Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

V. Abhandlung:

Über die Constitution einiger Estersäuren

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1902.)

Vor kurzem¹ habe ich gezeigt, wie die Affinitätsconstanten von Estersäuren auf Grund der Constitutionsformel geschätzt werden können. Umgekehrt lässt auch die gemessene Affinitätsconstante einen Schluss auf die unbekannte Constitution der Estersäuren zu. Derartige Schlüsse habe ich bisher nur bei aromatischen Estersäuren und nur in Fällen gezogen, wo beide isomeren Estersäuren bekannt waren. Im folgenden soll an einigen Beispielen untersucht werden, ob solche Schlüsse auch möglich sind, wenn nur eine Estersäure bekannt ist, oder wenn es sich nicht um eine Säure der aromatischen Reihe handelt. Zugleich bietet sich Veranlassung, die von mir aufgestellten Regeln für die Veresterung von Polycarbonsäuren mit der Erfahrung zu vergleichen.

I. 4-Oxyphtalsäure.

Bei der Untersuchung der Veresterung dieser Säure, welche ich mit R. Piesen ausgeführt habe, wurde nur eine

¹ In der Abhandlung: »Über den Einfluss der Constitution auf die Affinitätsconstanten organischer Säuren«, Monatshefte für Chemie, 23 (1902).

Methylestersäure erhalten. Ihre Constitution ergibt sich unzweideutig aus der Affinitätsconstante, welche ich zu 0·0205 gefunden habe.

Entsprechend der von mir gewählten Nomenclatur¹ sind die beiden möglichen Estersäuren in folgender Weise zu benennen:

α -Estersäure.

β -Estersäure.

Berechnet man mit Hilfe der in der eingangs erwähnten Abhandlung gegebenen Factoren die Affinitätsconstanten der beiden Estersäuren aus der Constante der Benzoesäure, so erhält man für die α -Estersäure 0·032, für die β -Estersäure 0·096. Der gefundene Wert für die einzige bekannte Estersäure (0·0205) stimmt annähernd, wenn auch keineswegs befriedigend mit dem für die α -Estersäure berechneten Wert, dagegen gar nicht mit dem für die β -Estersäure berechneten.

Nun liegt aber kein Grund vor, zu bezweifeln, dass die berechneten Werte der Constanten der beiden Estersäuren der Größenordnung nach richtig sind. Denn starke Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten der Affinitätsconstanten aromatischer Säuren treten fast ausnahmslos nur bei den Stellungen 1:2:6 und 1:2:3 auf. Dazu kommt, dass bei der freien 4-Oxyphthalsäure der gefundene Wert mit dem berechneten ausgezeichnet stimmt. Es kann daher kaum zu Bedenken Anlass geben, dass bei der *m*-Hemipinsäure Beobachtung und Rechnung nicht übereinstimmen. Auch ist bei der *m*-Hemipinsäure der gefundene Wert doppelt so groß als der berechnete. Bei der Annahme, dass die bekannte 4-Oxyphthalmethylestersäure die β -Estersäure sei, wäre dagegen die gefundene Constante sehr viel kleiner (ungefähr ein Fünftel) als die berechnete; es könnte also keinesfalls eine Analogie zwischen dieser Estersäure und der *m*-Hemipinsäure bestehen.

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 141 (1895).

Somit kann mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die bekannte 4-Oxyphthalestersäure vom Schmelzpunkte 166° als α -Estersäure ($\text{COOH}:\text{COOCH}_3:\text{OH} = 1:2:4$) zu betrachten ist.

II. 4-Nitrophthalsäure.

Von der 4-Nitrophthalsäure können sich folgende zwei Estersäuren ableiten:

Estersäure 1 : 2 : 5

Estersäure 1 : 2 : 4

Für die Estersäure 1:2:5 berechnet sich die Affinitätsconstante 0·38, für die Estersäure 1:2:4 0·44. Der Wert für die Estersäure 1:2:4 kommt etwas größer heraus, entsprechend dem Umstande, dass in den Nitrobenzoesäuren die Nitrogruppe von der *p*-Stellung aus stärker negativierend wirkt als von der *m*-Stellung aus;¹ das gleiche zeigt sich übrigens bei den Nitro-*o*-Chlorbenzoesäuren.² Bei der Kleinheit des vorliegenden Beobachtungsmaterials kann es jedoch nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, dass der Einfluss der Nitrogruppe in *m*- und *p*-Stellung bisweilen die umgekehrte Reihenfolge ergibt. Ich unterlasse es daher, die Estersäure 1:2:5 als α -Estersäure, die Estersäure 1:2:4 als β -Estersäure zu bezeichnen.

