

Vermischen beobachtete Temperaturänderung auch auf eine Aenderung des Associationsfactors zurückführen, ohne dass die Annahme einer gegenseitigen Umsetzung der Doppelmolekeln erforderlich erschiene.

Ich möchte meine Anschauungen in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die activen Formen, sowie die entsprechende inactive Form der optischen Isomeren, haben, soweit Beobachtungen bis jetzt vorliegen, gleiches oder annähernd gleiches Molekularvolumen, und demnach auch gleiches oder annähernd gleiches Molekulargewicht. Hierbei ist es gleichgültig, ob die inactive Form eine Verbindung oder ein Gemenge darstellt.

2. Es folgt hieraus, dass nichtassociirende Flüssigkeiten, wie Kohlenwasserstoffe, Ester, Aether u. s. w., auch keine racemischen Verbindungen im flüssigen Zustande bilden können.

3. Nur associirende Flüssigkeiten, wie Hydroxylverbindungen, u. s. w., sowie feste Stoffe bilden racemische Verbindungen, und zwar nach der Gleichung $dd + ll = 2dl$.

4. Ob in letzterem Falle eine Verbindung oder ein Gemenge vorliegt, entscheidet die Gesammtheit der physikalischen Eigenschaften, wie namentlich Krystallform, Contraction, thermische Ausdehnung, Wärmetönung und Löslichkeit.

Berlin, Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

253. Victor Meyer: Notizen zur Chemie der Esterbildung.

I. Ueber das Mesitylen aus Aceton¹⁾.

Im 6. Hefte dieser Berichte machte Hr. Lucas²⁾ die interessante und für jeden Bearbeiter des Mesitylens höchst wichtige Mittheilung, dass das »Mesitylen aus Aceton« eine Beimengung von benachbartem Trimethylbenzol (Hemellithol) enthalte. Die gleiche Beobachtung, wie Hr. Lucas, hat auch im hiesigen Laboratorium Hr. C. Sohn gemacht, welcher gemeinsam mit mir eine Untersuchung über Mesitylencarbonsäure ausführte. Schon oftmals war es uns aufgefallen, dass rohe Mesitylencarbonsäure bei der Esterificirung nach Emil

¹⁾ Die Publication dieser Notiz hat sich etwas verzögert, doch habe ich Hrn. Prof. Hantzsch, in dessen Laboratorium Hr. Lucas seine Untersuchung ausführte, von dem Ergebnisse des Hrn. Sohn schon im März d. J. Mittheilung gemacht, gleich nachdem er so freundlich gewesen war, mich von den Versuchen des Hrn. Lucas — die jedenfalls etwas älter sind, als diejenigen von Hrn. Sohn — in Kenntniss zu setzen.

²⁾ Diese Berichte 29, 952.

Fischer kleine Mengen von Ester erzeugt, während die reine Säure dies nicht vermag. Die Säure wird deshalb hier stets durch einmaliges Vor-Esterificiren nach E. Fischer gereinigt. Bei Ausführung dieser Operation in grösserem Maassstabe hatten sich erheblichere Mengen eines Esters angesammelt, welchen Hr. Sohn näher untersuchte. Ihm standen $9\frac{1}{2}$ g eines öligen Esters zur Verfügung, welcher bei $255-260^{\circ}$ kochte und bei der Verseifung mit alkoholischem Kali eine in Ligroin schwer lösliche Säure gab, die aus verdünntem Alkohol in langen Prismen vom Schmp. $167-168^{\circ}$ krystallisirte. Diese Eigenschaften stimmen überein mit denjenigen, welche Jacobsen¹⁾ für die Prehnitylsäure (Carbonsäure des *o*-Trimethylbenzols) angiebt.

Analyse: Ber. Procente: C 73.17, H 7.32.

Gef. » » 72.96, » 7.32.

Die mitgetheilten Beobachtungen stimmen also mit den Ergebnissen von Lucas überein. Das von uns benutzte Mesitylen war von Dr. Koenig in Leipzig bezogen und nach dessen Angabe aus Aceton hergestellt.

