz wasserfrei.

Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und geglüht lieferten 1·0173 g BaSO₄ entsprechend 0·5982 g Ba.

	Gefunden	Berechnet für
		C ₄ H ₄ O ₄ Ba
Ba	53·890%	54·150%

Mithin ist der aus der sauren Lösung des Reaktionsgemisches durch Äther extrahierte Körper $C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure, was übrigens auch aus der grünen Fluoreszenz, welche er beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Resorcin erzeugte, bewiesen wurde.

Die saure Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockene abgedampft, dann zweimal mit Äther gekocht und filtriert. Die Ätherauszüge hinterließen beim Verdampfen einen öligen Rückstand, der bald zu einer weißen, krystallinischen, sich fettig anfühlenden Masse (zirka 5 g) erstarrte, welche bei 56° schmilzt. Diese Substanz ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich, aus Chloroform umkrystallisiert, bildet kleine Nadelchen, welche bei 58° schmelzen, sauer reagieren und in folgender Weise untersucht wurden.

- a) 0·323 g der Substanz lieferten 0·537 g CO_2 und 0·1810 g H_2O .
 b) 0·2893 g der Substanz lieferten 0·4805 g CO_2 und 0·1625 g H_2O .

Elementare Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	$C_5H_8O_4$
C	45·340/10	45·290/10	45·450/10
H	6·22	6·24	6·06
O	48·44	48·47	48·49
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100·00	100·00	100·00

0·2324 g der Substanz, in 13·45 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt derselben um $0·15^\circ$.

Molekulargewicht ...	Gefunden	Berechnet für
		$C_5H_8O_4$
	134	132

0·560 g der Substanz, in Wasser gelöst, brauchten bei gewöhnlicher Temperatur zu ihrer Neutralisation $4·35\text{ cm}^3$ normale Kalilauge.

Säurezahl.....	Gefunden	Berechnet für
		$C_5H_8O_4$ (Basität I)
	430	424

Dieselbe Flüssigkeit nach der Bestimmung der Säurezahl wurde mit normaler alkoholischer Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit normaler Salzsäure neutralisiert. Es wurden zur Verseifung 4.4 cm^3 normale Kalilauge verbraucht.

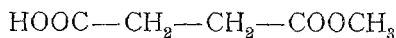
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ als einbasische Estersäure
Verseifungszahl.	440	424

Dieselbe Flüssigkeit nach Bestimmung der Verseifungszahl wurde mit Chlorcalciumlösung versetzt. Nach 3 bis 4 Stunden wurde das abgeschiedene, aus mikroskopischen Nadeln und sargdeckelförmigen Prismen bestehende Calciumsalz filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und analysiert.

0.540 g desselben, bei 110 bis 115° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt, wurden um 0.1701 g leichter, dann heftig geglüht hinterließen sie 0.1309 g CaO , entsprechend 0.0935 g Ca .

	Gefunden	Berechnet für Calciumsuccinat $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}^1$
H_2O	$31.500/0$	$31.580/0$
Ca	17.31	17.54

Aus allen diesen Ergebnissen geht unzweifelhaft hervor, daß der aus dem trockenen Reaktionsgemisch durch Äther extrahierte Körper $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ der saure Methylester der Bernsteinsäure ist und die Konstitutionsformel



hat und daß der Methylersatz nur bei der einen Carboxylgruppe stattgefunden hat. Diese Estersäure aber ist bekannt,² sie wurde aus Bernsteinsäureanhydrid und Methylalkohol dargestellt und schmilzt bei 58° , was mit der meinigen sehr gut stimmt.

¹ Das Calciumsuccinat, bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden, soll nach Milojkovic (Monatshefte für Chemie, 14, 700) mit 3 Molekülen H_2O krystallisieren.

² Chem. Zentralblatt, 1904, I, 1484.

Das trockene Reaktionsgemisch, bestehend aus Chlornatrium und organischer Substanz, löste ich in Wasser und versetzte die filtrierte Lösung mit Chlorbariumlösung und den reichlich ausgeschiedenen, aus mikroskopischen tetragonalen und oktagonalen Tafeln bestehenden krystallinischen Niederschlag (zirka 60 g) nach gutem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft untersuchte ich wie folgt.

