

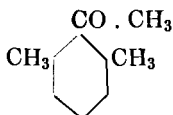
142. Victor Meyer: Neue Untersuchungen über die Gesetze der Oxim-, Hydrazon- und Esterbildung.

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

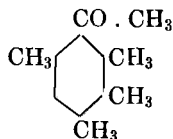
Nach den in der Literatur vorliegenden älteren Angaben von Claus¹⁾ sowie seiner neuen Publication über Duroolcarbonsäuren²⁾ muss es den Anschein gewinnen, als ob die in der Ueberschrift genannten Gesetzmässigkeiten in der Reihe der Durole nicht gültig seien. Ich habe die bezüglichen Angaben von Claus controllirt. Hierbei konnte keine einzige derselben bestätigt werden. Das Ergebniss findet man in den Abschnitten I, II und III dieser Abhandlung. Die Abschnitte IV und V behandeln andere, auf die Chemie der Esterbildung bezügliche Fragen.

I. Aceto-iso-durol.

Es ist bisher noch nie beobachtet, dass Ketone der Formel



Oxime liefern. Nach Claus³⁾ soll indessen Aceto-iso-durol:



ein Oxim vom Schmp. 148⁰ geben.

Schon neulich hat Hr. Baum⁴⁾ im hiesigen Laboratorium diese Angabe controllirt, konnte indessen, in alkalischer Lösung arbeitend, ein Oxim nicht erhalten. Stets wurde das Keton unverändert wiedergewonnen.

Ich habe die Versuche gemeinschaftlich mit Hrn. Sohn wiederholt, erhielt aber unter keinen Umständen — weder in saurer noch alkalischer Lösung — etwas anderes als unverändertes Keton.

Claus beschreibt auch (loc. cit.) das Hydrazon des Aceto-Isodurols. Auch diese Angabe konnten wir nicht bestätigen. Das Keton blieb bei der Behandlung mit Phenylhydrazin unter den verschiedensten Versuchsbedingungen unverändert.

In diesen Fällen sind die Angaben von Claus wohl dadurch zu erklären, dass das Isodurool flüssig ist und dass bei seiner Darstellung nach Claus Isomere demselben beigemengt sein können. Wir be-

¹⁾ Diese Berichte 20, 3098.

²⁾ Journ. prakt. Chem., N. F., 52, 529.

³⁾ Claus und Föcking, diese Berichte 20, 3098.

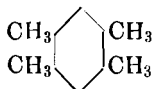
⁴⁾ Baum, diese Berichte 28, 3208.

nutzten indessen ein aus Brommesitylen und Jodmethyl bereitetes Isodurol, bei welchem eine solche Verunreinigung nicht wohl anzunehmen ist.

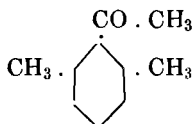
Ganz unverständlich aber ist mir die Angabe von Claus¹⁾ über ein angebliches

II. Hydrazon des Aceto-Durols.

Das Durol



ist ein gut krystallisirender Körper, welcher nicht wohl mit Isomeren verunreinigt sein kann. Sein Acetylderivat kann nur eine Formel haben. Nun ist noch nie der Fall beobachtet worden, dass ein Keton der Formel



ein Hydrazon giebt. Claus beschreibt indessen, gelegentlich der Besprechung des Ketons, auch das Hydrazon desselben genau. Ueber die Darstellungsweise desselben theilt er nichts mit. Die Angabe ist um so auffallender, als sie unmittelbar neben der richtigen steht, dass das Keton kein Oxim liefere.

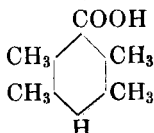
Ich habe gemeinsam mit Hrn. Sohn die Angabe controllirt, aber unter keinen Umständen ein Hydrazon erhalten können.

Da Claus, wie schon erwähnt, über die Art, in welcher er das Hydrazon erhalten haben will, nichts angiebt, so muss ich mich darauf beschränken, zu sagen, dass nach den mir bekannten Methoden ein solches Hydrazon nicht erhalten wird.