Die Untersuchung der Veresterung der 4-Nitrophthalsäure³ hat nur zu einer Estersäure vom Schmelzpunkte 128 bis 129° geführt, deren Constante ich zu 0·46 angenommen habe; die Messungen gaben 0·48 bis 0·42.⁴ Die Zahl stimmt besser mit der für die Estersäure 1:2:4 berechneten (0·44); hienach wäre die Stellung der Substituenten dieselbe wie in der bekannten 4-Oxyphthalestersäure. Doch ist die gefundene Zahl

¹ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 259 (1889).

² Bethmann, Zeitschr. für physik. Chemie, 5, 392 (1890).

³ Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 801 (1900).

⁴ Monatshefte für Chemie, 23 (1902).

auch mit der für die 1:2:5-Estersäure berechneten (0·38) verträglich, da derartige Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Zahlen sehr häufig sind.

Somit gestattet die Leitfähigkeit keinen Schluss auf die Constitution der 4-Nitrophthalestersäure.

III. Kampfersäure.

Brühl¹ war der erste, der Constitutionsformeln für die Kampferestersäuren aufstellte. Damals hatte die V. Meyer-Ballo-sche Formel der Kampfersäure die größte Wahrscheinlichkeit. Nachdem sich inzwischen die Ansichten über die Constitution der Kampfersäure geändert haben, mussten auch die Ester-säuren neu formuliert werden.² Unter Zugrundelegung der Kampfersäureformel von Bredt haben dieser selbst und bald darauf auch Anschütz³ folgende Constitutionsformeln ge-gaben, in denen *A* ein Alkyl bedeutet:

ortho-(α)-Estersäuren.

allo-(β)-Estersäuren.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass diese Formeln sowohl den Affinitätsconstanten der Estersäuren, als auch den von mir gegebenen Regeln für die Veresterung der Dicarbonsäuren gut entsprechen.

Die Formeln sind zunächst mit den Affinitätsconstanten der Methylestersäuren (*ortho*-Estersäure 0·000795, *allo*-Ester-säure 0·00108⁴) wohl vereinbar. Die Erörterung dieses Punktes lässt sich allerdings nicht hypothesenfrei durchführen, da über die Affinitätsconstanten von Pentamethylen-carbonsäuren wenig

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 25, 1813 (1892).

² Hinsichtlich der neueren Literatur über die Constitution der Kampfer-säure siehe I. Ergänzungsband zu Beilstein's Handbuch, S. 340.

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 30, 2654 (1897).

⁴ Walker, J. chem. Soc., 61, 1088 (1892).

bekannt ist. Ich mache die Annahme, dass der Einfluss der Alkyle als Substituenten in Pentamethylencarbonsäuren durch dieselben Factoren ausgedrückt wird wie in gesättigten Fettsäuren. Zur Begründung dieser Annahme lässt sich anführen, dass die Abkömmlinge vollkommen hydrierter Kohlenstoffringe in ihrem chemischen Verhalten den Abkömmlingen gesättigter Kohlenwasserstoffe mit offenen Ketten sehr nahe stehen, während sie sich von aromatischen Körpern auffällig unterscheiden.

Man kann ferner annehmen, dass die von mir¹ gegebenen Factoren für den Einfluss von Alkylen in Fettsäuren bei der Kampfersäure anwendbar sind. Denn die Kampfersäure gehört nicht in jene Gruppe von Dicarbonsäuren (substituierte Malon- und Bernsteinsäuren), bei denen diese Factoren sich als nicht anwendbar erwiesen haben, sondern ist eine substituierte Glutar- oder Adipinsäure.

