

so in Bezug auf die Wirkung von Lösungsmitteln und die Bildung ätherartiger Derivate.

Ueber diese Punkte behalten wir uns specielle Angaben für spätere Mittheilungen vor.

Die einzige Schlussfolgerung, welche sich aus dieser Reihe von Beobachtungen ziehen lässt, ist die, welcher wir schon vorweg Ausdruck gegeben haben, dass nämlich das in Rede stehende Derivat der Thiosulfocarbonsäureester einer Alkalicellulose ist.

Die gleichfalls mögliche Voraussetzung, dass sich bei der ursprünglichen Reaction ein Mono- oder Trithiocarbonat bilde, ist nicht im Einklang mit den Beobachtungen und auch von vornherein unwahrscheinlich. Diese Annahmen werden noch unwahrscheinlicher: 1. durch die Beobachtung, dass keine solche Reaction, wie die beschriebene, mit Alkalicellulose und Kohlenoxysulfid eintritt und 2. dadurch, dass es kein Anzeichen irgend welcher Art dafür giebt, dass ein Schwefelatom mit dem Celluloserest in Bindung steht.

Andererseits legt die Bildung von Cellulosethiocarbonaten die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Kohlensäureestern der Cellulose oder Cellulosecarbonsäure nahe, und der Beweis von der Bildung derselben würde neue Ansichten über die Thätigkeit der Cellulose in der Pflanze und die allgemeine Physiologie der Pflanzenzelle eröffnen.

Die obigen Zeilen sind als eine vorläufige Mittheilung anzusehen; es leuchtet ein, dass eine Reihe weiterer Entwicklungen aus diesen Untersuchungen hervorgehen, und wir sind damit beschäftigt, das neue erschlossene Gebiet weiter zu erforschen.

218. J. W. Brühl: Die Ester der Camphersäure.

(Bingegangen am 4. Mai.)

Unlängst theilte ich gemeinsam mit Hrn. R. Braunschweig Versuche über die Ester der Camphersäure mit¹⁾, welche eine Fortsetzung der vor Jahresfrist von uns veröffentlichten Arbeiten über den gleichen Gegenstand²⁾ bildeten. In unserer letzten Mittheilung wurde eine Methode zur directen Darstellung der sogenannten Ortho-Estersäuren angegeben, bestehend in der Einwirkung von Camphersäurehydrid auf die Alkohole oder ihre Natriumverbindungen und es wurde gezeigt³⁾, dass dieses Verfahren einer allgemeinen Anwendbarkeit zur Erzeugung von sauren Estern fähig ist. Da das Campher-

1) Diese Berichte 26, 284. 2) a. a. O. 25, 1796.

3) loc. cit. 26, 284 und 337.

säureanhydrid mit der gleichen Leichtigkeit wie die Anhydride der Bernsteinsäure, Methylbersteinsäure und Phtalsäure durch Erwärmen mit Alkoholen in die sauren Ester umgewandelt wird, so zogen wir daraus den Schluss, dass dies als ein weiteres Argument zu Gunsten der Bibasicität der Camphersäure und gegen die Auffassung ihres Anhydrides als Lacton (Friedel) zu betrachten sei, um so mehr, als Ester von Oxysäuren noch nie durch Einwirkung der Lactone auf Alkohole erhalten worden sind.

Hr. James Walker hat sich nun bewogen gefunden, diesen unseren Mittheilungen einen Commentar anzuhängen.¹⁾ Er macht zunächst darauf aufmerksam, dass er die Darstellung der sauren Orthoester der Camphersäure mittels Natriumalkoholaten vor uns publicirt habe. Dies ist richtig; seine kurz vor unserer letzten Mittheilung veröffentlichte Abhandlung²⁾ — im übrigen zum grössten Theil eine Wiederholung unserer früheren Versuche — ist uns zu spät bekannt geworden, um noch Erwähnung zu finden. Unsere Arbeiten über die Einwirkung von Alkoholaten auf die Anhydride waren übrigens längst vor dem Erscheinen der Walker'schen Abhandlung abgeschlossen. Ferner ist noch zu bemerken, dass es Hrn. Walker unbekannt geblieben war, dass man dieselben Producte durch Anwendung der freien Alkohole erhält, was uns gerade als das Wesentlichste erscheint. Die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Camphersäureanhydrid hat auch Hr. Cazeneuve schon beschrieben³⁾, und zwar viel früher als Hr. Walker, was dieser nicht erwähnt, wir aber angeführt haben.⁴⁾