Ich bemerke noch, dass der Schmelzpunkt des reinen Aceto-durols bei 73° C. liegt, während Claus denselben zu 63° C. angiebt.

III. Das Estergesetz in der Durolreihe.

Nach dem Estergesetz müssen von den 3 möglichen Durolcarbonsäuren, $C_6(CH_3)_4.H.CO_2H$, 2 schwierig, eine leicht esterificirbar sein. Nach Claus²⁾ sollen sie sich dagegen alle drei ungefähr gleich verhalten. Bei diesem und einem früheren Anlasse beschreibt er die symm. Durolcarbonsäure,



¹⁾ Claus und Föcking, diese Berichte **20**, 3101.

²⁾ Journ. prakt. Chem., N. F., **52**, 529.

und schildert ihr Verhalten sowie ihre Eigenschaften. In Wirklichkeit hat er dieselbe aber niemals in Händen gehabt.

Claus untersuchte 3 Durolcarbonsäuren, von denen 2 ölig (!) sein sollen, während die dritte, die Carbonsäure des symmetrischen (festen) Durols, nach seiner früheren Angabe¹⁾ bei 109°, nach seiner späteren Correctur²⁾ bei 127° schmelzen soll. Diese Angaben müssen sehr auffallen. Bekanntlich sind symm. Durol und seine Derivate durch Krystallisationsfähigkeit und hohe Schmelzpunkte ausgezeichnet. Sollte nun die Carbonsäure des Durols, anstatt viel höher zu schmelzen als Benzoësäure, niedriger (109°), oder — nach der neueren Angabe — nur 6° höher schmelzen als diese? — Ist das schon an und für sich unwahrscheinlich, so wird es völlig widerlegt durch die von Claus garnicht citirte Arbeit von O. Jacobsen³⁾, welcher die Durolcarbonsäure schon vor 7 Jahren aus Durol mittels Chlorkohlenoxyd und Chloraluminium dargestellt hat und deren Schmelzpunkt bei 179° C. fand. Dieser ist auch der durchaus wahrscheinliche, denn die Pentamethylbenzoësäure, ihre nächst höhere Homologe, zeigt nach Jacobsen (loc. cit. S. 1221) den Schmelzpunkt 210.5°. Dass letztere Säure — welche Jacobsen in ganz analoger Weise aus Pentamethylbenzol und Phosgen bereitete — wirklich Pentamethylbenzoësäure ist, hat auf meine Veranlassung Hr. H. Erb direct bestätigt, indem er aus ihr — in Uebereinstimmung mit Jacobsen — durch Destillation mit Kalk wieder Pentamethylbenzol rückbildete.

Ich habe, gemeinsam mit Hrn. Erb, die Durolcarbonsäure aus festem Durol und Chlorkohlenoxyd bereitet, worüber Hr. Erb seiner Zeit genauer berichten wird. Dieselbe stimmt mit der Beschreibung Jacobsen's überein. Schon in ganz rohem Zustande zeigte sie einen um 160° liegenden Schmelzpunkt. Eine niedrig schmelzende Säure, wie Claus sie erhielt, trat nicht auf. Die Säure, welche wir aus sehr viel siedendem Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 178° (Jacobsen 179°) erhielten, zeigt mit der niedrig schmelzenden, von Claus beschriebenen Säure keine Aehnlichkeit. Durch die Analyse wurde festgestellt, dass die Säure wirklich Durolmonocarbonsäure ist. — Noch bemerke ich, dass die Säure nach häufigem Umkrystallisiren zwar stets bei 178° schmolz, aber — im Gegensatz zur Mesitylencarbonsäure, welche ganz plötzlich und scharf schmilzt — vor dem Schmelzen erweicht. Ich halte es daher für möglich, dass die Durolcarbonsäure im absolut reinen Zustande noch etwas höher schmelze, als wir beobachtet haben.

¹⁾ Claus und Föcking, diese Berichte 20, 3103.

²⁾ Journ. prakt. Chem., N. F., 52, 529.

³⁾ Diese Berichte 22, 1223.

