

Über ψ -Ester von *o*-Dicarbonsäuren

von

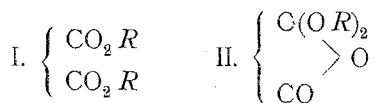
Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1914.)

Von *o*-Dicarbonsäuren lassen sich zwei Reihen von Neutralestern ableiten:



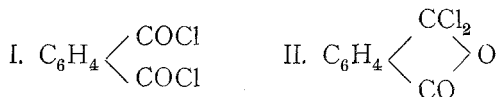
Erstere sollen, entsprechend der gebräuchlichen Nomenklatur bei den analog gebauten isomeren Estern von *o*-Aldehydo- und *o*-Ketonsäuren, als normale, letztere als Pseudoester bezeichnet werden. Während zahlreiche Fälle der bezeichneten Isomerie bei *o*-Aldehydo- und *o*-Ketonsäure durch die Arbeiten von Wegscheider,¹ Goldschmiedt² und H. Meyer³ bekannt geworden sind, konnten Pseudoester von *o*-Dicarbonsäuren bisher nicht erhalten werden, wengleich es an Versuchen nicht gefehlt hat, diese darzustellen.

¹ Monatshefte für Chemie, 13, 252, 702 (1892); 14, 311 (1893); 17, 111 (1896); 23, 369 (1902); 24, 790 (1903).

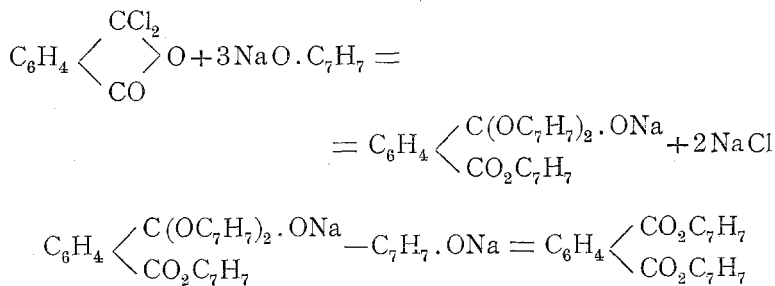
² Berl. Ber., 36, 4034 (1903); Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904); 28, 411 (1907).

³ Monatshefte für Chemie, 22, 787 (1901); 25, 475 (1904); 25, 1177 (1904); 28, 1231 (1907); 34, 69 (1913).

Dem früher nur in einer Form bekannten Phthalylchlorid wurde von den beiden für dasselbe in Betracht kommenden Formeln:



die zweite asymmetrische Formel allgemein zugesprochen, da sich die meisten Reaktionen des Phthalylchlorids mit dieser am leichtesten erklären ließen. Graebe¹ und R. Meyer² erhielten indes durch Einwirkung von Alkoholen und Alkoholaten auf Phthalylchlorid Verbindungen, welche sich als identisch erwiesen mit den aus dem Silbersalz der Phthalsäure und Halogenalkyl dargestellten Neutralestern, denen man eine normale Struktur zuerkennen mußte. Diese mit der damaligen Auffassung des molekularen Baues des Phthalylchlorids nicht vereinbarte Reaktion versuchte man mit Hilfe der Additionstheorie zu erklären, indem man annahm, daß mit dem Austausch des Chlors gegen Alkoxy zugleich 1 Molekül Alkoholat addiert und im weiteren Verlaufe der Reaktion an anderer Stelle wieder abgespalten wird.³



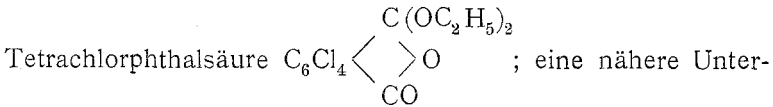
¹ Berl. Ber., 16, 860 (1883); Ann., 238, 318 (1887).

² Berl. Ber., 28, 1576 (1895); 30, 780 (1897).

³ V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie, II. Bd., p. 584 (1902). Es wird im nachstehenden gezeigt werden, daß ψ -Ester von Dicarbonsäuren durch Einwirkung von Alkoholat leicht in normale Ester übergeführt werden können und daß diese Reaktion durch intermediäre Anlagerung von Alkohol, beziehungsweise Alkoholat zu erklären ist, diese Anlagerung findet an der Carbonylgruppe statt; hiernach käme für die Umsetzung von

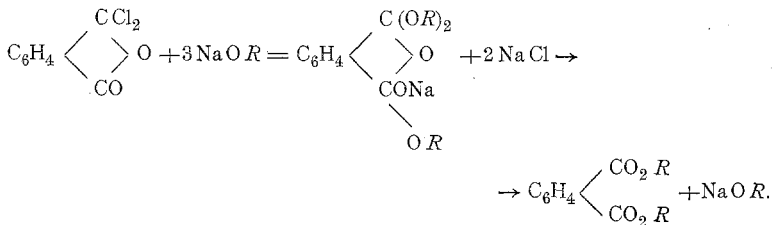
Die Bestimmung der Molekularrefraktion und -dispersion des Phthalylchlorids durch Brühl¹ sowie Auwers,² insbesondere aber die Auffindung einer zweiten festen Modifikation durch Ott³ haben die alte Streitfrage nach der Struktur des Phthalylchlorids endgültig entschieden. Dem flüssigen Phthalylchlorid kommt hiernach die symmetrische, dem festen die unsymmetrische Formel zu. Das von Graebe und R. Meyer beobachtete Entstehen normaler Neutralester bei der Einwirkung von Alkoholen auf flüssiges Phthalylchlorid findet nunmehr eine einfache Erklärung und die Bemühungen der genannten Forscher zur Darstellung isomerer Phthalsäureester erscheinen uns heute vergeblich. Anders sind die Versuche zu beurteilen, welche Graebe bei der Tetrachlorphthalsäure durchgeführt hat.