Unter diesen Voraussetzungen und wenn man ferner die Affinitätsconstante der Pentamethylencarbonsäure mit K , den Factor der Gruppe COOCH_3 in γ -Stellung mit f bezeichnet, ist die Affinitätsconstante der Kampfer-*o*-methylestersäure auszudrücken durch $K_\alpha = 0.62 \times 1.12^2 fK$. Denn diese Estersäure ist eine Pentamethylencarbonsäure, in der ein Methyl in α -Stellung (und zwar in eine CH-Gruppe), zwei Methylene in β -Stellung und COOCH_3 in γ -Stellung eingetreten ist. Die *allo*-Estersäure dagegen hat als Substituenten zwei Methylene in β -Stellung, ein Methyl und COOCH_3 in γ -Stellung. Dabei ist ihre Affinitätsconstante $K_\beta = 1.12^2 fK$. Hieraus berechnet sich das Verhältniss der beiden Affinitätsconstanten zu $\frac{K_\alpha}{K_\beta} = 0.62$. Gefunden wurde $\frac{K_\alpha}{K_\beta} = \frac{0.000795}{0.00108} = 0.74$, also eine gute Übereinstimmung.

Der wesentliche Inhalt dieser Betrachtung ist der, dass die Carboxyle der Kampfersäure mit di- und trialkylierten Essigsäuren in eine Linie gestellt werden. Die trialkylierten Essigsäuren haben viel kleinere Affinitätsconstanten als die dialkylierten (Trimethylelessigsäure 0.000978, Äthyl dimethylelessigsäure

¹ Monatshefte für Chemie, 23 (1902).

0·000957; dagegen *i*-Buttersäure 0·00144, Diäthyllessigsäure 0·00203, Methyläthyllessigsäure 0·00168). Ein ähnlicher Einfluss der Alkyle wird bei der Kampfersäure angenommen. Diese Annahme hat für die Estersäuren der Kampfersäure umsomehr Berechtigung, da die Anomalien der dialkylierten Malonsäuren auf die freien Säuren beschränkt sind, während ihre Estersäuren sich viel mehr den Fettsäuren annähern.

Mit den oben aufgestellten Formeln der Kampferestersäuren stehen aber auch ihre Bildungsweisen und Umsetzungen in Einklang.

Wie ich gezeigt habe,¹ wird bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride von unsymmetrischen Dicarbonsäuren vorwiegend das elektrolytisch dissociierbare (stärkere) Carboxyl verestert; das schwächere Carboxyl bleibt also frei. Daher hat die als Hauptproduct gebildete Estersäure eine kleinere Affinitätsconstante als die isomere, in untergeordneter Menge entstehende oder gar nicht nachweisbare Estersäure. Dass die Kampfersäure bei dieser Reaction *o*-Estersäure gibt, entspricht dieser Regel.

Ferner habe ich gezeigt,² dass die Esterificierung unsymmetrischer Dicarbonsäuren mit Alkoholen bei Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht durch die Stärke der Carboxyle bestimmt wird, sondern durch die sogenannten »sterischen Hinderungen« entsprechend der V. Meyer'schen Regel. Jenes Carboxyl wird überwiegend verestert, bei dem die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind. Ist nun das stärkere Carboxyl auch durch sterische Hinderungen stärker beeinflusst, so ist jenes Carboxyl, welches bei der Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride leichter esterifiziert wird, der Veresterung durch Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff auf die freie Säure schwerer zugänglich. Die beiden Reactionen liefern also isomere Estersäuren, wie an der Hemipinsäure³ und 3-Nitrophtalsäure⁴ gezeigt worden ist.

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 144 (1895); 18, 418, 631 (1897).

² Monatshefte für Chemie, 16, 135, 143 (1895); 18, 632 (1897).

³ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 131 (1895).

⁴ Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 808 (1900).

Die Kampfersäure hingegen liefert bei diesen beiden Reactionen identische (*o*)-Estersäuren.¹ Daher muss in ihr das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige sein, welches den sterischen Hinderungen weniger unterworfen ist. Die Bredt'sche Formel entspricht dieser Bedingung. Das stärkere Carboxyl ist jenes, welches in der *o*-Estersäure verestert ist. Dieses Carboxyl unterliegt den sterischen Hinderungen weniger als das andere. Denn es ist ein secundäres (an eine CH-Gruppe gebundenes) Carboxyl, während das andere ein tertiäres ist. Nach den bekannten, von Menschutkin aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten über die Veresterung von Fettsäuren wird das secundäre Carboxyl bei der Einwirkung von Alkoholen auf die freien Säuren leichter verestert, ist also sterischen Hinderungen weniger unterworfen. In der That war gerade dieser Gesichtspunkt für die Formulierung der Kampferestersäuren durch Bredt und Anschütz maßgebend.