Das bei der Phosgensynthese nebenbei entstehende interessante »Duron« (Octomethylbenzophenon) wird Hr. Erb ebenfalls genauer beschreiben.

Die wirkliche Durolcarbonsäure verhält sich selbstverständlich ganz dem Estergesetz entsprechend. Bei der Esterification nach Emil Fischer¹⁾ gab sie nicht ganz 1 pCt. alkaliunlöslichen Rückstand unter genau den gleichen Bedingungen, welche bei der Benzoësäure und ihren nicht *o-o*-substituirten Homologen 97 pCt. Ester liefern. Auch bei der Esterification in der Hitze verhält sich die Säure wie erwartet, nämlich vollkommen analog der Mesitylencarbonsäure. Bei 3—4 stündigem Durchströmen ihrer unter Rückfluss siedenden holzgeistigen Lösung mit Salzsäuregas gab sie 60 pCt. Ester (Mesitylencarbonsäure gab so²⁾ 64.5 pCt.). Es unterliegt keinem Zweifel, dass sie sich auch beim Esterificiren während mehrerer Wochen in der Kälte ganz wie Mesitylencarbonsäure verhalten wird³⁾.

Was Claus in Händen hatte, als er mit seiner bei 127° schmelzenden, vermeintlichen Durolcarbonsäure arbeitete, vermag ich natürlich nicht bestimmt zu sagen. Die Vermuthung liegt nahe, dass es die Mandelsäure oder die Glyoxylsäure des Durols gewesen sei, welche letztere nach einer älteren Angabe von Claus und Föcking⁴⁾ bei 124° schmelzen soll und welche nach dem Estergesetz mit der grössten Leichtigkeit esterificirbar sein muss. Claus bereitete seine Durolcarbonsäure nämlich durch Oxydation des Acetyldurols, eine Reaction, welche in der Reihe der höher methyilirten Benzole mit Vorliebe Glyoxylsäuren, zuweilen auch Mandelsäuren erzeugt.

In seiner neuesten Publication⁵⁾ geht Claus auf die Darstellung und Eigenschaften der Durolcarbonsäure nicht näher ein, sondern verweist auf die Dissertation seines Schülers Grave (Freiburg 1889), in welcher Näheres darüber zu finden ist. Dieser Umstand nöthigt mich, auf diese Arbeit hinzuweisen und hervorzuheben, dass in derselben nicht weniger als 7 Salze und 5 weitere Derivate der vermeintlichen Durolcarbonsäure beschrieben und sämmtlich durch stimmende Analysen belegt sind! — Eine nicht minder genau stimmende Analyse ihrer

¹⁾ Diese Berichte 28, 2774.

²⁾ Diese Berichte 28, 1259.

³⁾ Auch die Pentamethylbenzoësäure verhält sich, wie Hr. stud. Erb gezeigt hat, ganz dem Estergesetz entsprechend. Bei der Esterification nach E. Fischer (diese Berichte 28, 2774) gab sie nur 0.2 pCt. eines alkaliunlöslichen Rückstandes; wurde sie aber bei der Kochhitze in holzgeistiger Lösung $3\frac{1}{2}$ Stunden im Salzsäurestrom e esterificirt, so gab sie 70 pCt. Ester. Sie verhält sich also ganz wie Mesitylencarbonsäure, welche so 64.5 pCt. Ester gab (diese Berichte 28, 1259).

⁴⁾ Diese Berichte 20, 3102.

⁵⁾ Journ. prakt. Chem., N. F., 52, 529.

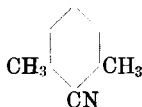
vermeintlichen Durolcarbonsäure theilen übrigens auch Claus und Föcking in der citirten Arbeit¹⁾ mit.