Bei der Einwirkung von Alkohol auf das Chlorid der Tetrachlorphthalsäure erhielt Graebe in der Regel denselben Ester, $C_6Cl_4(CO_2C_2H_5)_2$, wie aus dem Silbersalz der Säure und Halogenalkyl (F. 60·5°), in einigen Fällen entstand jedoch ein Ester, der sich durch Krystallform und Schmelzpunkt (124°) von ersterem unterschied. Auf Grund der Analyse vermutet Graebe hier das Vorliegen des gesuchten isomeren Esters der



suchung des Körpers mußte jedoch unterbleiben, da die Bedingungen seines Entstehens nicht festgestellt werden konnten

Alkoholat und asymmetrischem Phthalylchlorid nachstehende Reaktionsfolge in Betracht:



¹ Berl. Ber., 40, 878 (1907).

² Berl. Ber., 46, 457 (1913).

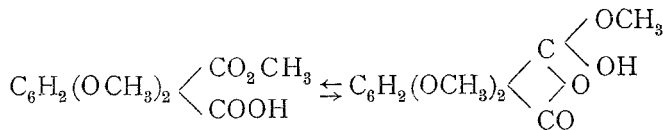
³ Ann., 392, 245 (1912).

und spätere wiederholte Versuche zu seiner Darstellung stets nur zu der niedriger schmelzenden Modifikation führten.

Das Chlorid der Tetrachlorphthalsäure ist bisher nur in einer Form bekannt, es entsteht unter gleichartigen Bedingungen wie normales Phthalylchlorid und dürfte daher ebenfalls symmetrisch gebaut sein, indes besteht die Möglichkeit, daß durch den Einfluß der negativen Substituenten die unsymmetrische Atomgruppierung die bevorzugtere sei. Die Versuche Graebe's deuten darauf hin; sollte Graebe den ψ -Ester der Tetrachlorphthalsäure in Händen gehabt haben, dann wäre auch das Chlorid der Säure unsymmetrisch.

Meine Versuche zur Darstellung von ψ -Estern gingen von den sauren Estern der Hemipinsäure aus.

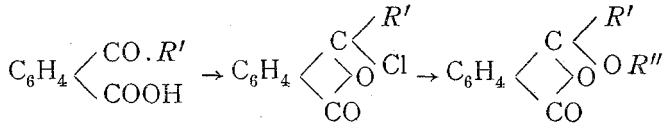
Nach Beobachtungen Wegscheider's¹ sind die sauren Ester der Hemipinsäure der α - und β -Reihe befähigt, in zwei verschiedenen Modifikationen aufzutreten, die sich durch Krystallform und Schmelzpunkt deutlich voneinander unterscheiden; sie wurden bisher für physikalisch isomer angesehen, doch räumt Wegscheider die Möglichkeit einer chemischen Isomerie ein. Von der Annahme ausgehend, daß die bezeichnete Isomerie auf Desmotropie zurückzuführen sei,



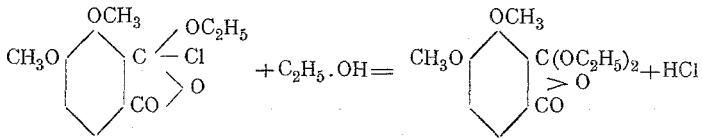
habe ich die Bildung isomerer Neutralester der Hemipinsäure erwarten dürfen. Der Weg, dieses Ziel zu erreichen, schien durch die schöne Arbeit von Egerer und H. Meyer² über aromatische Ketonsäureester angedeutet. Thionylchlorid, ein Reagens, welches von H. Meyer wiederholt zur Darstellung von Säurechloriden mit Erfolg angewendet worden ist, wirkt auf o -Ketonsäuren unter Bildung von ψ -Chloriden, welche sich ihrerseits mit Alkoholen zu ψ -Estern umsetzen.

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 121 (1895); 18, 422, 589 (1897).

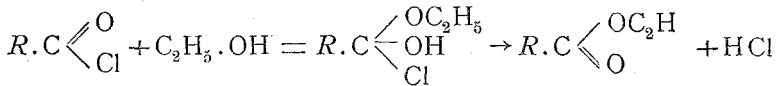
² Monatshefte für Chemie, 34, 69 (1913).



Es hat sich nun ergeben, daß Thionylchlorid auf Hemipin-säure-α-Äthylester in ganz analoger Weise einwirkt wie auf o-Ketonsäuren, auch hier entsteht ein ψ-Chlorid, welches mit Alkohol in der Kälte unter Bildung eines ψ-Esters reagiert.



Die ψ-Chloride sind ausgezeichnet durch ein überaus leicht bewegliches Chloratom und unterscheiden sich dadurch wesentlich von den wahren Säurechloriden, deren Reaktionsfähigkeit durch den ungesättigten Charakter der Carbonylgruppe erklärt wird.¹



Letztere Theorie, die Additionstheorie, führt zurück auf die Henry'sche² Vorstellung über den Mechanismus des Esterifizierungsprozesses organischer Säuren durch Alkohol und Salzsäure, sie hat sich als überaus fruchtbar erwiesen und wurde seither von zahlreichen Forschern vertreten.³

¹ H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 27, 31 (1906). Staudinger, Clair und Czako, Berl. Ber., 44, 1640 (1911). Staudinger und Anthes, Berl. Ber., 46, 1417 (1913).

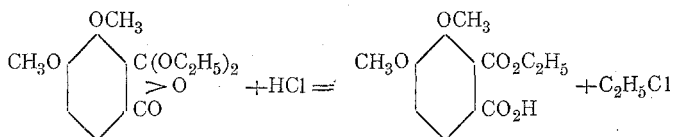
² Berl. Ber., 10, 2041 (1877).