Endlich scheint auch die Elektrolyse der Natriumsalze der Äthylestersäuren der Kampfersäure² mit den aufgestellten Formeln in Einklang zu stehen. Bei der Elektrolyse der *o*-Estersäure muss nach dieser Formel das tertiäre Carboxyl abgespalten werden, das secundäre erhalten bleiben. Hierbei entsteht die *i*-Lauronolsäure, der in der That eine dementsprechende Formel zugeschrieben wird.³ Bei der *allo*-Estersäure muss umgekehrt durch die Elektrolyse das tertiäre Carboxyl abgespalten werden; hierbei entsteht unter anderem die Kamphonsäure, die ebenfalls der Erwartung gemäß formuliert worden ist.⁴

Somit stehen die von Bredt und Anschütz gegebenen Formeln der Kampferestersäuren mit den Thatsachen und mit den von mir aufgestellten Regeln für die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren gut in Einklang.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich auch auf Grund der Kampfersäureformeln von Bouveault, von Perkin und

¹ Brühl, Ber. der Deutschen chem. Ges., 24, 3409 (1891); 26, 286 (1893).

² Walker, Ber. der Deutschen chem. Ges., 26, Rf. 539 (1893); Walker und Henderson, ebendort, 29, Rf. 646 (1896).

³ Siehe I. Ergänzungsband zu Beilstein's Handbuch, S. 211.

⁴ Ebendort S. 259.

von Schryver anstellen. Diese Formeln enthalten ebenfalls ein secundäres und ein tertiäres Carboxyl. Das tertiäre Carboxyl ist nach Menschutkin das bei der Einwirkung von Alkoholen auf die freie Säure schwerer veresterbare und zugleich nach Analogie mit den alkylierten Essigsäuren das schwächere, also bei Einwirkung von Alkoholen auf das Anhydrid schwerer veresterbare. In den *o*-Estersäuren ist daher das secundäre Carboxyl als verestert anzunehmen. Das Verhältnis $\frac{K_a}{K_b}$ würde sich bei den genannten drei Formeln der Reihe nach zu 0·69, 0·78 und 0·62 berechnen. Alle drei Werte stimmen mit dem gefundenen (0·74) gut überein.

Die Formel von Tiemann schließt sich den Verhältnissen bei den Estersäuren insoferne weniger gut an, als sie zwei secundäre Carboxyle enthält, die sich sowohl hinsichtlich ihrer Stärke, als auch bezüglich der sterischen Hinderungen nur wenig unterscheiden sollten.

Die Formel von Wagner enthält ein primäres und ein secundäres Carboxyl. Hinsichtlich der sterischen Hinderungen unterscheiden sich die beiden Carboxyle bedeutend; wie sich ihre Stärken verhalten, lässt sich nicht angeben, da die Affinitätsconstanten mono- und disubstituierter Essigsäuren schwankend und von gleicher Größenordnung sind.

IV. Tricarballoylsäure.

Die Veresterung dieser Säure ist von Bone und Sprankling¹ untersucht worden. Sie haben die beiden möglichen Monomethylestersäuren dargestellt. Die eine entsteht durch directe Veresterung der Säure; ihr wird entsprechend den Menschutkin'schen Regeln die Formel $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3) - \text{CH}(\text{COOH}) - \text{CH}_2(\text{COOH})$ zugeschrieben. Hienach bleibt für die zweite Monoestersäure, welche aus der Anhydrosäure und durch Verseifung des Neutralesters entsteht, die Formel $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H}) - \text{CH}(\text{COOCH}_3) - \text{CH}_2\text{COOH}$ übrig.

Für die Richtigkeit dieser Formeln lässt sich noch ein weiterer Beweis angeben. W. v. Miller² hat neutralen

¹ Chem. Centralblatt, 1902, I, 111.