Was die Ursache der Erscheinung anbelangt, dass sich aus Aceton ausser Mesitylen auch sein Isomeres bildet, so genügt, wie ich glaube, zur Erklärung der durch die Arbeiten Jacobsen's bekannte Umstand, dass die Seitenketten alkylirter Benzole durch Schwefelsäure ihre Stellung zu ändern vermögen. Es erscheint sehr wohl möglich, dass das primär gebildete Mesitylen durch die Wirkung der Schwefelsäure zum kleinen Theile umgelagert wird. Hiermit stimmt auch die Structur des Begleiters überein. Denu gerade wie symm. Durol nach Jacobsen schon in der Kälte durch Schwefelsäure in vicin-Durol verwandelt wird, wird aus dem symm. Mesitylen das vicinale Isomere entstehen.

Es ist indessen hervorzuheben, dass ein unanfechtbarer Beweis für das Vorkommen von Hemellithol im Mesitylen noch nicht vorliegt. Zur Darstellung der Carbonsäuren (sowie des Mesitylaldehydes) wird das Mesitylen acetylirt, das erhaltene Keton wird zur Glyoxylsäure oxydirt, letztere trocken destillirt oder weiter oxydirt. Es ist nun zwar nicht gerade wahrscheinlich, aber auch nicht ausgeschlossen, dass bei einer dieser eingreifenden Operationen eine Umlagerung der Methylgruppen in einem kleinen Theile des Versuchsmaterials erfolgt. Ein exacter Beweis für das Vorkommen eines Isomeren im Mesitylen wäre dadurch zu erbringen, dass man aus einer reinen krystallisirten Mesitylenverbindung (z. B. einem reinen mesitylensulfosauren Salze) Mesitylen wieder abscheidet und dies in gleicher Weise durch Acetyliren u. s. w. in die Carbonsäure überführt. Würde hierbei

¹⁾ Diese Berichte 19, 1214.

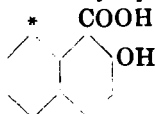
keine Prehnitylsäure erhalten, dann wäre das Vorkommen von 1.2.3-Trimethylbenzol in »Mesitylen aus Aceton« sicher bewiesen.

II. Sterische Wirkung atomreicher Alkyle bei der Esterbildung.

Bei früheren Anlässen habe ich erwähnt, dass die hindernde Wirkung der normalen Alkyle bei der Esterbildung und ähnlichen Reactionen nur durch das erste Kohlenstoffatom ausgeübt wird, so dass, wie vorauszusehen war, die Alkyle CH_3 und $\text{CH}_2 \dots \text{CH}_3$ sich nicht wesentlich verschieden verhalten. Es ist bisher noch nicht erwähnt worden, durch welche Versuche diese sehr nahe liegende Annahme gestützt worden ist.

Bekanntlich geben die *o-o*-substituirten Benzoësäuren, welche durch Alkohol und Salzsäure nicht oder sehr schwierig esterificirbar sind, dennoch mit der grössten Leichtigkeit Ester, wenn man ihre Silbersalze mit Jodmethyl behandelt. So verhält sich z. B. die symm. Trinitrobenzoësäure, welche durch Alkohol und Salzsäure selbst bei 30 tägiger Behandlung nicht esterificirt wird. Wenn nun sehr atomreiche Alkoholradicale durch ihre Raumerfüllung eine stärker hindernde Wirkung ausüben als das Methyl, so könnte man vermuthen, dass das Silbersalz dieser Säure durch Cetyljodid schwierig oder garnicht esterificirbar sein würde. In Wahrheit zeigt es sich, dass dasselbe mit der grössten Leichtigkeit esterificirt wird. Der von Hrn. Erb erhaltene Cetylester, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{37}$, bildet weisse Krystalle vom Schmp. $121-122^\circ$, er ist auffallender Weise in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar, während grössere Mengen beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzt werden. Die Analyse ergab 8.6 pCt. statt 8.7 pCt. Stickstoff.

Der gleiche Versuch wurde mit der, bekanntlich auch wie eine *o-o*-substituirte Säure wirkenden Oxynaphtoësäure



angestellt. Auch ihr Silbersalz giebt mit Cetyljodid glatt und leicht einen Cetylester. — Die Cetylester werden erhalten, wenn man einen Ueberschuss des Silbersalzes mit Jodcetyl eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Man extrahirt mehrfach mit Aether, schüttelt diesen mit etwas Alkali und gewinnt den Ester in einer Ausbeute von 90 pCt.