³ Michael, Journ. für prakt. Chemie, 37, 487 (1888); 60, 411 (1899). Nef, Ann., 266, 52 (1891); 276, 200 (1893). Wegscheider, Berl. Ber., 28, 1468, 3127 (1895); 29, 2301 (1896); Monatshefte für Chemie, 16, 75 (1895); 18, 629 (1897). Claisen, Berl. Ber., 20, 646 (1887); 33, 709 (1905). Angeli, Atti Acc. d. Lincei, Rendiconti 1896, I. Sem., 84 bis 88. Pechmann, Berl. Ber., 31, 501 (1898). Straus, Berl. Ber., 42, 2171 (1909); Ann., 370, 333 (1909). K. Meyer, Ann., 398, 49 (1913). Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, p. 411.

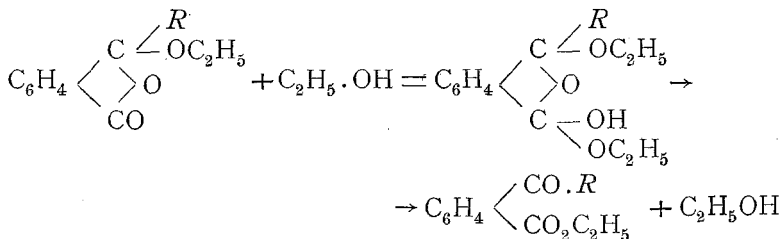
Hemipinsäure- α -äthylester- ψ -chlorid entsteht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die Estersäure bei Zimmertemperatur, in der Wärme bildet sich unter Abspaltung von Alkohol größtenteils Hemipinsäureanhydrid, setzt man jedoch ein indifferentes Lösungsmittel zu, als welches sich Tetrachlorkohlenstoff bestens bewährte, so bildet sich auch in der Wärme das gewünschte Chlorid.

Die Darstellung des ψ -Esters aus dem Chlorid und Alkohol bereitete anfangs einige Schwierigkeit. Wird das Chlorid in Alkohol gelöst und die Lösung eine Zeit lang sich selbst überlassen oder kurze Zeit erwärmt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser nahezu quantitativ saurer Hemipinsäure- α -äthylester aus; verwendet man andererseits eine alkoholische Natriumalkoholatlösung als Reagens, so erhält man ausschließlich normalen Diäthylester. Diese beiden, anscheinend im Widerspruch zueinander stehenden Reaktionen fanden, nachdem die Isolierung des ψ -Esters gelungen war, alsbald eine befriedigende Erklärung.

Hemipinsäure- ψ -diäthylester ist nämlich bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure, auch bei starker Verdünnung, einem raschen Zerfall unterworfen, indem unter Abspaltung von Chloräthyl α -Hemipinsäureester entsteht.



Dieser leichte Zerfall des ψ -Esters mußte um so mehr befremden, als nach den Beobachtungen von Egerer und H. Meyer¹ ψ -Ester von *o*-Ketonsäuren durch alkoholische Salzsäure in Normalester umgewandelt werden:

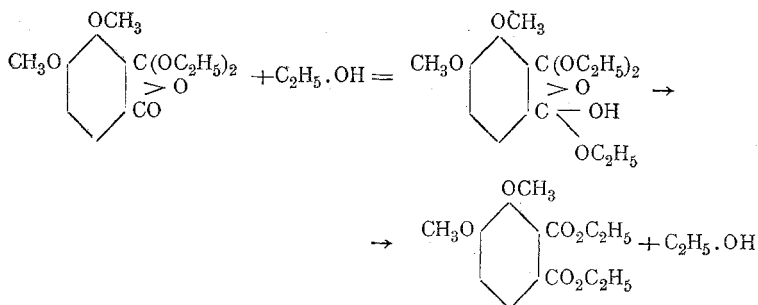


¹ Monatshefte für Chemie, 34, 69 (1913).

Quantitative Versuche, welche zum Studium der zwischen Hemipinsäure- ψ -äthylester und alkoholischer Salzsäure stattfindenden Umsetzung durchgeführt wurden, lassen indes keinen Zweifel über die Richtigkeit des angeführten Reaktionsverlaufes bestehen. Die außerordentlich leichte Beweglichkeit der einen Alkylgruppe äußert sich auch darin, daß dieselbe unter dem Einfluß wässriger Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte nahezu vollständig als Halogenalkyl abgespalten wird, wässrige kalte Salzsäure wirkt verseifend unter Bildung von Hemipinsäure- α -äthylester und Alkohol.

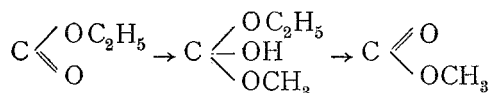
Um den ψ -Ester aus dem Chlorid zu erhalten, muß man ihn daher möglichst rasch der schädlichen Wirkung der alkoholischen Salzsäure durch Ausfällen mit Wasser entziehen.

Eine alkoholische kalte Lösung des ψ -Esters ist unbegrenzt haltbar und wird auch bei anhaltendem Kochen nicht merklich verändert, bei Zusatz der geringsten Menge Alkali tritt jedoch momentan Bildung von Normalester ein. Diese Reaktion entspricht dem Verhalten der ψ -Ketonsäureester gegenüber alkoholischer Salzsäure; unter der katalytischen Wirkung des Alkalis tritt zunächst Addition von Alkohol an die Carbonylgruppe ein, hierauf wird an anderer Stelle Alkohol wieder abgespalten.



