

Über den Austausch der Alkyle bei den Estern organischer Säuren

von

Dr. Michael Pfannl.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1910.)

Schon im Jahre 1887 machte Claisen¹ die Beobachtung, daß sich bei Behandlung von Benzylbenzoat mit Natrium-methylat in methylalkoholischer Lösung Methylbenzoat und Benzylalkohol bildet, anderseits bei Behandlung von Methylbenzoat mit einer benzylalkoholischen Natriumlösung Benzylbenzoat und Methylalkohol; doch verfolgte Claisen diese Verhältnisse nicht eingehender.

Später fand Skraup,² daß bei der Verseifung von Diäthylschleimsäuretetraacetat mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge bei Zimmertemperatur sich in erheblicher Menge Essigsäureäthylester bildete.

In neuerer Zeit wurden noch einige einschlägige Beobachtungen gemacht. So konstatierten Kossel und Kruger³ die Bildung von Salicylsäureäthylester aus Salol und Natriumäthylat sowie die Bildung von Essigsäureäthylester aus Triglyceriden durch äquivalente Mengen Natriumäthylats. Henriques⁴ machte als erster die Beobachtung, daß auch zur vollständigen Verseifung unzureichende Mengen alkoholischen Kalis eine fast vollständige Abspaltung von Fettsäureäthylester aus Triglyceriden bewirken; er dehnte die diesbezüglichen Arbeiten auch auf Tribenzoin und chemisch inhomogene Stoffe, meist tierische und pflanzliche Fette aus.

¹ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 20, 646.

² Monatshefte für Chemie, 14, 479 (1893).

³ Zeitschrift für physiol. Chemie, 15, 321.

⁴ Zeitschrift für angew. Chemie (1898), 338—345.

Kremann¹ studierte, an die oben erwähnte Skraup'sche² Beobachtung anknüpfend, die Erscheinungen der Essigsäure-äthylesterabspaltung aus dem Diäthylschleimsäuretetraacetat, Glycoldiacetat, Triacetin und Mannithexaacetat eingehender. Er fand nun, daß die Acetylverbindungen dieser mehrwertigen Alkohole unter dem Einfluß selbst bei weitem zur Verseifung unzureichender Kalilauge außerordentlich rasch und zu sehr hohem Betrage Äthylacetat abspalten. Während er aber in seiner I. Mitteilung³ das Gleichgewicht als einseitig zugunsten des einfacheren Ester \ddot{s} verschoben erklärt, und zwar dadurch, daß dem allgemeinen Energieprinzip zufolge die Tendenz zur Bildung der Ester mit niedrigerem Energieinhalt, also der einfacheren Ester, vorhanden sein müßte, verläßt er in seiner II. Mitteilung⁴ diese Auffassung ganz. Er bekennt sich hier zur Annahme eines völlig beweglichen Gleichgewichtszustandes, der im Falle Triacetin und Alkohol \rightleftharpoons Glycerin und Essigester lediglich bedingt ist durch die Konzentration der beteiligten Stoffe; hieraus folgert unmittelbar die Reversibilität des Vorganges, die die frühere Auffassung geradezu ausschloß. Tatsächlich konnte Kremann selbst aus Glycerin und Äthylacetat Glycerinacetate erhalten, wenn auch nur — im günstigsten Falle — 20%.

Es gelang mir nun zu zeigen, daß diese Erscheinung der Esterumsetzung eine ganz allgemeine ist und vollständig reversibel verläuft. Ich konnte nämlich die Methyl-, Äthyl- und Propylgruppe in den Estern der Terephthal-, Benzoe- und Oxalsäure wechselseitig durcheinander ersetzen, und zwar lediglich dadurch, daß der umzuandelnde Ester in mindestens der zehnfachen Menge jenes Alkohols, dessen Alkyl eingeführt werden sollte, gelöst und die berechnete oder unzureichende Menge absolut alkoholischen Kalis oder Natriumalkylats in der Kälte bestimmte Zeiten darauf einwirken gelassen wurde. Als berechnete Menge galt bei zweibasischen Estern die zur Verseifung einer Alkylgruppe, bei einbasischen die zur Gesamtverseifung

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 783 (1905) und 29, 23 (1908).

² Monatshefte für Chemie, 14, 479 (1893).

³ Monatshefte für Chemie, 26, 783 (1905).

⁴ Monatshefte für Chemie, 29, 23 (1908).

nötige Menge Alkali. Die Umsetzungen verliefen so gut wie quantitativ, in welchem Sinne immer sie vorgenommen wurden, ausgenommen bei der Oxalsäure, wo die außerordentlich große Verseifungsgeschwindigkeit und Nebenreaktionen störend einwirken; so daß ich nicht zu weit zu gehen glaube, wenn ich annehme, daß alle Ester organischer Säuren mit allen Alkylen dieser quantitativen Umsetzung fähig seien, wenn nicht besondere chemische oder sterische Behinderungen vorliegen. Es wäre vielleicht interessant, den Reaktionsverlauf bei Anwendung sekundärer und tertiärer Alkohole, die bekanntlich viel weniger zur Esterbildung neigen, zu studieren oder die sterische Behinderung nach Viktor Meyer danach zu verfolgen. Für Laboratoriumszwecke dürfte in manchen Fällen die Esterdarstellung nach dieser Methode der gewöhnlichen direkten vorzuziehen sein.

