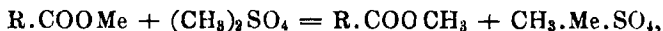


Malonester mit einer Lösung von 23 g Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol und alsdann mit einer Lösung von 60 g trockenem Harnstoff in 300 ccm heissem Alkohol und kochten das Ganze 7 Stunden am Rückflusskühler; dann wurde der Brei mit 800 ccm heissem Wasser und 76 ccm rauchender Salzsäure (1.19) versetzt und unter Rühren bis zur völligen Lösung erhitzt, worauf sich beim Erkalten die Barbitursäure als Krystallmehl abschied. Am nächsten Tag abfiltrirt und bei 100° getrocknet, betrug ihre Menge 85 g, d. h. 66 pCt. der Theorie.

**579. A. Werner und W. Seybold: Zur Kenntniss einer neuen Esterificirungsmethode für organische Säuren.**

(Eingegangen am 1. October 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

F. Ullmann hat bekanntlich im Dimethylsulfat ein sehr werthvolles Methylierungsmittel erkannt. Bis jetzt beschränkt sich aber dessen Verwendung auf die Alkylierung von Phenolen, Aminen und sulfonsauren Salzen, wobei Letztere in trockenem Zustande verwendet werden müssen. Als wir uns nun des Dimethylsulfats zur Darstellung alkylirter Oxycarbonsäuren bedienten, zeigte es sich, dass unter Umständen nicht nur das Phenolhydroxyl, sondern auch das Hydroxyl der Carboxylgruppe alkylirt wird. Bei genauerer Untersuchung konnten wir dann feststellen, dass man durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf wässrige Lösungen von Alkalisalzen organischer Säuren die Methylester dieser Säuren gewinnen kann. Die Methode eignet sich in sehr vielen Fällen zur Darstellung der betreffenden Verbindungen, denn die Ausbeuten sind manchmal überraschend gute. Ferner ist noch zu bemerken, dass nach dieser Methode auch solche Ester dargestellt werden können, die sich in Folge sterischer Hinderungen nach den gewöhnlichen Veresterungsmethoden mit Alkoholen nicht bilden. Wir haben in dieser Weise z. B. den 2.4.6-Tribrom- und den 2.4.6-Trinitro-Benzoësäureester in guter Ausbeute erhalten. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Alkalisalze der Carbonsäuren, die in folgender Weise zu formuliren ist:



machen sich somit keine sterischen Hinderungen bemerkbar, woraus man schliessen darf, dass die Reaction keine Additions-, sondern eine wirkliche Substitutions- oder eine Ionen-Reaction ist.

Die Ausführung der Alkylierung gestaltet sich folgendermaassen:

5 g der betreffenden Carbonsäure werden mit einem kleinen Ueberschuss von Normalkalilauge abgesättigt. Zu dieser alkalischen

Lösung wird die auf ca. 2 Moleküle berechnete Menge Dimethylsulfat hinzugefügt und das Gemisch einige Zeit kräftig durchgeschüttelt. Die sofort eintretende Reaction macht sich durch schwache Erwärmung des Gemisches auf 30—40° und Abscheidung des Esters bemerkbar.

Bei fortgesetztem Schütteln ist die Reaction nach einer halben Stunde vollständig beendet, worauf man, um überschüssig vorhandenes Dimethylsulfat zu zerstören, das Gemisch etwa während einer halben Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die freie Säure durch Zusatz eines Alkaliüberschusses vom gebildeten Ester getrennt.

Ist der Ester fest, so wird er abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet; ist er dagegen flüssig, so wird die alkalische Reaktionsflüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen und der übergehende Methylester durch Ausäthern vom Wasser getrennt.

#### 1. Darstellung von Essigsäure-methylester.

Werden 5 g Essigsäure mit Alkali abgesättigt und mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge Dimethylsulfat geschüttelt, so scheidet sich der Essigester als leichtere Schicht ab. Diese wird mittels Scheidetrichter getrennt, mit geglühter Pottasche getrocknet und rectificirt. Ausbeute 3 g, Sdp. 57.5°. Bei einem zweiten Versuch wurde der Ester mittels Dampfdestillation von dem alkalischen Reaktionsgemisch getrennt.

#### 2. Darstellung von Isovaleriansäure-methylester.

Wenn man zu 5 g in etwas überschüssigem Alkali gelöster Isovaleriansäure Dimethylsulfat zusetzt, so tritt nach kurzem Schütteln starke Erwärmung und intensiver Estergeruch auf. Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung mit Soda neutralisirt, der Ester in Aether aufgenommen und nach Trocknen der ätherischen Lösung durch Fractionirung gereinigt. Die Hauptfraction ist reiner Isovaleriansäuremethylester und siedet bei 112—116°. Ausbeute 3.5 g. Zur Analyse wurde zweimal fractionirter Ester verwendet.

0.1907 g Subst.: 0.4320 g CO<sub>2</sub>, 0.1745 g H<sub>2</sub>O. — 0.1758 g Subst.: 0.3989 g CO<sub>2</sub>, 0.1590 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 62.07, H 10.34.  
Gef. » 61.80, 61.87, » 10.19, 10.05.

#### 3. Darstellung von Stearinsäure-methylester.

5 g Stearinsäure wurden in der äquivalenten Menge Alkali gelöst und mit 2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat versetzt, wobei die Reaction sofort erfolgte. Der Ester schied sich krystallinisch ab und konnte durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden. Schmp. 38°. Ausbeute 4 g.

#### 4. Darstellung von 2.4.6-Tribrombenzoesäure-methylester.

2.4.6-Tribrombenzoesäure wurde nach den Angaben von Victor Meyer, ausgehend vom symmetrischen Tribromanilin, dargestellt.