Daß es sich hier nicht um eine einfache Umlagerung des ψ -Esters in den normalen Ester handelt, erscheint dadurch bewiesen, daß bei Anwendung von Methylalkohol unter sonst gleichen Bedingungen ausschließlich Hemipinsäure- α -äthyl- β -methylester gebildet wird; letzterer wurde auch aus dem Silbersalz des α -Äthylesters mit Jodmethyl dargestellt.

Der normale Diäthylester der Hemipinsäure vermag durch Einwirkung von Methylalkohol bei Gegenwart von Alkali ebenfalls in den α -Äthyl- β -methylester überzugehen. Die Reaktion verläuft jedoch bei gewöhnlicher Temperatur sehr träge und ist auch beim Kochen der Lösung erst im Verlaufe mehrerer Stunden beendet; der Mechanismus der Reaktion dürfte analog sein dem des ψ -Esters, zunächst wird Methylalkohol an die endständige Carbonylgruppe addiert und dann Alkohol wieder abgespalten, wobei durch Massenwirkung die Äthylgruppe durch die Methylgruppe verdrängt wird.



Die wechselseitige Verdrängung von Alkylgruppen bei der Einwirkung von Alkoholen und Natriumalkoholaten auf Ester organischer Säuren ist eine wiederholt beobachtete Erscheinung;¹ auf die allgemeine Gültigkeit derselben hat zuerst Purdie² hingewiesen; gleichwohl beansprucht die Reaktion hier einiges Interesse, da es sich um den Ester einer Säure handelt, deren eine Carboxylgruppe durch zwei Orthosubstituenten räumlich behindert ist. Es war daher zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Methylalkohol und Alkali auf Hemipinsäure-diäthylester nur eine Äthylgruppe durch ihr Homologes verdrängt und die Reaktion bei der Bildung des gemischten Esters ihr Ende erreichen würde; das ist nun tatsächlich der Fall, selbst anhaltendes Kochen mit Natriummethylatlösung vermag den gemischten Ester nicht zu verändern.

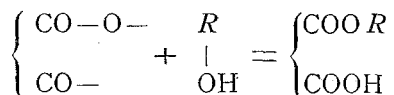
Einen ähnlichen Fall sterischer Hinderung hat H. v. Pechmann³ bei dem Mesitylencarbonsäuremethylester beobachtet, während nämlich Benzoesäureester glatt Alkohol addiert, konnte unter gleichen Bedingungen eine sichtbare Veränderung des Mesitylencarbonsäureesters nicht wahrgenommen werden.

¹ Claisen, Berl. Ber., 20, 646 (1887). Peters, Ann., 257, 353 (1890). H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 27, 1083 (1906); 34, 69 (1913).

² Berl. Ber., 20, 1554 (1887).

³ Berl. Ber., 31, 501 (1898).

Anhydride unsymmetrischer Polycarbonsäuren reagieren nach Wegscheider¹ mit Alkoholen und Alkoholaten in dem Sinne, daß vorwiegend die stärkere Carboxylgruppe verestert wird. Die Anlagerung von Alkohol an das Säureanhydrid erklärt Wegscheider² durch Aufrichtung des Brückensauerstoffes,



der Annahme einer Anlagerung an die Carbonylgruppe widerspricht die Tatsache, daß die stärkere Carboxylgruppe, wie bei Hemipinsäure, auch dann verestert wird, wenn sie sterisch behindert ist.

Der von mir beobachtete Fall der sterischen Hinderung bei der Einwirkung von Methylalkohol und Alkali auf Hemipinsäurediäthylester bildet eine experimentelle Stütze der Hypothese Wegscheider's.

Was die Frage anbelangt, ob das Auftreten verschiedener Isomeren der sauren Hemipinsäureester chemischen oder physikalischen Ursprunges sei, so ist diese durch die vorliegende Untersuchung nicht gelöst, indes spricht die Auffindung des neutralen β -Esters zugunsten einer chemischen Isomerie und läßt die Oxylaktonformel für den einen Typus dieser sauren Ester nicht unberechtigt erscheinen.

Hemipinsäure- α -äthylester- ψ -chlorid bildet sich aus dem α -Ester durch Behandeln mit Thionylchlorid in der Kälte, am reinsten wird es erhalten, wenn man den Ester mit der doppelten Menge Thionylchlorid und der zehnfachen Menge Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung erwärmt; beim Eindunsten im Vakuum scheidet sich das Chlorid alsbald in Form farbloser flacher Prismen aus. Das so gewonnene Produkt ist nahezu analysenrein und schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bei 102°.

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 144 (1895); 18, 631 (1897); 20, 692 (1899); 23, 360 (1902).

² Monatshefte für Chemie, 16, 144 (1895).

0.2690 g Substanz, über Ätznatron getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 20 cm^3 $n/10$ -Lauge und 9.8 cm^3 $n/10$ -Silberlösung. Berechnet 19.76 cm^3 $n/10$ -Lauge und 9.9 cm^3 $n/10$ -Silberlösung.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}O_5Cl$
Cl.....	12.93	13.02

Das Chlorid wird von Wasser auch bei Gegenwart von Alkali; zufolge seiner schweren Löslichkeit, nur langsam zersetzt, es empfiehlt sich daher, dieses zwecks maßanalytischer Bestimmung mit Wasser benetzt längere Zeit stehen zu lassen und erst nach erfolgter Verseifung zu Hemipinsäure- α -äthylester und Salzsäure mit $n/10$ -Lauge zu neutralisieren.

Gegen Temperaturerhöhung ist das Chlorid ziemlich beständig, eine kleine Partie wurde in Benzol gelöst und mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, ohne Veränderung zu erleiden; beim Auflösen in absolutem Alkohol entsteht der ϕ -Diäthylester der Hemipinsäure, wodurch die Verbindung als ϕ -Chlorid gekennzeichnet ist.

