

und Hexaäthylbenzol führen sie zu Gelbfärbungen. Hier ist die Rotverschiebung auf eine Verringerung der Anregungsenergie durch Anlagerung des elektronenaffinen Partners in axialer Richtung zurückzuführen, da nach dem Modell die Hebung der B-Elektronen nur in axialer Richtung erfolgen kann.

Unter diese Kategorie der „äußeren Rotverschiebung“ fallen auch die zahlreichen Beobachtungen über Rotverschiebungen durch Salze, Säuren und Säureanhydride, über die eine umfangreiche Literatur vorliegt und die hier eine neue Deutung erfahren; man denke z. B. an die Färbungen der Triphenylmethylhalogenide mit fl. SO_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 und ihre Deutung durch E. Weitz⁴⁰⁾.

Hrn. W. Brett danke ich für wertvolle Unterstützung.

128. Karl Freudenberg und Wilhelm Jakob: Esterbildung unter dem katalytischen Einfluß von Säurechloriden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 8. Mai 1941.)

Vor kurzem wurde gezeigt¹⁾, daß die 2.3.6-Trimethyl-glucose in einem Gemisch von o-Ameisensäure-methylester und Methanol schon bei 20° in das entsprechende Methylglucosid verwandelt wird, wenn sehr geringe Mengen Acetylchlorid zugegeben werden. Das Säurechlorid ist dem sonst als Katalysator verwendeten Chlorwasserstoff weit überlegen.

Dieselben Vorteil haben Säurehalogenide gegenüber dem Chlorwasserstoff bei der Veresterung von organischen Säuren. Die Gegenwart eines Orthoesters ist hierbei nicht nötig. Wir haben dieses Verfahren auf Veratrumsäure, ρ -Nitro-benzoësäure und Stearinsäure angewendet, weil diese Säuren krystallisierende Methylester bilden. Auch Äthanol läßt sich verwenden. Als Säurechloride wurden mit Erfolg benutzt Acetylchlorid, Chlorkohlen-säure-äthylester, Thionylchlorid und Stearylchlorid. Acetylchlorid leistet denselben Dienst. In allen Fällen wurden 20° nicht überschritten. Mandelsäure-methylester wird unter diesen Bedingungen nicht gebildet. Polyacrylsäure wird zu 40% verestert.

Besonders anschaulich ist die Veresterung der Stearinsäure. Wird sie mit nicht zu viel Methanol übergossen, in dem die Säure schwer löslich ist, so verwandelt sich der Bodenkörper nach dem Zusatz eines Säurechlorids vollständig in den gleichfalls schwer löslichen Stearinsäure-methylester.

Der Mechanismus der Reaktion wird von anderer Seite bearbeitet. Das Chlorid kann mit dem Alkohol oder mit der Säure — wir vermuten mit dieser — eine Additionsverbindung bilden, die durch den Hinzutritt der anderen Komponente — Säure oder Alkohol — unter Rückbildung des Chlorids und Bildung von Ester und Wasser zerfällt. Wesentlich ist, daß diese Reaktionen demnach schneller verlaufen als die Umsetzung des Chlorids mit dem Alkohol oder dem entstandenen Wasser. In diesem Sinne läßt sich der letzte Versuch deuten, aus dem hervorgeht, daß Glykol-monopalmitat sich nur dann bildet, wenn Glykol in großem Überschuß vorhanden ist. Dipalmitat hat sich nicht nachweisen lassen.

Beschreibung der Versuche.

Die Lösung von 2 g Veratrumsäure in 40 ccm Methanol wird nach Zusatz von 0.3 g Acetylchlorid 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach Ab-

⁴⁰⁾ Ztschr. Elektrochem. **47**, 65 [1941]; E. Weitz, F. Schmidt u. J. Singer, Ztschr. Elektrochem. **46**, 222 [1940]; E. Weitz u. F. Schmidt, B. **72**, 2099 [1939].