Die Verseifung des Nitrils erfolgt ausserordentlich schwierig; man muss während mehrerer Stunden mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200—240° erhitzen, und auch unter diesen Bedingungen erhält man im besten Fall aus 8 g Nitril nur etwa 4 g Säure.

3.5 g reine Tribrombenzoesäure vom Schmp. 187° werden in Normalalkali (ein Mol.-Gew.) gelöst und mit zwei Mol.-Gew. Dimethylsulfat geschüttelt. Nach einer Stunde wird das überschüssige Dimethylsulfat durch Erhitzen zerstört, die Lösung alkalisch gemacht und der gebildete Ester in Aether aufgenommen. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt der Ester als feste, gelbe Krystallmasse zurück, die durch Lösen in Alkohol und Zugabe von Wasser bis zur beginnenden Trübung in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 68° auskrystallisirt; er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser.

Aus 3.5 g der Säure wurden etwa 1.6 g Ester erhalten, was etwa 45.71 pCt. Ausbeute entspricht.

0.1182 g Sbst.: 0.1789 g AgBr. — 0.1473 g Sbst.: 0.2218 g AgBr. — 0.1811 g Sbst.: 0.1730 g CO<sub>2</sub>, 0.0247 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. Br 64.33, C 25.73, H 1.35.  
Gef. » 64.39, 64.06, » 26.05, » 1.51.

Der Tribrombenzoesäuremethylester ist bereits von Wegscheider in sehr geringer Ausbeute beim Verestern der Säure mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure erhalten worden; er giebt den Schmelzpunkt zu 62—64° an.

##### 5. Darstellung von 2.4.6-Trinitrobenzoesäure-methylester.

Die von uns verwendete Trinitrobenzoesäure wurde uns von der chemischen Fabrik Griesheim »Elektron« gütigst überlassen. 5 g der Säure wurden in 40 ccm Normalalkalilauge gelöst und mit zwei Mol.-Gew. Dimethylsulfat geschüttelt. Sobald die Reaction eintritt, zeigt die blutrothe, alkalische Lösung eine schwache Erwärmung. Nachdem der Umsatz vollendet ist, zerstört man auf dem Wasserbade das noch vorhandene Methylsulfat. Man übersättigt dann mit Alkali, worauf sich beim Abkühlen der Methylester als gelbgrün gefärbte Krystallmasse abscheidet.

Er ist in Aether schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt er in prächtig schillernden, farblosen Blättchen vom Schmp. 158°.

Aus 5 g der Säure wurden 4 g Ester erhalten:

0.1684 g Sbst.: 0.2191 g CO<sub>2</sub>, 0.0298 g H<sub>2</sub>O. — 0.1832 g Sbst.: 0.2399 g CO<sub>2</sub>, 0.0309 g H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Sbst.: 21.3 ccm N (16°, 728 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 35.40, H 1.86, N 15.53.  
Gef. » 35.48, 35.42, » 1.98, 1.87, » 15.45.

In analoger Weise kann der Aethylester der Trinitrobenzoesäure mittels Diäthylsulfat dargestellt werden. Die Ausbeute ist jedoch schlechter, da aus 5 g Säure nur 1 g an Ester erhalten wurde.

**$\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -naphthoësäure-methylester.**

10 g  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthoësäure werden in zwei Mol.-Gew. Normal-Natronlauge gelöst, zu dieser Lösung vier Mol.-Gew. Dimethylsulfat zugesetzt und die Mischung einige Zeit kräftig durchgeschüttelt. Am Boden des Gefäßes setzt sich ein rothbraunes Oel ab, das durch Ausäthern der alkalischen Lösung isolirt wird. Das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende Oel wird mit einer verdünnten Sodalösung geschüttelt, um unveränderte Säure zu entfernen, worauf der Ester bald zu einer festen, schwach gelbgefärbten Krystallmasse erstarrt. Nach dem Abpressen auf Thon und Trocknen wird sie durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung umkrystallisirt. In reinem Zustand sind die Krystalle farblos und besitzen den Schmp. 52°, sie sind leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser und Ligroïn.

Aus 10 g Oxynaphthoësäure erhält man etwa 8 g Methoxynaphthoësäureester und 1.5 g Methoxynaphthoësäure.

0.2034 g Sbst.: 0.5305 g CO<sub>2</sub>, 0.1038 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.19, H 5.59.

Gef. » 71.91, » 5.67.

 **$\beta$ -Methoxy- $\beta$ -naphthoësäure-methylester.**

Derselbe wurde durch Methylierung mit Dimethylsulfat aus  $\beta$ , $\beta$ -Oxynaphthoësäure, in ganz analoger Weise wie derjenige der  $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -naphthoësäure dargestellt.

10 g  $\beta$ , $\beta$ -Oxynaphthoësäure werden in der berechneten Menge normaler Kalilauge gelöst und mit 4 Mol.-Gew. Dimethylsulfat geschüttelt, worauf sich unter Erwärmung bald ein gelbes, dickes Oel abscheidet, das aus dem Methylester der Methoxynaphthoësäure besteht. Man verdünnt nach Beendigung der Reaction mit Wasser und kocht zur Zerstörung überschüssigen Dimethylsulfats. Hierauf wird mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Oel zurück, welches nach Behandeln mit Sodalösung bald erstarrt. Aus Ligroïn umkrystallisirt werden lange, farblose Nadeln erhalten, die den Schmp. 49° zeigen.

Aus 10 g Säure werden etwa 8 g Ester, daneben etwa 1.3-Methyläthersäure erhalten. Die Analyse des Esters ergab:

0.1632 g Sbst.: 0.4298 g CO<sub>2</sub>, 0.0824 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.19, H 5.59.

Gef. » 71.83, » 5.61.

Chemisches Universitätslaboratorium Zürich, September 1904.