Auf meinen Wunsch hat Hr. C. Sohn die Darstellung der Claus'schen »Durolcarbonsäure« genau nach der Grave'schen Vorschrift mehrmals wiederholt. Als Hauptproduct entstand jedesmal eine Säure, welche sich zunächst ölig abschied, mit Phenylhydrazin ein Hydrazon gab und daher wohl rohe Durylglyoxylsäure war. In kleiner Menge entstand daneben eine Säure, die nach dem Umkrystallisiren bei 129—130° C. schmolz und bei der Verbrennung die Zahlen der Tetramethyl-Mandelsäure gab (vergl. die nachfolgende Abhandlung: »über eine eigenthümliche Bildungsweise der trimethylirten Mandelsäure«). — Ob Claus diese Producte ebenfalls in Händen hatte, lasse ich dahingestellt. Jedenfalls erhält man nach seinem Verfahren keine Durolcarbonsäure.

Noch sei erwähnt, dass die Darstellung grösserer Mengen von Durolcarbonsäure mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Bekanntlich gelingt die Oxydation der acetylirten aromatischen Kohlenwasserstoffe zu Carbonsäuren um so schwieriger, je mehr Methylgruppen dieselben enthalten. Auch andere, zur Synthese aromatischer Säuren dienende Methoden versagen in der Durolreihe. Reactionen, welche die Säure liefern, sind die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd sowie von Harnstoffchlorid ($\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$) auf Durol. Am besten arbeitet man nach Gattermann, indem man Durol mit Harnstoffchlorid in das Amid $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ überführt und dies nach Bouveault mit salpetriger Säure verseift²⁾. —

¹⁾ Diese Berichte 20, 3103.

²⁾ Nach den Untersuchungen von Küster und Stallberg sollen Cyanmesitylen und analoge Nitrile der Formel



nicht verseifbar sein. In Wirklichkeit sind sie nur schwer, nicht aber unverseifbar. Ich habe mit Hrn. Erb constatirt, dass das Cyanmesitylen durch 72 stündiges Kochen mit alkoholischem Kali unter Rückfluss mit guter Ausbeute in das Amid der Mesitylencarbonsäure (Nadeln vom Schmp. 188° C.) verwandelt wird. Das Amid lässt sich nach Bouveault mit salpetriger Säure zur Säure verseifen. — Hiernach ist der Satz von Küster und Stallberg (Ann. de Chem. 278, 208): »Auch bei längerem Kochen mit Kalilauge verschiedener Concentration konnte weder in wässriger noch alkoholischer Lösung eine Säure gewonnen werden, vielmehr wurde stets das Nitril ganz unverändert zurückerhalten« — zu berichtigen. Man vergl. auch Hantzsch und Lucas, diese Berichte 28, 748.

Ebenso räthselhaft wie seine Mittheilungen über die Durolcarbon-säure sind die Angaben von Claus über die

Carbonsäure des Isodurols,

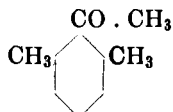
welche er als ein Oel beschreibt und von welcher er hervorhebt, dass sie, auch aus ihren Derivaten wieder abgeschieden, immer wieder als Oel erscheine¹⁾. Auch diese Säure hat Claus niemals in Händen gehabt. Verwandelt man reines Isodurol nach der Gattermann'schen Methode in seine Carbonsäure, so erhält man — Hr. Prof. Gattermann hat diesen Versuch auf meinen Wunsch angestellt — eine prächtig krystallisirende Säure, welche schon im rohen Zustande oberhalb 150° schmilzt und niemals, auch nicht im unreinen Zustande, ölig erhalten wird. Selbstverständlich gab auch diese Säure — welche Hr. Gattermann näher beschreiben wird — bei der Esterification nach Emil Fischer nur Spuren eines in Alkali unlöslichen Rückstandes. Wahrscheinlich hat Claus statt der Carbonsäure die Glyoxylsäure des Isodurols in Händen gehabt und es ist daher ganz selbstverständlich, dass seine Säure sich leicht esterificiren liess.