Ich konnte aber auch einen Einblick in die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der zugefügten Alkalimenge gewinnen, einen Einblick, der umso wichtiger ist, als er eine Entscheidung ermöglicht, ob die Reaktion — wie Kremann meint — eine katalytische ist oder nicht. Die Methode, die hierbei zur Anwendung kam, gestattete eine mühelose und bis auf Bruchteile von Minuten genaue Verfolgung der Zeiten, die bis zur Erreichung eines bestimmten, bei den einzelnen Versuchen gleichen Gleichgewichtszustandes verflossen; Diäthyl- und Dipropylester der Terephthalsäure sind sehr leicht, der Dimethylester ziemlich schwer (etwa im Verhältnis 1 : 100) in absolutem Methylalkohol löslich. Löst man nun Diäthyl- oder Dipropylester im Verhältnis 1 : 20 in absolutem Methylalkohol, so ist die Lösung zwar nicht gesättigt in bezug auf diese Ester, wohl aber übersättigt in bezug auf den bei Natriummethylat-Zugabe daraus entstehenden Dimethylester. Mißt man also die Zeit zwischen dem Zufügen des Methylats und dem ersten Ausscheiden von Dimethylester, so gibt diese direkt an, wie lange die jeweils zugefügte Alkylatmenge braucht, um den Zustand der Übersättigung an Dimethylester herzustellen; bei Einhaltung des Lösungsverhältnisses 1 : 20 wird dies immer bei gleichweit, etwa bis zu 20%, vorgeschrittener Umlagerung, geschehen. Beim Versuche mit Diäthylester wurde die Zeit auf Sekunden genau

abgelesen und möglichst genau gearbeitet. In beiden Versuchen wurden je $0\cdot5\text{ g}$ des jeweiligen Esters in soviel cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst; daß das Volumen nach dem Zufügen der Methylatlösung 10 cm^3 betrug und dann mäßig geschüttelt. Beim Versuch mit Dipropylester trat nun bei Zugabe der berechneten Menge Alkali nach 5 Minuten, bei Anwendung von $1/2$, $1/10$, $1/20$ der berechneten Menge nach 12, 45 und 200 Minuten Abscheidung ein. Man sieht sofort, daß die zur Abscheidung benötigten Zeiten, mit Ausnahme der letzten, verkehrt proportional sind der Alkalimenge; die Umwandlungsgeschwindigkeit muß also direkt proportioniert sein. Entsprechend der genaueren Beobachtung zeigt dies der zweite Versuch noch deutlicher. Aus der Diäthylesterlösung 1 : 20 trat Dimethylesterabscheidung ein bei Anwendung der zur Verseifung beider Alkylgruppen nötigen Menge Alkali oder $1/2$, $1/10$, $1/20$ und $1/100$ dieser Menge nach 55, 110, 540, 1140 und 6960 Sekunden; diese Zahlen stehen im Verhältnis $1:2:9\cdot8:20\cdot7:126$, also sehr annähernd im Verhältnis $1:2:10:20:100$.

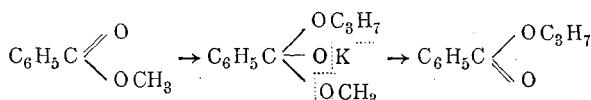
Die Geschwindigkeit der von Kremann beobachteten Umlagerung war eine ungleich größere; noch bei Anwendung von nur 3% der zur Gesamtverseifung nötigen Alkalimenge trat die Umlagerung bis zu 94% augenblicklich ein, ebenso natürlich bei Anwendung größerer Alkalimengen, so daß die Geschwindigkeit der Reaktion scheinbar unabhängig war von der Menge des Alkalis; da Kremann auch glaubte, ohne Zugabe von Alkali Umlagerung konstatieren zu können, waren die zwei Hauptcharakteristika einer katalytischen Reaktion gegeben. Obwohl nun Kremann selbst im weiteren Verlauf seiner Arbeit fand, daß bei Anwendung von weniger als 3% Alkali die Reaktionsgeschwindigkeit messbar würde und daß dann eine, »wenn auch nicht ganz direkte«¹ Proportionalität zwischen Alkalimenge und Reaktionsgeschwindigkeit bestände, und obwohl er selbst später die anfänglich ohne Alkali beobachtete Umsetzung auf den wechselnden Alkal Gehalt des Glases zurückführte,² hielt er doch daran fest, die Wirkung des Alkalis

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 789 (1905), Zeile 1 von oben.