² Chem. Centralblatt, 1897. II, 797.

Tricarballoylsäureester zu Diester verseift. Das Kalisalz dieses Diesters, gemischt mit Kaliumacetat, gab bei der Elektrolyse Äthylbernsteinsäureester. Daraus folgt, dass der angewendete Diester die Constitution $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) - \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) - \text{CH}_2\text{COOH}$ hatte. Denn der isomere Diester hätte bei der gleichen Reaction β -Methylglutarsäure geben müssen. Diese Formel steht in Einklang mit der Regel, dass das bei der directen Veresterung leichter reagierende Carboxyl (in diesem Falle ein primäres) auch leichter verseift wird.¹ Infolgedessen ist anzunehmen, dass bei fortschreitender Verseifung zunächst das andere primäre Carboxyl reagiert und das secundäre unverseift bleibt. Hiedurch kommt man ebenfalls zu der von Bone und Sprankling angenommenen Formel des durch Verseifung entstehenden Monoesters.

Die Formeln von Bone und Sprankling stehen auch in Einklang mit den von mir aufgestellten Regeln über die Veresterung mehrbasischer Säuren, wenn man annimmt, dass das secundäre Carboxyl das stärkere ist; dann muss bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Anhydrosäure das secundäre Carboxyl verestert werden.

Die Annahme, dass das secundäre Carboxyl das stärkere ist, entspricht auch den bekannten Regelmäßigkeiten hinsichtlich der Affinitätsconstanten. Die Tricarballoylsäure ist hinsichtlich ihres secundären Carboxyls eine zweimal in β -Stellung carboxylierte *i*-Buttersäure, dagegen hinsichtlich ihrer primären Carboxyle eine in β - und in γ -Stellung carboxylierte Buttersäure. Nun sind die Affinitätsconstanten der beiden Buttersäuren fast gleich, die negativierende Wirkung des Carboxyls in β -Stellung sehr erheblich größer als in γ -Stellung. Daraus ergibt sich, dass das secundäre Carboxyl das stärkere sein soll, oder dass die Monoestersäure, in der das secundäre (stärkere) Carboxyl esterificiert ist, die schwächere sein muss.

Die gefundenen Affinitätsconstanten stehen aber mit dieser Erwartung nicht in Einklang, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 148 (1895).

	Gefunden	Berechnet
$\text{CH}_2(\text{COOCH}_3) - \text{CH}(\text{COOH}) - \text{CH}_2(\text{COOH})$	0·0075	0·0147
$\text{CH}_2(\text{COOH}) - \text{CH}(\text{COOCH}_3) - \text{CH}_2(\text{COOH})$	$\left\{ \begin{array}{l} 0·00925 \\ 0·00945 \end{array} \right\}$	0·0120

Bei der unsymmetrischen Estersäure besteht eine ungewöhnliche Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung. Würde man die gefundenen Affinitätsconstanten vertauschen, so würde die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, wenn auch nicht gut, so doch genügend sein, und die Reihenfolge wäre die zu erwartende.

Die gefundenen Affinitätsconstanten stehen also in Widerspruch mit den Regelmäßigkeiten, die sowohl hinsichtlich der Affinitätsconstanten, als auch der Esterbildung aus Säureanhydriden bestehen. Eine Wiederholung der Bestimmungen ist wünschenswert.

V. $\alpha\alpha$ -Dimethyltricarballysäure.

Von dieser Säure können sich drei Monomethylestersäuren ableiten:

- I. $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{COOCH}_3) - \text{CH}(\text{COOH}) - \text{CH}_2(\text{COOH})$;
- II. $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{COOH}) - \text{CH}(\text{COOCH}_3) - \text{CH}_2(\text{COOH})$;
- III. $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{COOH}) - \text{CH}(\text{COOH}) - \text{CH}_2(\text{COOCH}_3)$.

Bone und Sprankling¹ haben mindestens zwei von diesen Estersäuren erhalten.

Eine entsteht durch directe Veresterung der Säure; ihre Affinitätsconstante ist 0·0180. Bone und Sprankling schreiben ihr mit Recht die Formel III zu. Damit ist wahrscheinlich die aus der Anhydrosäure entstehende Estersäure ($K = 0·0186$) identisch.