¹⁾ K. Freudenberg u. W. Jakob, B. **74**, 162 [1941].

dampfen der Flüssigkeit im Vak. hinterbleibt der Veratrumsäure-methylester, der nach der Destillation im Vak. und einmaliger Krystallisation aus wenig Methanol den Schmp. 62° zeigt. Wird derselbe Versuch mit 0.3 g Chlorwasserstoff an Stelle des Acetylchlorids vorgenommen, so wird keine Veresterung erzielt.

5 g *p*-Nitro-benzoësäure werden mit 40 ccm Methanol übergossen, in dem sich die Säure nur teilweise löst. Nach Zusatz von 0.3 g Acetylchlorid bleibt die Mischung 4 Tage bei 20° stehen. Von Zeit zu Zeit wird umgeschüttelt. Der Bodenkörper verwandelt sich während dieser Zeit in den Methylester, der nach der Filtration den Schmp. 96° zeigt. Die im Vak. eingegangene Mutterlauge liefert den Rest der angewendeten Säure als Methylester.

Wird derselbe Versuch mit 0.3 g Chlorwasserstoff an Stelle des Acetylchlorids ausgeführt, so bilden sich nur geringe Mengen des Esters (weniger als 1 g).

Die Lösung von 2 g *p*-Nitro-benzoësäure in 40 ccm Äthanol und 0.3 g Acetylchlorid oder Chlorkohlensäure-äthylester bleibt 24 Stdn. bei 20° stehen. Nach Abdampfen im Vak. hinterbleibt reiner *p*-Nitrobenzoësäure-äthylester (Schmp. 56°).

1 g Stearinsäure wird mit 40 ccm Methanol und 0.3 g Acetylchlorid oder -bromid übergossen und die Mischung 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Der Bodenkörper verwandelt sich in reinen Stearinsäure-methylester (Schmp. 38°); der Rest des Esters wird aus der im Vak. eingedampften Mutterlauge gewonnen. Der Vergleichsversuch mit Chlorwasserstoff ergibt keinen Ester.

1 g Stearinsäure und 0.1 g Stearylchlorid (oder 0.1 g Thionylchlorid) werden mit 20 ccm absol. Methanol übergossen. Die Mischung bleibt 24 Stdn. bei 20° stehen. Der Bodenkörper hat sich vollständig in den Stearinsäure-methylester verwandelt.

1.0 g Polyacrylsäure wird mit 20 ccm absol. Methanol und 0.1 g Acetylchlorid übergossen und bei 20° 24 Stdn. aufbewahrt. Die Säure löst sich allmählich auf. Nach dem Abdampfen bei 20° hinterbleibt ein zähes und aufgeblähtes Reaktionsprodukt mit einem Methoxylgehalt von 16%, das sich in Chloroform sehr langsam, in Aceton gut löst und in Wasser unlöslich ist.

Der Polyacrylsäure-methylester ($36\% \text{ OCH}_3$) löst sich gut in Chloroform und Aceton, nicht in Wasser; die Polyacrylsäure löst sich dagegen leicht in Wasser, nicht in Chloroform und Aceton. Löslichkeit und Methoxylgehalt lassen darauf schließen, daß die Säure etwa zur Hälfte verestert ist.

1.0 g Palmitinsäure, 10 ccm Aceton, 8.0 g Glykol und 0.1 g Acetylchlorid werden bei 20° durch kurzes Schütteln zu einer klaren Lösung gebracht. Die Flüssigkeit bleibt bei $+20^\circ$ stehen. Nach etwa 8 Stdn. hat sich die klare Lösung in einen dicken Krystallbrei verwandelt. Nach weiterem Stehenlassen bildet sich wieder eine klare Lösung, die nach 24-stdg. Stehenlassen am Wasserhahn abgekühlt wird. Durch wiederholtes Abkühlen und Absaugen gewinnt man das ganze Reaktionsprodukt, das aus Alkohol und Chloroform umkristallisiert wird.

Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 48° ; das Mol.-Gew. (in Campher 297, in Reten 270) läßt darauf schließen, daß im wesentlichen Glykol-monopalmitat vorliegt.

Wenn 2 Moleküle Palmitinsäure und ein Molekül Glykol mit Aceton und Acetylchlorid angesetzt werden, tritt keine Veresterung ein.