III. Zweckmässige Ausführung der Esterprobe.

Um die *o-o*-substituirten Benzoësäuren durch Esterbildung auf ihre Reinheit und auf ihre Constitution zu prüfen, sowie für die Trennung derselben von anderen, namentlich isomeren Säuren, sind

bisher zwei Verfahren der Esterificirung angewandt worden: das ursprünglich von mir benutzte, und dasjenige von Emil Fischer, welches darin besteht, die Säuren mit Alkohol, welcher 3 pCt. Salzsäure enthält, 3—5 Stunden am Rückflusskühler zu kochen. Bei den ausgedehnten Erfahrungen, welche ich in den letzten Jahren über derartige Untersuchungen gesammelt habe, möchte ich nicht unterlassen, für die Prüfung der substituirten Benzoëssäuren das Emil Fischer'sche Verfahren als das weitaus bequemste und auch zuverlässigste zu empfehlen. Ich wende dasselbe jetzt fast ausschliesslich an und bin in letzter Zeit von demselben nur noch dann abgewichen, wenn — wie bei der Triphenylelessigsäure und Triphenylacrylsäure — besondere Umstände mich dazu zwangen. Gleichwerthig in Bezug auf die Sicherheit des Ergebnisses sind bei den substituirten Benzoëssäuren beide Methoden in den Fällen, in welchen die dem COOH benachbarten Radicale die Esterbildung merkbar ganz verhindern, wie Cl, Br, J, NO₂. In diesen Fällen wird nach beiden Methoden, und selbst wenn man im Salzsäurestrom in der Kochhitze arbeitet, niemals ein Ester erhalten.

Sind aber die substituierenden Radicale von kleinem Atom- bzw. Molekulargewicht, wie OH, CH₃ und Fl, so tritt die von mir ausführlich untersuchte Erscheinung ein, dass die Esterbildung nur stark verzögert — nicht aber ganz aufgehoben wird. In diesem Falle erhält man nach dem ursprünglich von mir angewandten Verfahren zwar auch entscheidende Resultate, nämlich keine Esterificirung in der Kälte, aber man muss dann sehr genau darauf achten, dass die Versuchsdauer (ca. 12 Stunden) innegehalten wird und die Temperatur während dieser Zeit sich nicht ändert. Weicht man hiervon ab, so erhält man z. B. aus der (in der Hitze esterificirbaren) Mesitylencarbonsäure kleine Mengen von Ester. Als Beispiel führe ich Folgendes an:

Wird alkoholische Salzsäure, welche bei Zimmertemperatur gesättigt ist, angewandt, und bleibt diese Temperatur während der Versuchsdauer erhalten, so erhält man keinen Ester.

Wird die Sättigung bei 0° vorgenommen, und die Temperatur 12 Stdn. lang wirklich auf 0° gehalten, so entsteht ebenfalls kein Ester.

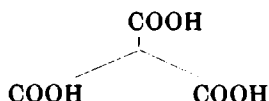
Wird aber die Sättigung bei 0° — bei welcher Temperatur erheblich mehr Salzsäure absorbiert wird, als bei Zimmertemperatur — vorgenommen, und steigt während der Versuchsdauer die Temperatur — etwa durch freiwilliges Schmelzen des umgebenden Eises — merklich über 0°, während die Salzsäure, bei festgeschlossenem Gefäss, nicht entweichen kann, so erhält man Ester in Höhe von mehreren Procenten.

Wenn auch eine Verwechslung mit den leicht esterificirbaren Säuren (welche stets etwa 90 pCt. Ester geben) durch so kleine Mengen

nicht herbeigeführt werden kann, so ist doch die Methode von E. Fischer, bei welcher aus den *o-o*-substituirten Säuren niemals Ester in irgend welcher Menge erhalten wird, aus dem genannten Grunde entschieden vorzuziehen.

IV. Esterbildung der Hemimellithsäure.

Bekanntlich haben Graebe und Leonhardt¹⁾ nachgewiesen, dass die Hemimellithsäure,



so wie es auf Grund des Estergesetzes s. Z. vorausgesehen worden war, in der Kälte mit Alkohol und Salzsäure nur einen Dimethylester giebt, indem das mittlere Carboxyl nicht angegriffen wird. Im Verfolg der, das Verhalten des Carboxyls betreffenden Ueberlegungen, welche ich kürzlich²⁾ mitgetheilt habe, entstand nun die Frage, ob diese Säure — in Bezug auf das mittlere Carboxyl — nur zu den schwer — oder zu den gar nicht esterificirbaren Körpern gehöre. Mit Bestimmtheit war dies *a priori* nicht zu beantworten, doch legte die leichte Anhydridbildung der Säure sowie das Verhalten der Tetra-Chlorphtalsäure bei der Esterbildung die Vermuthung nahe, dass die Hemimellithsäure sich in der Hitze anhydrisiren und dann, gemäss den Ermittlungen von Graebe und Leonhardt, einen Triester geben werde. Dies ist in der That der Fall. Eine Probe schön krystallisirter Hemimellithsäure, welche ich der Güte des Hrn. Gräbe verdanke, wurde, nachdem sie von Krystallwasser befreit war, in kochender methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden lang einem lebhaften Salzsäurestrome ausgesetzt. Hierbei entstand, wenn auch nur in kleiner Menge, der von Graebe und Leonhardt auf anderem Wege erhaltene Trimethylester.