Hr. James Walker fühlt sich zu der Erklärung gedrungen, dass die von uns nachgewiesene Bildungsweise der sauren Ester aus Camphersäureanhydrid und Alkoholen nicht als weiteres Argument gegen die Auffassung dieses Anhydrides als Lacton gelten darf. Er beruft sich dabei auf die von Fittig und Ström⁵⁾ nachgewiesene Bildung des γ -äthoxybuttersauren Natriums aus Natriumäthylat und Butyrolacton⁶⁾. Hierbei übersieht er aber, dass wir anlässlich dieser Frage gar nicht von der Einwirkung von Natriumalkoholaten gesprochen haben, sondern von derjenigen der freien Alkohole. Herr

¹⁾ Diese Berichte 26, 600.

²⁾ Dieselbe erschien im Decemberheft 1892 des Journ. Chem. Soc., unsere Mittheilung wurde im Januar a. c. an die Redaction der »Berichte« abgesandt.

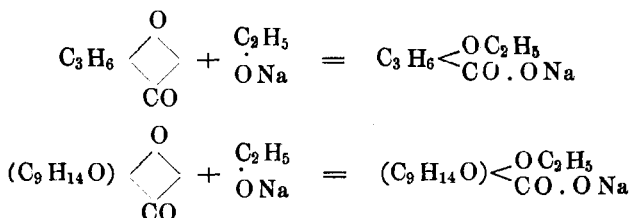
³⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, 244. ⁴⁾ Diese Berichte 26, 286.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 267, 200.

⁶⁾ Das äthoxybuttersaure Natrium verdankt hier seine Entstehung einer Nebenreaction, wie Fittig ausdrücklich bemerkt (S. 186); als Hauptproduct wird das Dibutolacton gebildet. Andere Lactone geben gar keine äthoxy-sauren Salze. Das Camphersäureanhydrid verhält sich insofern anders, als es mit Natriumalkoholaten ausschliesslich und quantitativ die Estersalze liefert.

James Walker sagt zwar zum Schluss: »Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass durch Erhitzen des Lactons auf genügend hohe Temperatur mit Alkohol eine ähnliche Sprengung des Lactonringes stattfinden würde.« Derartige beweislose Behauptungen haben aber in der Chemie keinen Cours. Ein der Autorität des Hrn. James Walker in diesen Dingen mindestens Ebenbürtiger schrieb mir vor einigen Monaten auf meine Anfrage, ob ihm bekannt sei, dass irgend ein Lacton durch Erwärmen mit freien Alkoholen esterificirbar sei, dass ihm kein Fall dieser Art bekannt geworden wäre — es war dies Hr. Fittig.

Uebrigens kann auch die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Butyrolacton hier nicht als Gegenargument gelten, sonst müsste diese Reaction beim Camphersäureanhydrid in gleicher Weise verlaufen



also derjenige Ester entstehen, in welchem nach Friedel das Alkyl *nicht* in die Carboxylgruppe eintritt, somit der Alloester der Camphersäure. Thatsächlich erhält man aber den Orthoester. Die vermeintliche Berichtigung des Hrn. James Walker ist somit ganz irrig.

Heidelberg, im Mai 1893.

219. A. Töhl und R. Eckel: Reactionen des Jodmesitylens.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 5. Mai.)

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen über die umlagernde Einwirkung der Schwefelsäure auf halogenisirte Benzolkohlenwasserstoffe geht hervor, dass von den Halogenen das Jod am leichtesten, das Chlor am schwersten übertragen wird. Während z. B. Bromdurol unter dem Einflusse der Schwefelsäure Dibromdurol und die durch Schwefelsäure aus Durol entstehenden Producte liefert, entstehen aus Chlordurol¹⁾ Chlorpentamethylbenzol und Chlortrimethylbenzol. Bezüglich der Einwirkung von Schwefelsäure auf jodirte aro-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1527.