Die Carbonsäure des 1,2,3,4-Durols (Prehnitols) habe ich bisher nicht untersucht, da dieser Kohlenwasserstoff schwer zugänglich ist. Allein bei der vollkommenen Sicherheit, welche die auf Anwendung des Estergesetzes beruhende Trennungsmethode isomerer substituierter Benzoësäuren bietet, lässt sich voraus sagen, dass diese Säure leicht folgendermassen zu erhalten sein wird:

Das Gemisch der drei Durole, vom symmetrischen durch Ausfrieren möglichst befreit, wird nach Gattermann in die Carbonsäuren verwandelt und diese, nach Emil Fischer, mit 3procentiger holzgeistiger Salzsäure durch mehrstündiges Kochen esterificirt. Hierbei wird nur die Carbonsäure des 1,2,3,4-Durols (Prehnitols) einen Ester geben, während die beiden isomeren Säuren intact bleiben. — Dieser Versuch wird soeben im hiesigen Laboratorium angestellt.

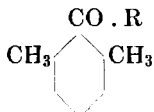
IV. Hindernder Einfluss verschiedenartiger Radicale auf die Hydrazonebildung.

Oben wurde hervorgehoben, dass, soweit bekannt, die Ketone der Formel

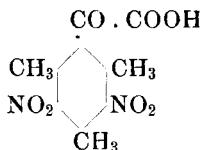


¹⁾ Journ. prakt. Chem. l. c.

keine Hydrazone geben. — Dem ist indessen hinzuzufügen, dass keineswegs allen Ketonen der Structur



die Fähigkeit abgeht, Hydrazone zu bilden. Ausnahmslos ist es bisher beobachtet worden in den Fällen, in welchen R ein Alkoholradical ist, dagegen haben schon vor Jahren Dittrich und V. Meyer¹⁾ gezeigt, dass die Dinitromesitylgyoxylsäure

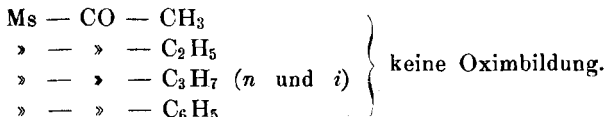


leicht ein gut charakterisirtes Hydraxon giebt. Auch die nitrofreie Mesitylgyoxylsäure selbst giebt — wie ich gemeinsam mit Hrn. Baum und Hrn. Sohn ermittelte — mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, allerdings weniger leicht, wie andere Ketonsäuren, ein krystallisirendes Hydraxon vom Schmp. 167° C. Es muss daher für jedes mit dem Carbonyl verbundene Radical die Frage besonders entschieden werden. Während CH₃ und C₆H₅ die Hydraxonbildung verhindern, ist die Carboxylgruppe hierzu nicht befähigt.

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der verschiedenen indifferenten Radicale unter einander. Ich stelle diesen Vergleich in Bezug auf die Oximbildung an, da für die Bildung der Hydrazone das erforderliche Material z. Z. nicht ausreicht. Im Folgenden bezeichne ich, wie schon früher mehrfach, das einwerthige Radical Mesityl C₆H₂(CH₃)₃, der Kürze halber durch »Ms«. Es zeigt:

Ms — CO — H ganz leicht die Oximbildung.

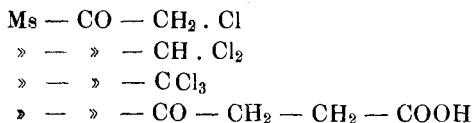
Dagegen zeigen



Man sieht wiederum, dass der Wasserstoff, als das kleinste aller bekannten Radicale, auch hier eine besondere Stellung einnimmt und weniger hemmend wirkt, als die Alkyle. Da, soweit untersucht, alle Alkyle und das Phenyl die Hydraxonbildung verhindern, die negative Carboxylgruppe aber nicht, so habe ich Hrn. Kullgren veranlasst,

¹⁾ Ann. de Chem. 264, 144.

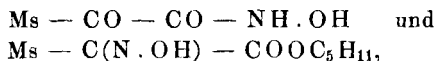
eine Anzahl andrer Radicale zu prüfen. Seine Versuche ergaben, dass auch die Ketone bezw. Ketonsäuren



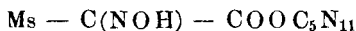
keine Oxime und Hydrazone geben.