² Ebenda, 26, 792 (1905), Zeile 14 von unten.

als eine katalytische aufzufassen. Wie ich glaube mit Unrecht. Denn das Alkali leitet — was ein Katalysator niemals darf — die Reaktion ein; ohne Zugabe von Alkali konnte ich absolut keine Umlagerung konstatieren, auch nicht, wenn, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt wurde; die oben festgestellte Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der verwendeten Alkalimenge aber widerspricht geradezu dem Wesen der katalytischen Beschleunigung; Katalysatoren erhöhen auch in kleiner Menge die Geschwindigkeit sehr rasch; keinesfalls ist die Beschleunigung direkt proportioniert ihrer Menge; es deutet dies vielmehr auf eine unter unmittelbarer Beteiligung des Alkalis verlaufende Reaktion. Ich konnte mich daher nicht entschließen, den von Kremann gewählten Titel beizubehalten, der die katalytische Natur des Prozesses betont. Mit dem Katalysator fällt aber auch die Annahme der Ionenreaktion. Denn da das Alkali kein Katalysator ist, müßte die Ionenreaktion spontan erfolgen; also auch ohne Alkali, was sie, wie oft erwähnt, nicht tut.

Ich glaube, daß die Claisen'sche¹ Auffassung allen experimentellen Ergebnissen am besten entspricht, zumal sie dem Umstand, daß das Alkali unverändert durch die Reaktion geht, Rechnung trägt. Claisen² konnte bei Einwirkung von Natriumalkylat auf verschiedene Benzoesäureester feste Verbindungen additioneller Natur erhalten. Danach hätte man sich z. B. die Umwandlung des Methyl in Propylbenzoat mit Propylalkohol und propylalkoholischem Kali so vorzustellen, daß sich zunächst Kaliumpropylat an den Methylester additionell anlagert und dann nach dem Massenwirkungsgesetze infolge des großen Überschusses an Propylalkohol nicht Kaliumpropylat, sondern Methylat abgespalten wird.

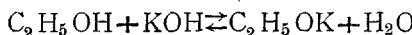


Das abgespaltene Methylat setzt sich wieder zu Propylat um.

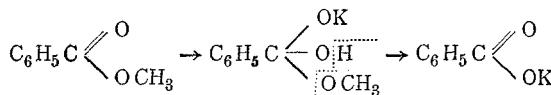
¹ Monatshefte für Chemie, 26, 790 (1905).

² Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 20, 649, Anmerkung.

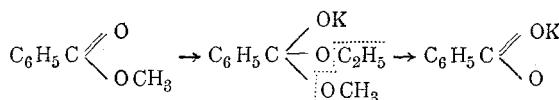
Bekanntlich entspricht einer alkoholischen Alkalilösung immer ein Gleichgewicht:¹



Bei leicht verseifbaren Estern wirkt das Kaliumhydroxyd verseifend; im Claisen'schen Sinne:



oder auch das Alkylat:



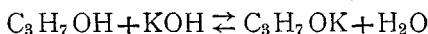
So gibt Benzoësäureäthylester mit Natriumäthylat benzoësaures Natrium und Diäthyläther.²

Aus der Erklärung der Esterumsetzungen nach Claisen folgert unmittelbar: 1. daß die Umsetzung reversibel sein muß; denn es ist lediglich das Massenwirkungsgesetz, also die Konzentration der beteiligten Stoffe maßgebend für die Einstellung des Gleichgewichtes; 2. daß die Umsetzung nicht eintreten kann, wenn die Gelegenheit zur Bildung der additionellen Zwischenprodukte fehlt, also ohne Alkali; 3. daß die Umsetzung nicht eintreten kann, wenn die Verbindung selbst nicht fähig ist, Alkylat zu addieren, z. B. Phenoläther; 4. daß die Geschwindigkeit der Umesterung direkt proportional sein muß der verwendeten Menge Alkali. Nimmt nämlich einmalige Alkylataddition und -abspaltung die Zeit τ in Anspruch, so gibt diese Zeit τ gleichzeitig die Dauer der vollständigen Umsetzung, wenn die berechnete Menge Alkali verwendet wurde; denn dann ist mit einmaliger Addition und Abspaltung der Alkylatmenge die Reaktion beendet. Wird aber nur $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ dieser Menge zugefügt, so muß diese Addition und Abspaltung 2-, 10- und 20 mal vor sich gehen, damit aller Ester umgesetzt ist, was wieder eine 2-, 10- und 20 mal so lange Zeit in Anspruch nimmt.

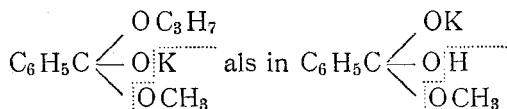
¹ Zeitschrift für physikalische Chemie, 49, 336 und 345.

² Geuther J., 1868, 513.