Hemipinsäure- ϕ -Diäthylester. Die Darstellung des ϕ -Esters der Hemipinsäure aus dem Chlorid des sauren Esters erfordert wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen alkoholische Salzsäure die Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen. Das feingepulverte Chlorid des α -Esters wird in kleinen Partien in einen großen Überschuss von kaltem absoluten Alkohol unter Schüttelung eingetragen, die Flüssigkeit, ohne völlige Lösung der Substanz abzuwarten, filtriert und in Eiswasser gegossen; es entsteht hierbei eine milchige Trübung, die aus feinen suspendierten Öltröpfchen besteht. Anfangs schien es nicht möglich, den Ester zur Krystallisation zu bringen, als aber einmal nach längerem Stehen bei Winterkälte Krystalle entstanden waren, machte es fortan keine Schwierigkeiten mehr, solche jederzeit zu erhalten.

Aus Alkohol und Wasser entstehen farblose kurze Prismen, aus Petroläther prächtige, rhomboide Tafeln, durch Züchtung

wurden zentimetergroße Krystalle erhalten, deren Wachstum oft erst durch die Gefäßwände Einhalt geboten war.

Der ψ -Diäthylester schmilzt bei 64° und lagert sich bei der Temperatur seines Siedepunktes in normalen Neutralester (Schmelzpunkt 72°) um.

Mit Jodwasserstoffsäure tritt schon bei Zimmertemperatur Bildung von Jodäthyl ein; die Unkenntnis dieses Verhaltens führte anfangs zu fehlerhaften Resultaten bei der Alkoxybestimmung des Esters nach der Methode von Zeisel.

Vorliegende Beobachtung mahnt ganz allgemein zur Vorsicht bei der Analyse von Verbindungen mit leicht abspaltbarer Alkylgruppe.

Nach dem Vorschlag von Herzig¹ bedient man sich mit Vorteil zur Löslichmachung der Substanz eines Zusatzes von Essigsäureanhydrid, da hierbei eine beträchtliche Erwärmung der Jodwasserstoffsäure eintritt, so empfiehlt es sich, das Gemisch ausgiebig zu kühlen, bevor die Einwage der Substanz erfolgt, damit die Bildung von Halogenalkyl und ein Entweichen desselben vor Adjustierung der Gefäße verhindert wird. Keinesfalls soll aber, wie dies manchmal praktiziert wird, der Zusatz des Anhydrids zu der Jodwasserstoffsäure im Kochkölbchen erfolgen, sobald dieses mit Substanz beschickt ist.

Die quantitative Alkoxybestimmung des ψ -Esters wurde stufenweise durchgeführt, zunächst bei Zimmertemperatur und dann in der Wärme.

Die gewogene Substanz wurde im Siedekölbchen mit einer eiskalten Mischung von Jodwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid versetzt, die Gefäße rasch adjustiert und bei Zimmertemperatur in üblicher Weise Kohlensäure durch den Apparat geleitet; nach kurzer Zeit konnte Trübung der alkoholischen Silberlösung beobachtet werden und im Verlauf einer halben Stunde war der Versuch beendet; von dieser Zeit ab trat eine Vermehrung der Niederschlagsmenge nicht mehr ein. Der ausgeschiedene Silberniederschlag wurde zur Wägung gebracht und hierauf unter Vorlage einer frischen Silberlösung die Bestimmung bei Siedehitze zu Ende geführt.

¹ Monatshefte für Chemie, 9, 544 (1898).

Nachstehend befindet sich eine tabellarische Zusammenstellung dreier in dieser Weise durchgeführter Analysen.

Tabelle 1.

Äthoxylbestimmung bei Zimmertemperatur.

	Substanz Gramm	Jodsilber Gramm	Gefunden % OC ₂ H ₅	Berechnet % OC ₂ H ₅
I	0·1460	0·0996	13·10	15·96
II	0·1604	0·1153	13·86	15·96
III	0·1618	0·1110	13·18	15·96

Bemerkung. In der ersten Tabelle bezieht sich das Analysenresultat auf eine Äthoxylgruppe, in der zweiten auf die Gesamtmenge der in der Verbindung enthaltenen Alkoxygruppen.

Tabelle 2.

Methoxyl- und Äthoxylbestimmung bei Siedetemperatur.

	Substanz Gramm	Jodsilber Gramm	Gefunden		Berechnet	
			% OCH ₃	% OC ₂ H ₅	% OCH ₃	% OC ₂ H ₅
I	0·1460	0·4776	21·59	31·45	21·98	31·92
II	0·1604	0·5248	21·59	31·42	21·98	31·92
III	0·1618	0·5310	21·66	31·52	21·98	31·92

Die Äthoxylbestimmung des ψ -Esters bei Zimmertemperatur ergab, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, bei drei verschiedenen Analysen recht gut übereinstimmende Werte, wenn andererseits der volle Betrag von 15·96% OC₂H₅, den die Theorie für die Abspaltung einer Äthylgruppe verlangt, nicht erreicht wurde, so liegt die Ursache dieser Erscheinung offenbar in einer parallel

verlaufenden Nebenreaktion. Es dürfte sich hier um eine partielle Verseifung des ψ -Esters zu Estersäure und Alkohol handeln.

Experimentell wurde ermittelt, daß durch Einwirkung von kalter Jodwasserstoffsäure auf ψ -Ester ausschließlich Hemipinsäure- α -äthylester entsteht und nicht etwa eine teilweise Umlagerung in Normalester stattfindet. Wenn nun eine teilweise Verseifung des ψ -Esters der Abspaltung von Jodäthyl parallel läuft, so muß sich durch die Bildung von Äthylalkohol ein Teil der leicht abspaltbaren Alkylgruppe der Bestimmung bei Zimmertemperatur entziehen, da Äthylalkohol mit Jodwasserstoffsäure in der Kälte nicht reagiert, erst beim Erwärmen der Lösung bildet sich dann aus Alkohol Jodäthyl so, daß das Gesamtergebnis der Analyse durch die Nebenreaktion nicht beeinträchtigt wird.