- a) 0·627 g desselben erwärmte ich mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure. Es wurden so 0·573 g BaSO₄ erhalten, entsprechend 0·338 g Ba.
- b) 0·573 g des Bariumsalzes 4 Stunden bei 100 bis 110° getrocknet, wurden um kein Milligramm leichter, dann mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt und geglüht, hinterließen 0·5296 g BaSO₄, entsprechend 0·3097 g Ba.

	Gefunden		Berechnet für
	<i>a</i>	<i>b</i>	C ₄ H ₄ O ₄ Ba
Ba	53·900/0	54·050/0	54·150/0

Ein größerer Teil des Bariumsalzes wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gekocht und das Filtrat auf dem Wasserbade konzentriert. Es schieden sich kleine, nadelförmige Krystalle, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser eine stark saure Reaktion besitzen und bei 180° schmelzen.

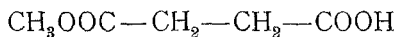
0·567 g dieser Substanz, in Wasser gelöst, brauchten zur Neutralisation 9·6 cm³ normale Kalilauge.

	Gefunden	Berechnet für
		C ₄ H ₆ O ₄ (Basität II)
Säurezahl. . . .	948	949

Nach Bestimmung der Säurezahl wurde dieselbe Flüssigkeit mit normaler alkoholischer Kalilauge erhitzt, es wurde aber dazu keine Kalilauge verbraucht, folglich ist in dem Körper keine Estergruppe enthalten.

Aus diesen Versuchen kann man mit Sicherheit schließen, daß in dem trockenen Reaktionsgemische nur Bernsteinsäure enthalten ist.

Bei der Einwirkung also von Natriummethylat auf Äthylsuccinat unter den oben erwähnten Bedingungen zum Zwecke der Vertretung der C_2H_5 -Gruppe durch die CH_3 , findet Verseifung des Esters statt und nur ein kleiner Teil desselben wird in den Methyl ester verwandelt und dies nicht vollständig, sondern halb, indem sich die Estersäure



bildet.

Diese Verseifung aber hat mich sehr befremdet, um so mehr weil, wie bekannt, derselbe Ester, also Äthylsuccinat, bei langem Erhitzen¹ mit Natriumäthylat sich nicht verseift, sondern in den Succinylbernsteinsäureäthylester sich verwandelt. Geht vielleicht dem Alkyliersatz eine Natriumsalzbildung voraus? Um dies zu entscheiden und auch die vollständige Vertretbarkeit des Alkyls auch bei diesem Ester zu vollbringen, führte ich einen zweiten Versuch so aus wie bei der Darstellung von Succinylbernsteinsäureester, nur statt C_2H_5ONa verwendete ich CH_3ONa .

II. Zweiter Versuch mit Äthylsuccinat.

35 g Äthylsuccinat wurden mit der Lösung von 9·8 g Natrium in 250 cm^3 Methylalkohol in einem Rundkolben gemischt und 40 Stunden lang auf dem Wasserbad² am Rückflußkühler erhitzt. Es bildete sich auch hier wie beim ersten Versuche reichlich ein dicker Niederschlag, der sich am zweiten Tage wesentlich verminderte. Nun wurde der Kolbeninhalt in eine Schale auf dem Wasserbad soweit wie möglich verdampft, dann wenig Wasser zugesetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und filtriert. Das saure Filtrat wurde nun bis zur Trockene verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt, wobei sich reichlich Natriumsulfat aus-

¹ Hermann, *Annalen der Chemie*, 211, 306. — v. Beyer und Noyes, *Berichte der Deutschen chem. Ges.*, 22, 2168.