Die Größe τ wird von der leichteren oder schwereren Verseifbarkeit des Esters abhängen. 5. Endlich folgert aus der Claisen'schen Annahme, daß die Umlagerung zu weitaus größerem Betrage erfolgen muß als die gleichzeitig stattfindende Verseifung, gleichgültig ob diese selbst rasch oder langsam erfolgt. Denn das Gleichgewicht der Reaktion, z. B.:



ist infolge des großen Überschusses des als Lösungsmittel dienenden Propylalkohols sehr stark nach rechts verschoben, so daß fast kein KOH vorhanden ist und der Ester in viel höherem Maße Gelegenheit hat, in die Verbindung



überzugehen. Nur äußerst leicht verseifbare Ester, bei denen das Alkylat selbst stark verseifend wirkt, könnten vielleicht eine Ausnahme machen.

Alle diese aus der Claisen'schen Annahme erfließenden Folgerungen fanden ihre experimentelle Bestätigung. Alle Umsetzungen waren reversibel; ohne Katalysator trat keine Umsetzung ein; der Methyläther des Phenols, das Anisol, konnte mit Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung nicht in den Äthyläther, das Phenetol, übergeführt werden; die Umsetzungsgeschwindigkeit erwies sich als direkt proportioniert der Alkalimenge, und der umgelagerte stand zum gleichzeitig verseiften Anteil bei der Terephthal-, Benzoe- und Oxalsäure im annähernden Verhältnis: 100 : 0, 90 : 10 und 33 : 10.

Experimenteller Teil.

Im großen und ganzen war bei der Mehrzahl der Versuche das Verfahren ungefähr folgendes: Eine bekannte Menge Esters wurde in der zur Lösung nötigen — mindestens aber zehnfachen — Menge jenes absoluten Alkohols gelöst, dessen Alkyl eintreten sollte. Dann wurde eine bestimmte Menge Kalii in der absoluten Lösung des gleichen Alkohols oder eine

entsprechende Menge Natriumalkylat zugefügt und eine bestimmte Zeit bei Zimmertemperatur einwirken gelassen. Da sich bei den Versuchen mit den Estern der Terephthalsäure ergab, daß die Umwandlung mit der berechneten Menge Alkali in 2, mit $\frac{1}{10}$ der berechneten Menge in 30 Minuten nicht vollendet ist, wurde die Einwirkungszeit im ersten Falle mit 30 Minuten, im zweiten mit 15 Stunden festgesetzt, eine Zeit, die sich bei allen Versuchen als hinlänglich groß zur quantitativen Umlagerung erwies und deshalb auch bei den Versuchen mit den anderen Säuren beibehalten wurde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das noch vorhandene Alkali teils mit $\frac{1}{5}$ normaler Salzsäure der Menge nach bestimmt, teils durch überschüssige Säure gebunden; nach dem Zufügen von Wasser wurde der neu entstandene Ester, je nachdem er fest oder flüssig war, durch Filtration oder Ausäthern gewonnen.

Terephthalsäure: Austausch von Methyl gegen Äthyl.

Die erste Versuchsreihe umfaßt vier Versuche; sie zeigen:
a) die Umwandlung des Terephthalsäuredimethylesters in Diäthylester durch 10 Minuten lange Einwirkung absolut alkoholischen Kalis bei 40° ; hierbei tritt partielle Verseifung zu Äthyläthersäure ein; b) dieselbe Umwandlung ceteris paribus bei Zimmertemperatur; c) dieselbe Umwandlung ceteris paribus bei 30 Minuten Einwirkungszeit und d) dieselbe Umwandlung mit dem zehnten Teil der berechneten Alkalimenge 1. bei 30 Minuten, 2. bei 15 Stunden Einwirkungszeit.

Versuch a) wurde bei 40° vorgenommen. 16·23 g Terephthalsäuredimethylester vom Schmelzpunkt 140° wurden in möglichst wenig absolutem Äthylalkohol gelöst; es waren hierzu etwa $1\frac{1}{2}$ l nötig. Sodann wurde die zur Verseifung einer Methylgruppe nötige Menge absolut alkoholischen Kalis zugefügt, 10 Minuten geschüttelt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und vom ausgeschiedenen K_2SO_4 abgesaugt; sodann wurde Wasser zugesetzt, bis vom ausfallenden Niederschlag abfiltrierte Proben auf weiteren Wasserzusatz klar blieben. Bei längerem Stehen, besser unter Eiskühlung, ballte sich der Niederschlag zu Flocken, die abfiltriert und über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet wurden; die trockene Substanz wog

15·5 g, begann bei 40° zu schmelzen und ward völlig flüssig bei 120°.

Die durch den Schmelzpunkt als Gemenge charakterisierte Substanz wurde, da die Beimengung von in Na_2CO_3 löslichen Äthersäuren vermutet wurde, mit Na_2CO_3 -Lösung angerührt und das Ungelöste abfiltriert. Das Filtrat schied beim Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4 einen weißen Niederschlag ab, der gleichfalls abfiltriert, getrocknet und gewogen wurde. Ich erhielt auf diese Weise 10 g in Na_2CO_3 -Lösung unlöslicher und 4·8 g in Na_2CO_3 -Lösung löslicher Substanz; erstere erwies sich als Terephthalsäurediäthylester, letztere als Terephthalsäuremonoäthylester.