Oxime von Estern der Mesitylglyoxylsäure.

In der Abhandlung von Fritz Baum: »Ueber den hindernden Einfluss orthoständiger Methylgruppen auf die Bildung der Oxime¹⁾« ist mitgetheilt, dass zwar die Mesitylglyoxylsäure selbst mit Hydroxylamin statt des Oxims, unter Verlust von Kohlensäure und Wasser, Cyanmesitylen erzeugt, dass aber der Methylester einen Körper von der Zusammensetzung eines Oxims giebt. Es wurde zugleich hervorgehoben, dass es bei diesen eigenartigen Ergebnissen einer genaueren Untersuchung bedürfe, ob hier wirklich ein Oxim oder ein amidartiges Derivat der Säure vorläge. Dies konnte bei dem Methylester durch die Analyse nicht scharf entschieden werden, da zwischen dem Stickstoffgehalte des Oxims und des Hydroxylamids ein nur geringer Unterschied besteht, und der Körper, welcher ein nicht flüchtiges Oel darstellt, nicht gereinigt werden konnte. Ich habe deswegen Hrn. Sohn veranlasst, den gleichen Versuch mit dem Amylester anzustellen, da hier, d. h. bei den Verbindungen



ein sehr viel grösserer Unterschied im Stickstoffgehalte vorhanden ist, welcher durch die Analyse ohne Weiteres erkannt werden kann. — Der Amylester wurde mit Hydroxylamin behandelt und so in ein stickstoffhaltiges, ebenfalls nicht flüchtiges Oel verwandelt, dessen Analyse 5.04 pCt. Stickstoff ergab. Die Verbindung



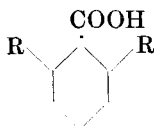
enthält 5.07 pCt. Dass wirklich eine Amylverbindung vorliegt, wurde durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr bewiesen, wobei flüchtige Oeltropfen (Bromamyl) abgeschieden wurden.

Demnach unterliegt es keinem Zweifel, dass die Ester der Mesitylglyoxylsäure Oxime geben, gerade wie die freien Säuren Hydrazone. Um so charakteristischer ist das Verhalten der freien Säure gegen Hydroxylamin, welche, wie oben erwähnt, Cyanmesitylen giebt.

¹⁾ Diese Berichte 28, 3209.

V. Esterificationsversuche mit symmetrischer Trinitrobenzoësäure.

Ich theile heute den Abschluss des mit grösseren Mengen und langer Versuchsdauer unternommenen Experiments mit, über dessen Beginn ich vor Kurzem gelegentlich berichtet habe¹⁾. Ich hatte damals gezeigt, dass die Mesitylencarbonsäure, welche bei 0° in 12 Stunden mit Alkohol und Salzsäure keine nennenswerthen Mengen Ester bildete, welche aber durch gasförmige Salzsäure bei mehrstündiger Behandlung in der Kochhitze esterificirbar ist, bei sehr andauerndem Durchströmen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas bei 0° ebenfalls esterificirt wird. In sieben Tagen und Nächten erzeugte sie 26 pCt., in der doppelten Zeit 46 pCt. Ester. Damit war aufs Neue bestätigt, dass die Säuren der Formel



bei welchen R kleine Radicale sind (OH oder CH₃), in der That nur sehr langsam — nicht aber un—esterificirbar sind. Dagegen ist bei den Säuren mit grösseren Radicalen (Cl, Br, J, NO₂) bisher unter keinen Umständen irgend welche Esterificirung durch Alkohol und Salzsäure constatirt worden.

Schon neulich hatte ich gezeigt, dass eine Probe symmetrischer Trinitrobenzoësäure in zwei Wochen keine nachweisbaren Mengen von Ester gab. Um die Frage weiter zu prüfen, habe ich — wie damals angezeigt — gemeinsam mit Hrn. Erb ein grösseres Quantum der Säure (25 g) 30 Tage und Nächte hindurch in methylalkoholischer Lösung ununterbrochen von Salzsäure durchströmen lassen. Es wurde aber auch jetzt kein Ester erhalten, sondern nur Spuren von Trinitrobenzol und eines braunen Syrups, welcher von dem gut krystallisirenden Ester gänzlich verschieden ist. Der (s. Z. von Hrn. Dr. Benfey dargestellte) Ester ist in Alkohol schwer löslich, während der braune Syrup von kaltem Alkohol leicht gelöst wird. Man vergl. hierzu auch: H. Goldschmidt, diese Berichte 28, 3225.