Dieser Körper ist auffallenderweise in Wasser nicht unerheblich löslich — eine Eigenthümlichkeit, welche mich anfänglich an seiner Identität zweifeln liess. Ich fand indessen dieselbe an einem Präparate wieder, welches aus hemimellithsaurem Silber und Jodmethyl dargestellt worden war. Diese Eigenschaft bewirkt, dass die in der Hitze mit Alkohol und Salzsäure behandelte Lösung durch Wasser anfänglich nicht gefällt wird, was leicht zu einem Uebersehen des neutralen Esters führen kann. Bei längerem Stehen krystallisirt derselbe jedoch — und zwar sogleich in ziemlich reinem Zustande — aus der Flüssigkeit aus.

Dass der hindernde Einfluss bei der Carboxylgruppe nicht, wie bei den übrigen Radicalen (Fl, OH, CH₃ einerseits, Cl, Br, J, NO₂ andererseits) in jedem einzelnen Falle nach dem Gewichte des

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 217.

²⁾ Diese Berichte 29, 839, Fussnote 4.

Radicals vorausgesagt werden kann, hängt, wie ich schon neulich (a. a. O.) entwickelte, unzweifelhaft mit der leichten Anhydridbildung zusammen, welche die »Phtalsäuren« häufig zeigen. Um solche Säuren aber handelt es sich hier stets, da ja bei den in Frage stehenden Körpern mindestens 2 Carboxyle neben einander vorkommen müssen; diese bedingen die leichte Anhydridbildung, die Anhydride aber zeigen, nach den Versuchen von Graebe und Leonhardt, ein besonderes Verhalten, mit welchen auch meine Beobachtungen an gewissen substituirten *oo*-Dicarbonsäuren übereinstimmen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

254. Karl Weisse: Ueber die Einführung eines vierten Radicals an Stelle von Hydroxyl in das Triphenylcarbinol.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Wie ich im Juni vorigen Jahres bereits kurz angegeben, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer in das Triphenylcarbinol mittels Phosphorsäureanhydrid einen Thiophenrest eingeführt, und dabei ganz leicht den gewünschten Körper, das Triphenylthienylmethan, $C(C_6H_5)_3C_4H_3S$ erhalten. Zu erwähnen ist noch, dass der Schmelzpunkt desselben um 2° zu hoch angegeben wurde, dass er also bei 237° liegt. Ich habe mich nun eingehender mit dem Studium des neuen Körpers beschäftigt. Zunächst löste ich denselben in der gerade erforderlichen Menge Eisessig und gab zu der heissen Lösung Brom im Ueberschuss. Beim Erkalten im Eisschrank schied sich ein neuer halogenhaltiger Körper in langen schönen Nadeln aus, die constant bei $191-192^\circ$ schmolzen und keiner weiteren Reinigung bedurften. Die Analyse ergab Zahlen, die auf das Monobromderivat stimmten.

Analyse: Ber. Procente: C 68.14, H 4.20, S 7.90, Br. 19.75.

Gef. » » 67.84, » 4.35, » 7.83, » 19.70.

Nitrirungsversuche erwiesen sich als erfolglos, was zu erwarten war, da ja schon Levi mit seinem, um eine Phenylgruppe ärmeren Körper, dem Diphenylthienylmethan, zu dem gleichen Resultate gekommen war. Ich erhielt wohl einen stickstoffhaltigen Körper; aber derselbe liess sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren und aus vielen Analysen liess sich schliessen, dass er keine constante Zusammensetzung besitze. Auch eine nochmalige stärkere Nitrirung führte zu keinem besseren Resultate. Endlich machte ich noch zwei weitere Versuche, auf einem andern Wege zu einem Nitroderivate zu gelangen. Ich suchte nämlich Mononitrothiophen mit Triphenylcarbinol