Zur Schmelzpunktbestimmung wurde die in Na_2CO_3 unlösliche Substanz aus Ligroin und Alkohol umkrystallisiert. In beiden ist sie sehr leicht löslich und wurde aus ersterem durch Stehen in der Kältemischung in Nadeln, aus der sirupösen alkoholischen Lösung durch längeres Stehen in dicken Prismen erhalten. In beiden Fällen war der Schmelzpunkt 44°; in der Literatur ist als Schmelzpunkt des Diäthylesters angegeben 43·2°.

I. 0·2026 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·4836 g CO_2 und 0·110₅ g H_2O .

II. 0·1663 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·3949 g CO_2 und 0·092₀ g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\underbrace{\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4}_{}$
	I	II	
C	65·1	64·8	64·82
H	6·11	6·26	6·35

Schließlich wurde etwas Substanz mit wässriger Kalilauge am Rückflußkühler verseift. Die Lauge zeigte starke Jodoformreaktion.

Die in Na_2CO_3 löslichen 4·8 g wurden aus Benzol umkrystallisiert, aus dem die in der Hitze gelöste Substanz beim Erkalten in glänzenden Blättchen ausscheidet. Sie zeigte den Schmelzpunkt: 171°. In der Literatur konnte ich Angaben über den Monoäthyläther der Terephthalsäure nicht finden.

- I. 0·1491 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·3406 g CO₂ und 0·068₁ g H₂O.
 II. 0·1478 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·335₂ g CO₂ und 0·067₃ g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₀ H ₁₀ O ₄
C	62·30	61·85	61·83
H	5·11	5·10	5·19

Da die Verbindung isomer ist mit Terephthalsäuredimethylester, zum Unterschiede von diesem aber eine Säure ist, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung durch Titration vorgenommen:

0·5025 g Substanz verbrauchten 12·88 cm³ n/5 Ba(OH)₂-Lösung. Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht mit: 195·07; berechnet ist: 194·08.

Im ganzen erhielt ich also bei Versuch *a)* 54% der dem Ausgangsmaterial zugrunde liegenden Säure als Diäthyl- und 30% als Monoäthylester. Dieser Versuch ist der einzige von allen bei der Terephthalsäure vorgenommenen, bei welchem, wahrscheinlich infolge der hohen Temperatur, überhaupt Verseifung eintrat. Daß Äthyläthersäure und nicht Methyläthersäure entstand, ist ein Beweis, daß die Umwandlung des Dimethyls in den Diäthylester rascher erfolgt als die Verseifung. Zumindest ist dies wahrscheinlicher, als daß etwa primär gebildete Methyläthersäure erst sekundär in Äthyläthersäure umgesetzt worden wäre.

Versuch *b)* wurde in genau derselben Weise wie Versuch *a)*, nur bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Auch die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte unterschied sich nur dadurch von der beim früheren, daß kein in Na₂CO₃ löslicher Anteil vorhanden war. 11·3 g Dimethylester gaben 10·4 g Diäthylester vom Schmelzpunkt 43·5, entsprechend 81% umgesetzter Säure.

Bei Versuch *c)* wurde unter sonst gleichen Umständen das Alkali 30 Minuten einwirken gelassen und dann das nach Ablauf dieser Zeit noch vorhandene Alkali mit 1/5 normalem HCl und Phenolphthalein als Indikator titrimetrisch bestimmt. Ich brauchte für Neutralisation fast genau dieselbe Menge Säure, die ich zur Neutralisation des ursprünglich zugefügten Alkalis gebraucht hätte; es war also vom zugefügten Alkali nichts verbraucht, mithin keine Verseifung eingetreten. Im übrigen

ergab der Versuch, daß 88·3% der zugrunde liegenden Säure in den Diäthylester umgesetzt wurden.

Bei Versuch d) wurde nur ein Zehntel der berechneten Menge absolut alkoholischen Kalis auf den Dimethylester einwirken gelassen, und zwar je 30 Minuten und je 15 Stunden. Zu diesem Versuche wurden 3·5 g Dimethylester verwendet. Es ergab sich, daß die Umwandlung nach 30 Minuten noch unvollständig ist. Ich konnte jedoch nicht feststellen, inwieweit Dimethylester unverändert sei. Denn die 3 g Reaktionsprodukt zeigten ein Verhalten, das zwar die Hauptmenge als aus Diäthylester bestehend vermuten ließ, anderseits aber eine quantitative Trennung ausschloß; die Substanz enthielt keine in Na_2CO_3 löslichen Bestandteile, zeigte den stark erniedrigten Schmelzpunkt des Diäthylesters, so daß sie auf der Tonplatte nicht verrieben werden konnte, da sie unter Druck sofort schmolz und erstarrte als Öl — gleichviel ob durch Schmelzen der Substanz unter Wasser und Filtration oder durch Eindampfen der alkoholischen Lösung gewonnen — nicht plötzlich zu den dicken Prismen wie der geschmolzene Diäthylester, sondern schied erst Nadeln ab, die auf der erst sehr allmählich festwerdenden Masse schwammen.