Wäßrige Salzsäure verseift den ψ -Ester schon in der Kälte zu saurem α -Äthylester und Äthylalkohol, alkoholische Salzsäure bewirkt Spaltung in sauren Ester und Chloräthyl.

Um den experimentellen Beweis für die Bildung von Chloräthyl bei dieser Reaktion zu erbringen, wurde zunächst alkoholische Salzsäure verschiedener Konzentration für sich allein auf ihr Verhalten geprüft. Während konzentrierte alkoholische Salzsäure beim Erwärmen gewaltige Mengen von Chloräthyl entwickelt, können verdünnte Lösungen längere Zeit gekocht werden, ohne ihren Gehalt an Salzsäure nennenswert zu ändern. Halbnormale alkoholische Salzsäure erwies sich in der Kälte als unbegrenzt haltbar, beim Kochen zeigte sich nur ein geringer Rückgang des Titers, $\frac{1}{10}$ -Säure veränderte auch beim Kochen ihren Titer nicht irgend merklich und konnte daher ohne Bedenken zu den nachstehenden Versuchen verwendet werden.

Das Reagens war sehr sorgfältig aus absolutem Alkohol durch Einleiten von Salzsäure unter Eiskühlung bereitet.

Zur Durchführung des Versuches bediente ich mich des von H. Meyer¹ vorgeschlagenen sehr zweckmäßigen Methoxylbestimmungsapparates mit der Abänderung, daß als Vorlage

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1213 (1904).

zwei hintereinandergeschaltete Gefäße von nachstehender Form verwendet wurden (Fig. 1).¹

Das Siedekölbchen wurde mit 0·5 g Substanz und 20 cm^3 n_{10} alkoholischer Salzsäure beschickt, nach Adjustierung der Gefäße wurde die Lösung zum Sieden erhitzt und gleichzeitig ein mit Permanganatlösung gewaschener und sorgfältig getrockneter Wasserstoffstrom in mäßigem Tempo durch den Apparat geleitet. Die erste Vorlage war durch ein Eis-Kochsalzgemisch gekühlt, um das Gasmisch von Feuchtigkeit zu befreien, die zweite Vorlage befand sich in einem Kohlensäure-Acetonkältegemisch, um Chloräthyl zu kondensieren. Nach etwa 10 Minuten vom Beginne der Operation an gerechnet zeigten sich kleine Tröpfchen in der zweiten Vorlage und im

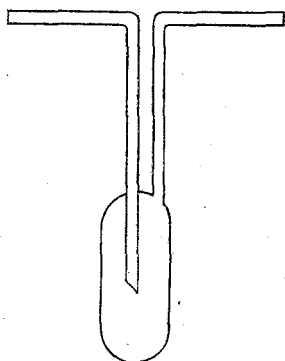


Fig. 1.

Verlauf einer halben Stunde hatte sich eine ganz beträchtliche Menge einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit am Boden des kleinen Gefäßes angesammelt. Das Gefäß wurde nun beiderseitig verschlossen und aus der Kältemischung entfernt. Beim Erwärmen mit der Handfläche trat alsbald Sieden der Flüssigkeit ein, das entweichende Gas brannte mit grün gesäumter Flamme und hatte den charakteristischen Geruch des Chloräthyls.

Zur quantitativen Bestimmung des Chloräthyls wurde ein indirekter Weg gewählt, der zugleich gestattete, die bei der Reaktion entstandene Menge Hemipinsäure- α -äthylester zu messen.

Eine gewogene Menge ϕ -Ester wurde mit 10 cm^3 n_{10} -alkoholischer Salzsäure unter Rückfluß kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten der Lösung mit n_{10} -Lauge neutralisiert, der Alkohol auf dem Wasserbad vertrieben und nun die restliche

¹ Das birnförmige Ansatzgefäß des Meyer'schen Apparates war bei meinen Versuchen mit Wasser beschickt, um Alkoholdämpfe zurückzuhalten; nach dem Versuch zeigte die Flüssigkeit neutrale Reaktion und auf Zusatz von Silbernitrat keine Trübung.

Menge Chlor mit n_{10} -Silberlösung titriert. Die Differenz der eingemessenen und nach dem Versuch vorhandenen Anzahl Kubikzentimeter n_{10} -Salzsäure gibt jene Menge Salzsäure, welche zur Bildung von Chloräthyl erforderlich war. 1 cm^3 n_{10} -Salzsäure entspricht 0·00645 g Chloräthyl.

Aus der Differenz der gebrauchten Anzahl Kubikzentimeter Lauge und Silberlösung ergibt sich die Menge Lauge, die zur Neutralisation des gebildeten sauren Esters beansprucht wurde. 1 cm^3 n_{10} -Lauge entspricht 0·0254 g Estersäure.

Es wurden vier Bestimmungen dieser Art durchgeführt, die Analysenresultate finden sich in Tabelle 3 zusammengefaßt.