So weit der jetzige Stand der Untersuchung zu entscheiden erlaubt, muss also gefolgert werden, dass die Radicale OH und CH₃ die Esterbildung verzögern, dass aber Cl, Br, J, NO₂ sie aufheben. Damit kann natürlich die principielle Frage nicht entschieden werden, ob diese »Aufhebung« eine im mathematischen Sinne richtige ist, oder ob sie nur eine so enorme Verzögerung bedeutet, dass sich die Reaction der Beobachtung entzieht. Beim Knallgas habe ich die entsprechende

¹⁾ Diese Berichte 28, 3200.

Frage (ob dasselbe bei niedriger Temperatur gänzlich reactionslos sei oder nur enorm langsam reagire) neulich¹⁾ experimentell behandelt. Das ist bei einem so einfachen unorganischen Gemenge möglich, da hier Nebenreactionen, welche Verharzung herbeiführen, ausgeschlossen sind. Bei den aromatischen Säuren verhindert das Eintreten der letzteren Erscheinung, die Versuche Monate oder Jahre hindurch fortzusetzen, und macht daher eine im strengsten Sinne endgiltige Beantwortung der Frage schwieriger, als bei unorganischen Körpern.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

143. J. van Loon und Victor Meyer: Das Fluor und die Esterregel.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Schon wiederholt habe ich²⁾ auf die fundamentale Bedeutung hingewiesen, welche einer Untersuchung des Fluors in Bezug auf die Theorie des Estergesetzes zukommt. Meine früheren Arbeiten hatten ergeben, dass bei *o-o*-substituirten Benzoëssäuren die Gruppen CH_3 und OH die Esterbildung nur sehr stark verzögern, die Radicale Cl , Br , $\text{J}^3)$ und $\text{NO}_2^4)$ dieselben aber, soweit nachweisbar, gänzlich aufheben. Es war nun zu prüfen, ob dieser wesentliche Unter-

¹⁾ V. Meyer und W. Raum, diese Berichte 28, 1895.

²⁾ Diese Berichte 28, 1261 und 3197.

³⁾ Bisher war diese Gesetzmässigkeit nur für Cl , Br und NO_2 von mir nachgewiesen worden. Dass sie auch für das Jod gelte, war nicht zweifelhaft, auf meinen Wunsch ist dies inzwischen von Hrn. Rupp noch direct nachgewiesen worden, indem er zeigte, dass die neuerdings von ihm dargestellte Tetrajodterephthalsäure durch Alkohol und Salzsäure weder in der Kälte noch in der Hitze esterificirt wird. Ueber die von ihm dargestellten Tetrachlor-, Tetrabrom- und Tetrajod-Ortho-, Tere- und Isophthalsäuren wird derselbe demnächst berichten, ebenso über das bei dieser Gelegenheit von ihm entdeckte Hexajodbenzol, welches gelbe Nadeln bildet, die bei circa 350°C unter geringer Zersetzung schmelzen. Von den früher von anderen Forschern vermuthungsweise als Hexajodbenzol angesprochenen Körper ist die Substanz in jeder Hinsicht verschieden.

⁴⁾ Leider kann die Carboxylgruppe, welche, nach ihrem hohen Molekulargewichte (45) sich dem Cl , Br , J und NO_2 anschliessen sollte, nicht zum Vergleich herangezogen werden. Denn die hier in Betracht kommenden Säuren, welche wenigstens 2 Carboxylgruppen neben einander enthalten müssen, sind substituirte »Phtalsäuren« und gehen als solche leicht in Anhydride über, welche letztere nach den Untersuchungen von Graebe und Leonhardt