Trotz der außerordentlich großen Differenz in der Löslichkeit des Dimethyl- und Diäthylesters in Alkohol gelang die Trennung nicht. Ich konnte zwar durch Lösen in sehr wenig Alkohol und nochmalige Umkristallisation des Ungelösten etwas Dimethylester vom Schmelzpunkt 140° erhalten; der Diäthylester aber blieb immer noch soweit durch Dimethylester verunreinigt, daß ein reiner Schmelzpunkt nicht gewonnen werden konnte. Jedenfalls steht fest, daß nach 30 Minuten langer Einwirkung von einem Zehntel der berechneten Menge absolut alkoholischen Kalis noch unveränderter Dimethylester vorhanden ist.

Bei 15 Stunden langer Einwirkung von einem Zehntel der berechneten Menge absolut alkoholischen Kalis auf die absolut alkoholische Lösung von 3·5 g Dimethylester war gleichfalls kein in Na_2CO_3 lösliches Produkt vorhanden; ich erhielt 3·68 g Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 43°, das sich als reiner Diäthylester erwies; unter diesen Bedingungen wurden also

92% der dem Ausgangsmaterial zugrunde liegenden Säure in das Äthylprodukt verwandelt; es vermag also auch eine unzureichende Menge Alkali eine quantitative Umsetzung herbeizuführen.

Terephthalsäure: Reversibler Austausch von Äthyl gegen Methyl.

Die folgende Versuchsreihe zeigt die völlige Reversibilität der in der eben beschriebenen Versuchsreihe beobachteten Erscheinungen. Die reversible Umlagerung des Diäthylesters in Dimethylester ist nach Versuch *a)* unvollständig bei 2 Minuten langer Einwirkung der berechneten Menge methylalkoholischen Kalis auf die absolut methylalkoholische Lösung des Diäthylesters, vollständig bei 30 Minuten langer Einwirkung, nach Versuch *b)* gleichfalls vollständig bei 30 Minuten langer Einwirkung von Natriummethylat und nach Versuch *c)* auch vollständig bei 15 stündiger Einwirkung von nur einem Zehntel der berechneten Menge methylalkoholischen Kalis.

Bei Versuch *a)* wurden 3·5 g und 4 g Terephthalsäurediäthylester je 2 und je 30 Minuten der Einwirkung der berechneten Menge methylalkoholischen Kalis ausgesetzt. Die reversible Umlagerung ist nach 2 Minuten unvollständig; denn es resultierten 3 g eines Gemisches von Dimethyl- und Diäthylester von den bei Versuch *d)* der ersten Versuchsreihe angeführten Eigenschaften; wie dort konnte ich auch hier zwar keinen schmelzpunktreinen Diäthyl-, wohl aber etwas Dimethylester vom Schmelzpunkt 140° erhalten.

Bei 30 Minuten Einwirkungszeit war die reversible Umlagerung vollständig; nach zirka 5 Minuten trat Dimethylesterabscheidung ein. Die Aufarbeitung war hier etwas anders, indem vom ausgeschiedenen Niederschlag rasch unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und erst das Filtrat angesäuert und mit Wasser versetzt wurde; es schieden hierdurch die noch gelöst gebliebenen Estermengen ab. Die direkt ausgeschiedene Estermenge betrug 2·228 g, die mit Wasser gefällte 1·076 g, beide vom scharfen Schmelzpunkt 140°; somit wurden 95% der dem Diäthylester zugrunde liegenden Säure in Dimethylester übergeführt.

Bei dem in genau der gleichen Weise mit 0·4885 g Diäthylester vorgenommenen Versuch *b)* wurde zum Unterschiede von *a)* mit Natriummethylat gearbeitet. Einwirkungszeit und sonstige Bearbeitung war genau die gleiche. Wieder schied nach zirka 5 Minuten Dimethylester ab. Erhalten wurden im ganzen 0·362 g, entsprechend 87% der zugrunde liegenden Säure. Zu erwähnen ist, daß der mit Wasser ausgefällte Teil des Dimethylesters diesmal nur den Schmelzpunkt 134° zeigte; er enthielt Spuren einer in Na_2CO_3 löslichen Substanz, wahrscheinlich Methyläthersäure; durch Umkristallisation erzielte ich den reinen Schmelzpunkt 140°.

Versuch *c)* bewies, daß auch ein Zehntel der berechneten Menge absolut methylalkoholischen Kalis eine quantitative Umlagerung in reversiblem Sinne bewirke. Nur trat jetzt feste Abscheidung erst nach zirka $\frac{3}{4}$ Stunden ein. Erhalten wurden aus 0·5 g Diäthylester 0·4107 g Dimethylester, also 94%. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen zeigen also, daß unzureichende Alkalimengen in jedem Sinne quantitativen Austausch der Methyl- und Äthylgruppe in den Terephthalsäureestern bewirken können und daß die zum quantitativen Austausch benötigte Zeit in direkter Beziehung zur verwendeten Alkalimenge steht. Die Ausbeuten mit einem Zehntel der berechneten Menge sind durchwegs besser, wahrscheinlich, weil nachträglich auch nicht in Spuren Verseifung eintritt.