² Die Originalangabe (l. c.) erwähnt ein 40stündiges Erhitzen bei 110°, da ich aber nicht Äthyl- sondern Methylalkohol benützte, glaubte ich auch die Wasserbadtemperatur genügend, um so mehr, da vom Rückflußkühler der Methylalkohol beständig und stark floß.

schied. Aus dem Filtrat schieden sich weiße, glänzende Krystalle, welche keine saure, im Gegenteil eine schwach alkalische Reaktion besaßen, in Wasser leicht löslich waren und beim Verbrennen einen kleinen Rückstand aus Natriumcarbonat hinterließen.

Diese Krystalle wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit Äther geschüttelt. Die ätherische Schicht hinterließ eine weiße, krystallinische Substanz, welche bei 180° schmolz und sauer reagierte.

0·6475 g der bei 100° getrockneten Substanz brauchten zur Neutralisation 11·00 *cm*³ normale Kalilauge.

	Gefunden	Berechnet für Bernsteinsäure
Säurezahl ...	950·8	949

Dieselbe Flüssigkeit nach der Säurezahlbestimmung wurde mit Chlorbariumlösung versetzt und das gebildete Bariumsalz gut ausgewaschen, getrocknet und analysiert, gab folgende Zahlen.

0·566 g lieferten 0·517 g BaSO₄, entsprechend 0·304 g Ba.

	Gefunden	Berechnet für Bariumsuccinat
Ba	53·70%	54·150%

Es folgt daraus, daß die ursprünglichen, glänzenden Krystalle aus bernsteinsaurem Natrium bestanden und die aus ihnen nachträglich gewonnene Säure die Bernsteinsäure ist.

Das Filtrat von Natriumsuccinat wurde auf dem Wasserbade nach Zusatz von etwas Schwefelsäure bis zur Trockene verdampft und der Rückstand in der Wärme mit Äther, dann mit absolutem Alkohol extrahiert. Beide Auszüge hinterließen nach Verdampfen der Lösungsmittel eine und dieselbe krystallinische, sauer reagierende und bei 180° schmelzende Substanz. Diese wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und resultierten so 10 g eines weißen, nadelförmig krystallinischen Körpers, welcher bei 185° schmilzt und folgenderweise untersucht wurde:

- a) 0·2696 g der Substanz lieferten 0·4017 g CO₂ und 0·1225 g H₂O
 b) 0·2830 g der Substanz lieferten 0·4273 g CO₂ und 0·1310 g H₂O

Prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	C ₄ H ₆ O ₄
C	40·620%	41·100%	40·700%
H	5·05	5·15	5·08
O	54·33	53·75	54·22
	100·00	100·00	100·00

0·112 g der Substanz brauchten zur Neutralisation 1·85 cm³ normale Kalilauge.

Säurezahl....	Gefunden	Berechnet für
	925	C ₄ H ₆ O ₄ (Basität 1)
		949

Die wässrige Lösung der Substanz wurde mit normaler Kalilauge neutralisiert und einerseits mit Chlorbarium-, andererseits mit Kupfersulfatlösung versetzt. Die gebildeten Ba-, respektive Cu-Salze wurden nach gutem Auswaschen in der Luft getrocknet und analysiert.

- a) 0·2853 g des Ba-Salzes lange bei 110° erwärmt, verloren gar nicht an Gewicht, dann mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und geglüht, lieferten 0·2589 g BaSO₄, entsprechend 0·1529 g Ba.
 b) 0·4235 g des Ba-Salzes in warmer verdünnter Salzsäure gelöst und dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, lieferten 0·3895 g BaSO₄, entsprechend 0·229 g Ba.

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	C ₄ H ₄ O ₄ Ba
Ba.....	53·59%	54·08%	54·15%

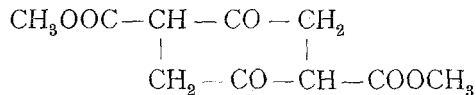
- a) 0·303 g des Cu-Salzes hinterließen beim Glühen 0·133 g CuO, entsprechend 0·1062 g Cu.
 b) 0·485 g des Cu-Salzes hinterließen beim Glühen 0·213 g CuO, entsprechend 0·1719 g Cu.