- I. 0·1525 g Substanz, mit 10 cm^3 n_{10} -alkoholischer Salzsäure (aus absolutem Alkohol) 3 Minuten gekocht, verbrauchten 10·9 cm^3 n_{10} -Lauge und 5·8 cm^3 n_{10} -Silberlösung.
- II. 0·1520 g Substanz, mit 10 cm^3 n_{10} -alkoholischer Salzsäure (aus absolutem Alkohol) 10 Minuten gekocht, verbrauchten 10·7 cm^3 n_{10} -Lauge und 5·8 cm^3 n_{10} -Silberlösung.
- III. 0·1413 g Substanz, mit 10 cm^3 n_{10} -alkoholischer Salzsäure (aus gewöhnlichem 96prozentigen Alkohol bereitet) 3 Minuten gekocht, verbrauchten 11·2 cm^3 n_{10} -Lauge und 6·6 cm^3 n_{10} -Silberlösung.
- IV. 0·1662 g Substanz, mit 10 cm^3 n_{10} -alkoholischer Salzsäure (aus absolutem Alkohol) 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, verbrauchten 12 cm^3 n_{10} -Lauge und 6·8 cm^3 n_{10} -Silberlösung.

Tabelle 3.

Bestimmung von Chloräthyl und Estersäure.

	Substanz Gramm	Kubikzentimeter		Gefunden		Berechnet	
		n_{10} - Salz- säure	n_{10} - Lauge	$\%$ Chlor- äthyl	$\%$ Ester- säure	$\%$ Chlor- äthyl	$\%$ Ester- säure
I	0·1525	4·2	5·1	17·8	85	22·87	90
II	0·1520	4·2	4·9	17·8	82	22·87	90
III	0·1413	3·4	4·6	15·5	83	22·87	90
IV	0·1662	3·2	5·2	12·4	79	22·87	90

Den Versuchen ist zu entnehmen, daß die Spaltung des Hemipinsäure- ψ -diäthylesters in α -Ester und Chloräthyl unter dem Einfluß heißer alkoholischer Salzsäure sehr rasch vor sich geht (Versuch I und II). Bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion langsamer (Versuch IV). Daß die Bildung von Chloräthyl den für die Abspaltung einer Alkylgruppe berechneten Wert ($22 \cdot 87\%$) nicht erreicht, hat mehrere Ursachen. Alkohol ist niemals völlig wasserfrei zu erhalten, eine geringe Menge desselben wird aber offenbar genügen, eine partielle Verseifung dieser äußerst labilen Verbindung herbeizuführen; in welcher Weise die Zunahme des Wassergehaltes der Lösung den Reaktionsverlauf beeinflußt, lehrt der dritte Versuch. Ferner wird unter der katalytischen Wirkung der Salzsäure ein kleiner Teil des ψ -Esters in normalen Neutralester verwandelt werden und sich so der Spaltung in Estersäure und Chloräthyl entziehen.

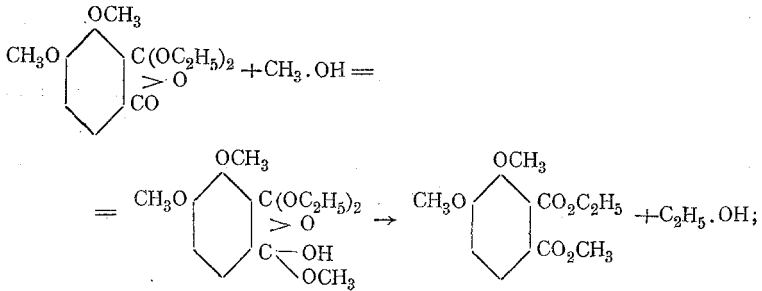
Schließlich ist zu bemerken, daß bei längerem Erwärmen eine teilweise Veresterung des sauren Esters zu Neutralester und damit ein langsames Zurückgehen des Titers der Lösung gegenüber Lauge stattfindet (Versuch II).

Eine Bestätigung dieser durch Maßanalyse für die Zerfallsprodukte des ψ -Esters gefundenen Werte ließ sich auf präparativem Wege erzielen. $0 \cdot 23$ g ψ -Ester wurden mit 5 cm^3 $\frac{1}{2}$ alkoholischer Salzsäure kurze Zeit aufgeköcht, nach dem Erkalten mit Soda neutralisiert und der Alkohol auf dem Wasserbad vertrieben. Durch erschöpfende Extraktion mit Äther konnten $0 \cdot 016$ g Neutralester (F. 72°) und nach dem Ansäuern der Lösung $0 \cdot 19$ g α -Ester (83%) gewonnen werden.

Während bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf ψ -Ester zufolge seines raschen Zerfalles in Estersäure und Chloräthyl die Bildung von normalem Neutralester nur in ganz untergeordnetem Maße stattfindet, wird eine alkoholische Lösung des ψ -Esters bei Gegenwart von Alkali in der Wärme fast momentan in Normalester verwandelt; bei Zimmertemperatur erfolgt die Reaktion langsamer, doch in demselben Sinne.

$0 \cdot 2$ g ψ -Ester wurden mit 5 cm^3 $\frac{1}{50}$ -Natriumalkoholatlösung einmal aufgeköcht, nach Zusatz von Wasser schied sich der Normalester sofort völlig rein und quantitativ aus. Analog

reagiert eine Lösung von Natriummethylat, indem fast augenblicklich aus dem ψ -Ester der gemischte normale Methyläthylester entsteht. Über die Stellung der Alkylgruppen in der neuen Verbindung gibt die Art der Bildungsweise genügend Aufschluß:



um diesbezüglich jeden Zweifel auszuschließen, wurde der Ester auch aus dem Silbersalz des Hemipinsäure- α -äthylesters mit Jodmethyl dargestellt, ein Vergleich der Präparate ergab die Identität beider.

Der Ester kristallisiert aus Alkohol und Wasser in seiden-glänzenden Nadelchen und schmilzt bei 88°.

0·1548 g Substanz gaben 0·5440 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2 \text{---} (\text{OCH}_2)_3 \text{---} (\text{OC}_2\text{H}_5)$
CH_3O	34·79	34·70
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	16·86	16·79

Hemipinsäure- α -äthyl- β -methyl-ester bildet sich auch durch Einwirkung einer Natriummethylatlösung auf normalen Diäthylester, die Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich in einfacher Weise durch Schmelzpunktsbestimmungen verfolgen.