Terephthalsäure: Wechselseitiger Austausch von Methyl, Äthyl und Propyl.

Diese Resultate lassen vermuten, daß auch andere Alkylgruppen in analoger Weise eingeführt werden können. Die nun folgende dritte Versuchsreihe zeigt nun die Austauschfähigkeit von Methyl und Äthyl gegen Propyl und umgekehrt unter analogen Bedingungen. Beim Versuch *a)* wurde auf die absolut propylalkoholische Lösung von 1 g Dimethylester (1 : 100) die berechnete Menge propylalkoholischen Kalis durch 30 Minuten einwirken gelassen; nach Ablauf dieser Zeit wurde mit $\frac{1}{5}$ HCl-Lösung zurücktitriert und konstatiiert, daß kein Alkaliverbrauch, mithin keine Verseifung vor sich gegangen war. Auf Zusatz von viel Wasser trat eine ölige Abscheidung in Form

einer grauen Trübung ein; als filtrierte Proben keine Verstärkung dieser Ausscheidung durch Wasserzusatz mehr ergaben, wurde auf Eis gestellt; während nämlich der Dimethylester durch Wasser aus alkoholischer Lösung in weißen Flocken gefällt wird, scheidet der Diäthylester als Trübung ab, die sich aber beim Stehen zu Flocken ballt, mitunter auch in Krystallen anschießt; bei den Ölträpfchen des Dipropylesters geschieht dies jedoch nur bei Eiskühlung. Binnen einer Stunde klärt sich die Lösung völlig, indem sich am Boden des Gefäßes gleichzeitig harte Klümpchen ausscheiden. Der Niederschlag wog abfiltriert und im Vakuum getrocknet $1 \cdot 035$ g, zeigte den Schmelzpunkt $28 \cdot 5^\circ$ und keine in Na_2CO_3 löslichen Bestandteile. Er wurde aus Ligroin mit Zuhilfenahme einer Kältemischung umkristallisiert, wobei zwei Fraktionen erhalten und schließlich zur Trockene gedampft wurde; der Rückstand kristallisierte in seidenschimmernden Blättchen. Die zwei Fraktionen und der Rückstand zeigten in fortlaufender Reihe die Schmelzpunkte: $28 \cdot 5$, $29 \cdot 5$ und $29 \cdot 5$, die Substanz ist also einheitlich. In der Literatur ist als Schmelzpunkt des Terephthal-säuredipropylesters angegeben: 31° .

$0 \cdot 1475$ g vakuumtrockener Substanz gaben: $0 \cdot 362$ g CO_2 und $0 \cdot 092_1$ g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$
C	66.93	67.16
H	6.99	7.25

Die Substanz ist also Dipropylester. Es wurden 85% der zugrunde liegenden Säure umgesetzt.

Auch die unzureichende Menge propylalkoholischen Kalis bewirkt quantitative Umlagerung, wie Versuch b) zeigt, bei dem 2 g Diäthylester der Einwirkung von einem Zehntel der berechneten Menge propylalkoholischen Kalis durch 15 Stunden ausgesetzt wurden; das Äthylprodukt ging völlig in das Propylprodukt über. Erhalten wurden $2 \cdot 05$ g Dipropylester vom Schmelzpunkt $29 \cdot 5$, entsprechend $92 \cdot 1\%$ umgelaugerter Stammsubstanz.

Versuch c) zeigt den reversiblen Austausch von Propyl gegen Methyl, sowie daß diese Umwandlung quantitativ ver-

läuft, gleichgültig ob $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ der berechneten Natrium-methylatmenge angewendet wurde. In allen drei Fällen wurden je $0\cdot5\text{ g}$ Dipropylester in zirka 10 cm^3 absoluten Methylalkohols gelöst, also in der zirka 20 fachen Menge. Ich erhielt aus je $0\cdot5\text{ g}$ Ausgangsmaterial bei Anwendung von $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{20}$ des berechneten Natriummethylats durch 15 Stunden in fortlaufender Reihe $0\cdot3688\text{ g}$, $0\cdot3658\text{ g}$ und $0\cdot377\text{ g}$ Dimethylester, entsprechend 95, 94 und 97% der zugrunde liegenden Säure.

Benzoesäure: Austausch von Methyl gegen Propyl.