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	C ₄ H ₄ O ₄ Cu
Cu	35·04%	35·44%	35·19%

Folglich ist der bei 185° schmelzende Körper Bernsteinsäure.

Aus der Mutterlauge der Bernsteinsäurekrystallisation aus absolutem Alkohol hinterblieb beim Verdampfen derselben auf dem Wasserbade wenig ölförmiges Produkt, welches nach Verlauf von einigen Tagen kleine Kryställchen ausschied, die bei 155° schmolzen und höchstwahrscheinlich aus Succinylbernsteinsäuremethylester bestehen.

Bei diesem zweiten Versuch, also nach 40stündigem Erhitzen von Äthylsuccinat und Natriummethylat war zu erwarten, daß sich analog der Einwirkung von NaOC_2H_5 auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ nach Hermann statt Succinylbernsteinsäureäthylester der entsprechende Methylester



bilden würde, wenn der Alkylumtausch auch bei dieser Kondensation stattgefunden hat. In der Tat hat sich aus dem Versuche herausgestellt, daß der Bernsteinsäureester vorwiegend verseift wird und vielleicht nur ein sehr kleiner Teil Succinylbernsteinsäuremethylester entstand, der bei 155° schmilzt, dessen Menge aber so klein war, daß er nicht weiter untersucht werden konnte.

III. Versuch mit Phenylelessigsäureäthylester.

49·2 g reiner Phenylelessigsäureäthylester wurden mit der noch warmen Lösung von 6·9 g Natrium in 200 cm^3 Methylalkohol versetzt und zirka 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach zirka 20 Stunden wurde Wasser zugesetzt, dann Salzsäure bis zur sauren Reaktion und das Ganze mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherschicht nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Filtrieren wurde nach Destillieren des Äthers aus einem kleinen Fraktionskölbchen destilliert. Es wurden so folgende Anteile erhalten:

200 bis 210°	5 cm^3
210 » 217	6
217 » 222	14

222 bis 230 11 cm^3
 230 » 250 6 gleich fest werdend.

Bei der zweiten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

200 bis 210° 4 cm^3
 210 » 220 22 konstant bei 215°
 220 » 230 $2\frac{1}{2}$
 230 » 250 2 gleich fest werdend.

Nun wurde der Teil 210 bis 220° allein zum dritten Male destilliert und gab folgende Fraktionen:

210 bis 212° 4 cm^3
 212 » 220 17·5 konstant bei 215°
 über 220 fast nichts.

Das bei den zwei ersten Destillationen bei 230 bis 250° übergegangene feste Produkt hatte eine saure Reaktion, schmolz bei 76°, hatte den Geruch sowie die charakteristische Krystallform der Phenyllessigsäure und wurde nicht weiter untersucht.

Die bei der dritten Destillation erhaltene Fraktion 212 bis 220° hatte bei 15° das spezifische Gewicht 1·050.

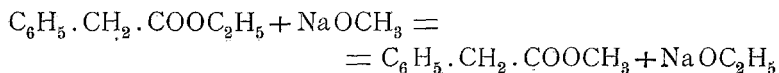
0·2189 g dieser Fraktion lieferten 0·576 g CO_2 und 0·1250 g H_2O .

	Prozentische Zusammensetzung	Berechnet für $C_9H_{10}O_2$
C	71·96%	72·00%
H	6·85	6·66
O	21·19	21·34
	100·00	100·00

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß der bei 212 bis 220° (konstant 215°) siedende Körper Phenyllessigsäuremethylester ist.¹ Folglich bei der Einwirkung von Natriummethylat auf

¹ Phenyllessigsäuremethylester hat nach Radriszewski (Berichte der Deutschen chem. Ges., 2, 208) das spezifische Gewicht 1·044 bei 16° und siedet bei 220°. Beide Angaben und besonders die des Siedepunktes, sind nicht ganz zutreffend, denn der Ester siedet bei 215°.

Phenyllessigsäureäthylester wird der größte Teil des letzteren in den Methyl ester verwandelt nach der Gleichung



und nur ein kleiner Teil des Esters wird verseift.