0·4 g Diäthylester wurden mit 10 cm^3 $n/50$ -Natriummethylatlösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, der Lösung zeitweise kleine Flüssigkeitsmengen entnommen, daraus die

Ester mit Wasser gefällt¹ und der Schmelzpunkt des Gemisches bestimmt.

Wie aus dem Schmelzdiagramm (Fig. 2) zu entnehmen ist, findet zunächst ein rasches Sinken des Schmelzpunktes (Diäthylester F. 72°) statt, bis nach einer halben Stunde der niedrigste Punkt erreicht ist, der annähernd der Schmelztemperatur eines Gemisches gleicher Teile beider Ester entspricht; hierauf beginnt die Schmelzkurve ziemlich regelmäßig zu steigen, bis nach 5 Stunden der Schmelzpunkt des reinen Methyläthylesters (F. 88°) erreicht ist, der auch bei tagelangem Kochen der alkalischen Lösung unverändert bleibt.

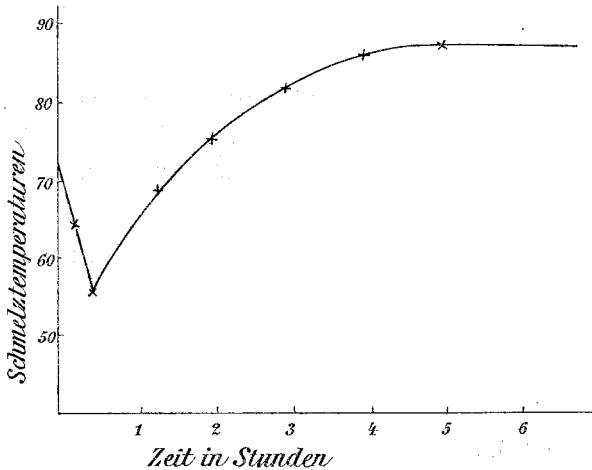


Fig. 2.

In der Kälte verläuft die Reaktion bei gleicher Konzentration viel träger, die Schmelzkurve erreicht, wie das Schmelzdiagramm (Fig. 3) zeigt, nach 24 Stunden ihren niedrigsten Stand, steigt dann allmählich an, bis nach 140 Stunden das Ende der Reaktion erreicht ist.

Hemipinsäure- β -äthylesterchlorid entsteht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Hemipinsäure- β -äthylester bei Zimmertemperatur, in der Wärme bildet sich ausschließlich Anhydrid. Das Chlorid konnte in reinem Zustande nicht erhalten

¹ Beide Ester sind in Wasser gleich schwer löslich.

werden, es scheidet sich nach dem Verdunsten des Reagens ölförmig ab und enthält immer geringe Mengen Anhydrid und ϕ -Chlorid des α -Esters gelöst.

Durch Einwirkung des Chlorids auf Wasser entsteht als Hauptprodukt β -Äthylester, dann Hemipinsäure und α -Ester, welch letzterer durch Wegscheider's Eisenchloridreaktion leicht nachgewiesen werden konnte. Wird das Chlorid mit kaltem Alkohol behandelt, bleibt Hemipinsäureanhydrid größten-

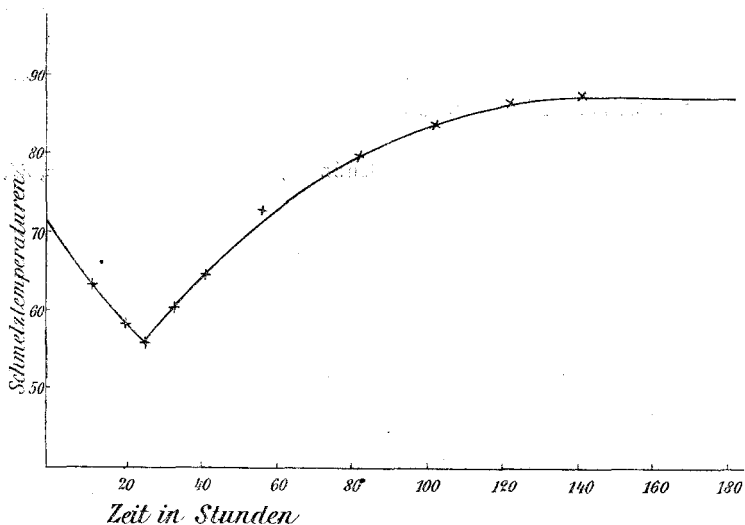
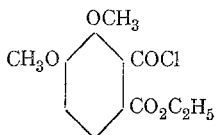


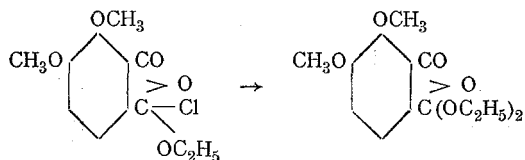
Fig. 3.

teils ungelöst, aus der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser normaler Diäthylester und geringe Mengen des bekannten ϕ -Esters ab, eine Trennung des Gemisches gelingt durch Petroläther, in welchem der normale Ester schwer löslich ist.

Dem Chlorid des Hemipinsäure- β -äthylesters dürfte die Struktur eines normalen Säurechlorids zukommen:



andernfalls wäre bei der Behandlung mit Alkohol das Entstehen eines isomeren ψ -Esters



oder das Auftreten von Spaltprodukten desselben zu erwarten.

Das Chlorid des β -Esters lagert sich bei Zimmertemperatur allmählich in das ψ -Chlorid des α -Esters um,¹ Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel beschleunigt die Reaktion.

¹ Siehe auch Wegscheider und Rušnov, Monatshefte für Chemie, 24, 385 (1903).