Der glatte Austausch der Alkyle bei den Terephthalsäure-estern ließ eine Beschränkung gerade auf diese Säure als höchst unwahrscheinlich erscheinen und allgemeine Gültigkeit erwarten. Tatsächlich geht Benzoesäuremethyleneester, analog behandelt, vollständig in Benzoesäurepropylester über. $23\cdot7_3\text{ g}$ Methylbenzoat vom Siedepunkt 198° wurden in etwa 250 cm^3 absolutem Propyl-alkohol gelöst und ein Zehntel der berechneten Menge propylalkoholischen Kalis zugefügt. Nach 40 Stunden — eigentlich war beabsichtigt 15 Stunden einwirken zu lassen — waren feine Krystallblättchen von benzoesaurem Kalium ausgeschieden; die Titration mit $\frac{1}{5}$ normalem HCl ergab, daß nur mehr geringe Mengen Alkali vorhanden waren. Auf Zusatz von Wasser schied ein wasserhelles Öl ab; es wurde ausgeäthert, vom Äther abdestilliert und schließlich über freier Flamme fraktioniert destilliert. Es gingen große Mengen Propylalkohols (Siedepunkt 96°), zum Schluße bei 100° über; dann schnellte das Thermometer plötzlich auf 225° und stieg im Laufe der weiteren Destillation langsam bis 230° ; es destillierten zwischen 225 bis 230° $22\cdot73\text{ g}$ Öl; aus dem Vorlauf wurden durch nochmalige Fraktionierung $1\cdot02\text{ g}$ vom Siedepunkt 226 bis 230° erhalten. Bei der folgenden Reindestillation erhielt ich 22 g Substanz, aufgefangen zwischen 227 und 230° .

Der Siedepunkt des Propylesters ist in der Literatur mit 228° angegeben.

$0\cdot1651\text{ g}$ vom Siedepunkt 229° gaben: $0\cdot441_1\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1055\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Teilen:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$</u>
C	72·87	73·13
H	7·15	7·31

Berücksichtigt man, daß 10% des Ausgangsmaterials zu Kaliumbenzoat verseift wurden und daher für die Umlagerung nicht mehr in Betracht kamen, so erhielt ich aus 21·36 g Methylbenzoat vom Siedepunkt 198° 22 g reines Propylbenzoat vom Siedepunkt 228°, entsprechend 85% der dem Ausgangsmaterial zugrunde liegenden Säure. Unverändertes Ausgangsmaterial war nicht nachzuweisen.

Oxalsäure: Austausch von Äthyl gegen Methyl.

Schließlich wurde noch ein Fettsäureester in analoger Weise behandelt; um möglichst rasch zum Ziel zu gelangen, wurde Oxalsäure gewählt, da ihr Dimethylester fest und daher seine Anwesenheit sehr leicht nachzuweisen sein mußte. Freilich waren speziell hier störende Nebenwirkungen des Methylats durch CO-Abspaltung zu erwarten;¹ doch handelte es sich in diesem Falle nur mehr ob, nicht in welchem Maße, der Diäthyl-in-Dimethylester übergeführt werden könne. 29·7 g reines Diäthyloxalat vom Siedepunkte 185° wurden in 250 g absoluten Methylalkohols gelöst, etwas Phenolphthalein zugegeben, ein Zehntel der berechneten Menge Natriummethylatlösung zufüßen gelassen; die beim Zufüßen entstehende Rotfärbung verschwand augenblicklich; das zugefügte Alkali wirkte also momentan verseifend, der wirkende Katalysator war also nur Augenblicke zugegen. Nach 15 Stunden wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert, mit Na_2SO_4 getrocknet und vom Äther abdestilliert; der Rückstand erstarrte zu einer halbweichen Masse. Bei der Destillation über freier Flamme gingen nach einigen Tropfen Vorlauf 10 g im Rohr erstarrender Substanz, zwischen 160 und 172° über. Die festen Anteile des Destillats wurden durch Absaugen vom anhaftenden Öl befreit, das Öl wurde zum zweiten-

¹ Beilstein, I, p. 647.

mal destilliert und ging zwischen 168 bis 174° über; unter Wasserkühlung zeigte das Destillat abermals Krystallisation. Der gleiche Vorgang wiederholte sich noch mehrmals, bis schließlich 2 g eines bei 171° siedenden Öls gewonnen wurden, die unter Wasserkühlung nichts mehr ausschieden und offenbar ein Gemenge von Methyl- und Äthylester darstellten. Sämtliche bei diesem Verfahren gewonnenen festen Fraktionen wurden gesondert auf ihren Schmelzpunkt untersucht; er war bei allen 55°. Vereinigt wogen sie 7·2 g. Nach den Literaturangaben schmilzt Dimethyloxalat bei 55 und siedet bei 163°. Die vorliegenden 7·2 g Substanz zeigten also den vorgeschriebenen Schmelzpunkt und gingen, geschmolzen und destilliert, genau bei 163° über. Demgemäß erhielt ich trotz des raschen Verbrauchs des zugefügten Alkalis als Dimethylester 33% der dem Ausgangsmaterial weniger 10% des verseiften Anteils zugrunde liegenden Oxalsäure.

Ein Versuch, den Austausch der Alkyle in den Phenoläthern durchzuführen, verlief vollständig negativ. Es wurde Anisol in absolutem Äthylalkohol gelöst und ein Zehntel der berechneten Menge Kaliumäthylats zugefügt. Ob nun in der Kälte, oder — um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern — am Wasserbad gearbeitet wurde, das Anisol wurde unverändert zurückgewonnen. Selbstverständlich war auch keine Verseifung eingetreten.