IV. Versuch mit Äthylbenzoat.

35 g Äthylbenzoat wurden mit der noch warmen Auflösung von 5·4 g Natrium in 200 *cm*³ Methylalkohol versetzt. Es bildete sich sofort ein reichlicher, weißer Niederschlag und das Ganze erstarrte zu einer festen, amorphen Masse. Ein kleiner Teil derselben, in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, gab einen krystallinischen Niederschlag, der bei 120° schmolz und folglich aus Benzoesäure bestand, d. h. der Ester war zum größten Teil verseift.

Die erstarrte Masse wurde nun mit Methylalkohol versetzt und in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbad erhitzt, nach Verlauf jedoch von 2 Stunden vermehrte sich noch die Krystallmasse und ein zweiter sowie ein dritter Zusatz von Methylalkohol war nötig. Nach 10 Stunden war der Inhalt der Flasche fast ganz fest, ohne daß sich eine Spur von Methylalkohol verflüchtigt hat. Nun wurde Wasser bis zur Lösung und Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugesetzt. Diese starke Verseifung entmutigte mich, ich hielt diesen Versuch als mißlungen und, inzwischen mit anderen Estern beschäftigt, ließ ich den Kolben so zirka 6 Wochen bei Seite. Als ich später bei anderen Estern auch eine teilweise Verseifung bemerkte, entschloß ich mich wieder, den Inhalt des Kolbens zu untersuchen, um so mehr da derselbe einen intensiven charakteristischen Benzoesäureestergeruch besaß.

Zu diesem Zwecke wurde der Kolbeninhalt mit Äther zweimal geschüttelt. Die Ätherschicht hinterließ eine saure Flüssigkeit, welche stark nach Benzoeester roch und gleich nach Erkalten zu einer butterartigen Masse erstarrte, welche bei 120° schmolz und aus Benzoesäure besteht. Zur Trennung wurde die Masse mit Wasser und Natriumbicarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion geschüttelt, dann mit Äther extrahiert. Die Äther-

schicht hinterließ einen Rückstand (zirka 10 cm^3), welcher aus einem kleinen Destillierkölbchen sehr vorsichtig fraktioniert wurde. Ich erhielt so bis 187° zirka 1 cm^3 , von 187 bis 193° 8 cm^3 und von 193 bis 195° nur 2 bis 3 Tropfen.

Die Fraktion 187 bis 193° stellte sich als reinstes Methylbenzoat heraus, denn er hat bei 16° das spezifische Gewicht 1.091 und folgende Zusammensetzung:

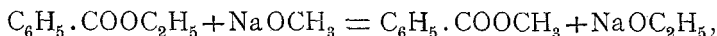
0.217 g Substanz lieferten 0.5600 g CO_2 und $0.1165\text{ g H}_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$
C	$70.42\%_0$	$70.59\%_0$
H	5.96	5.88
O	23.62	23.53
	<hr/> 100.0	<hr/> 100.0

Nach Strohm ann (J. pr. [2], 36, 4) hat das Methylbenzoat bei 15° das spezifische Gewicht 1.103 und siedet bei 195.5° .

Ein kleiner Teil derselben Fraktion mit Natronlauge gekocht und dann mit Salzsäure versetzt, schied eine krystallinische Substanz aus, welche bei 120° schmolz und aus Benzoesäure bestand.

Aus allen diesen Ergebnissen geht unzweifelhaft hervor, daß auch hier ein Alkylumtausch stattgefunden hat nach der Gleichung:



gleichzeitig aber findet eine starke Verseifung des Esters statt.

Sehr wichtig ist bei diesem Versuche, daß der Alkylumtausch nicht nur bei Estern, welche $=\text{CH}_2$ -Gruppen benachbart mit Carboxylen oder negativen Gruppen und durch Natrium ersetzbares Wasserstoffatom haben, sondern auch bei Estern, wie das Äthylbenzoat, welche keine solche Gruppen enthalten, anwendbar ist.