Eine zweite Monoestersäure entsteht bei der Verseifung des Neutralesters ($K = 0·00865$).

Die berechneten Affinitätsconstanten sind für Formel I 0·0172, für II 0·0098, für III 0·0150. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung für III ist als gut zu bezeichnen.

¹ Chem. Centralblatt, 1902 I, 111.

Die Bildung der Estersäure III aus der Anhydrosäure steht mit der Regel, dass bei dieser Reaction das stärkere Carboxyl verestert wird, nur in Einklang, wenn man der Anhydrosäure die Formel

beilegt. Es ist zu erwarten, dass das primäre Carboxyl stärker ist als das tertiäre und daher esterifiziert wird. Das secundäre Carboxyl ist dagegen stärker als das primäre. Würde man daher annehmen, dass das secundäre Carboxyl an der Anhydridbildung betheiligt ist, so wäre die Entstehung der Estersäure II aus der Anhydrosäure zu erwarten.

Dass der Estersäure aus der Anhydrosäure die Formel I zukommt, ist unwahrscheinlich, da zwischen den Estersäuren I und III ein größerer Unterschied in der Affinitätsconstante zu erwarten ist, als ihn die Producte der directen Veresterung und der Esterbildung aus Anhydrosäure aufweisen.

Da methylierte Glutarsäuren leicht Anhydride geben,¹ besteht vorläufig kein Hindernis, der Anhydrosäure obige Formel zu geben. Man kann daher bis auf weiteres annehmen, dass die Veresterung der Anhydrosäure mit der Regel in Einklang steht.

Der durch Verseifung erhaltenen Estersäure kommt wegen ihrer Affinitätsconstante offenbar die Formel II zu. Es wird also in diesem Falle nicht, wie man erwarten sollte, das tertiäre, sondern das secundäre Carboxyl am schwersten verseift. Diese Erscheinung steht nicht ohne Analogie da. Es sind ja bei aromatischen Säuren Fälle bekannt, wo in unsymmetrischen Dicarbonsäuren das durch Alkohol und Mineralsäure leichter esterifizierbare Carboxyl auch leichter verseift wird (Oxyterephthalsäure,² 4-Nitrophthalsäure³).

¹ Auwers, Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 2113 (1898).

² Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie, 21, 653 (1900).

³ Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 810 (1900).

Zusammenfassung.

1. Der 4-Oxyphthalestersäure vom Schmelzpunkt 166° kommt auf Grund ihrer Leitfähigkeit die Constitution $\text{COOH}:\text{COOCH}_3:\text{OH} = 1:2:4$ zu. Bei der Estersäure der 4-Nitrophthalsäure gestattet die Leitfähigkeit keinen sicheren Schluss auf die Constitution.

2. Die von Bredt und von Anschütz auf Grund der Bredt'schen Kampfersäureformel aufgestellten Formeln der Kampferestersäuren stehen mit allen bekannten Thatsachen, sowie mit den für die Esterbildung und die Affinitätsconstanten giltigen Gesetzmäßigkeiten in Einklang. Das gleiche gilt von den Formeln der Estersäuren, die auf Grund der Kampfersäureformeln von Bouveault, Perkin und Schryver aufgestellt werden können.

3. Die chemischen Beobachtungen über die Estersäuren der Tricarballysäure stehen mit den Gesetzmäßigkeiten für die Esterbildung und für die Affinitätsconstanten in gutem Einklang, aber nicht mit den experimentell gefundenen Affinitätsconstanten.

4. Es wird die Constitution der Estersäuren der $\alpha\alpha$ -Dimethyltricarballysäure erörtert. Die Affinitätsconstante der durch Verseifung des Neutralesters entstehenden Monoestersäure führt zu dem Schlusse, dass das secundäre Carboxyl in diesem Falle nicht nur schwerer als das primäre, sondern auch schwerer als das tertiäre verseift wird. Die Esterbildung aus der Anhydrosäure steht mit den Esterbildungsregeln in Übereinstimmung, wenn man Anhydridbildung zwischen den in γ -Stellung befindlichen Carboxylen annimmt.