

Mesitylbuttersäure erlangen zu können. Es zeigte sich aber, dass die Säure durch Jodwasserstoff in Mesitylen und Bernsteinsäure gespalten wird. Concentrirte Salzsäure bewirkte die gleiche Spaltung. Diese Erscheinung ist auffallend, da sonst eine solche Spaltung aromatischer Ketone nicht eintritt und daher die Annahme nahe liegt, sie wäre durch die Anwesenheit der Carboxylgruppe bedingt. Wenn dies der Fall ist, so erscheint es bemerkenswerth, dass die Glyoxylsäuren, bei welchen doch die Carboxylgruppe mit dem Ketoncarbonyl sogar direct verbunden ist, bei der angegebenen Behandlung sich vollkommen beständig erweisen und nicht, in analoger Weise, in Kohlenwasserstoff und Oxalsäure gespalten werden. —

Meinen Assistenten HHrn. Dr. G. Heyl und Dr. M. v. Recklinghausen danke ich bestens für die erfolgreiche Hilfe, welche sie mir bei den beschriebenen Versuchen geleistet haben<sup>1)</sup>.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

#### 254. J. van Loon: Ueber Esterbildung bei der Mellithsäure und den beiden Hydromellithsäuren.

(Eingang. am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Bei der Untersuchung der Mellithsäure constatirten schon Wöhler und Schwarz<sup>2)</sup> zu ihrer Ueberraschung, dass dieselbe mit Alkohol und Säuren keinen Ester gebe, und erst durch die später eingeführte Methode der Behandlung von Silbersalzen mit Jodalkylen gelang die Darstellung der Mellithsäureester<sup>3)</sup>.

Da die Frage, ob die Mellithsäure bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure gar keinen Ester bildet, nach den neuen Untersuchungen über Esterbildung eine besondere Wichtigkeit erlangt hat, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Victor Meyer den Gegenstand von Neuem eingehend geprüft. Nach dem Estergesetz darf von der Mellithsäure die Bildung weder eines neutralen noch eines sauren Esters erwartet werden.

<sup>1)</sup> Das Manuscript der vorstehenden Abhandlung war bereits vollendet, als die interessante Arbeit von R. Wegscheider »Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung« (Monatsh. f. Chem. 16, 75) erschien, welche viele Beziehungen zu dem hier Mitgetheilten enthält. Auf den Inhalt derselben konnte daher an den bezüglichen Stellen nicht Bezug genommen werden.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 66, 49.

<sup>3)</sup> Busse und Kraut, Ann. d. Chem. 177, 272.

Zur Prüfung habe ich die folgenden Versuche angestellt, welche zeigen, dass die Mellithsäure, wie zu erwarten war, durch Alkohol und Salzsäure gänzlich unesterificirbar ist und dass die bei der Behandlung wieder gewonnene Säure keine Estersäure, sondern unveränderte Mellithsäure ist.

#### Mellithsäure.

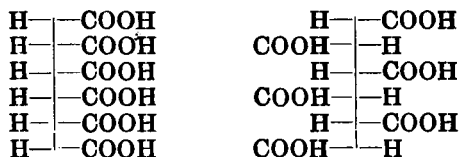
1 g Mellithsäure wurde nach der Vorschrift von V. Meyer<sup>1)</sup> esterificirt. Die mit Aether ausgezogene Flüssigkeit muss den eventuell gebildeten neutralen Ester enthalten. An Aether gab dieselbe indessen nichts ab. Löst man den Verdampfungsrückstand dieser Lösung in Wasser und neutralisirt man mit Ammon, so krystallisirt das Ammonsalz der Mellithsäure in den charakteristischen Formen aus. Beim Eintropfen der heissen Lösung dieses Salzes in kochende Silbernitratlösung fällt ein weisses körniges Silbersalz aus.

Analyse: Ber. für mellithsaures Silber.

Procents: Ag 65.8.

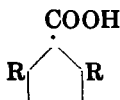
Gef.       >       > 65.8.

Nachdem somit gezeigt war, dass die Mellithsäure mit Alkohol und Salzsäure gar nicht esterificirbar ist, erschien es von grossem Interesse, die beiden isomeren Hexahydroderivate derselben der gleichen Untersuchung zu unterziehen. Nach dem herrschenden, durch A. von Baeyer auf Grund der van't Hoff'schen Arbeiten begründeten Vorstellungen über die cis- und trans-Säuren sind dieselben als cis- und trans-Form der Cyclohexanhexacarbonsäure anzusehen und können wohl, wenn man das Cyclohexan durch das Schema eines verticalen Striches andeutet, übersichtlich folgendermassen formulirt werden:



Hydromellithsäure, Isohydromellithsäure,  
unbeständig, maleinartig.       beständig, fumarartig.

Die Formulirung lässt erkennen, dass die beiden Säuren zur Prüfung der von Victor Meyer aufgestellten stereochemischen Hypothese geeignet sind. Wird die Esterbildung bei Säuren der Formel:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 510.

durch die Raumfüllung der beiden, in *o*-Stellung befindlichen Substituenten verhindert, so ist zu erwarten, dass die Hydromellithsäure der Esterbildung einen grösseren Widerstand entgegensetzen werde, als die Isohydromellithsäure. Denn bei der letzteren sind die 6 Carboxylgruppen räumlich viel weiter von einander getrennt als bei der Isomeren, bei welcher die Nähe der sämtlichen Gruppen die Esterbildung wohl zu verhindern geeignet erscheint.

Diese Erwägungen gaben die Veranlassung, das Verhalten der beiden Säuren bei der Esterbildung zu studiren.

Vorläufige Versuche ergaben, dass die beiden Säuren bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure keine neutralen Körper liefern, sondern dass als Producte der Reaction nur stark saure, in Wasser leicht lösliche Substanzen entstehen, welche man zunächst wohl geneigt sein konnte, in beiden Fällen für die unveränderten Säuren zu halten. Freilich gelang es nicht, die beiden Producte ganz als solche rein zu erhalten. Da die Hydromellithsäure bekanntlich eine hygroskopische, aus einem complicirten Gemenge schwer rein zu erhaltende Verbindung ist, und da die, aus Isohydromellithsäure erhaltene Säure sich verschieden von dieser erwies, insofern für das Silbersalz derselben ein geringerer Silbergehalt gefunden wurde, so habe ich, um die Frage nach etwaiger Bildung saurer Ester in ganz unzweideutiger Weise zu entscheiden, folgenden Weg eingeschlagen:

Die beiden Säuren wurden mit Alkohol und Salzsäuregas in der bekannten Weise behandelt, die erhaltenen Producte nach völliger Beseitigung des Alkohols (in der weiter unten zu beschreibenden Weise) scharf getrocknet und dann durch mehrtägiges Kochen mit wässriger Natronlauge am Rückflusskühler verseift; alsdann wurde geprüft, ob hierbei Methylalkohol gebildet werde oder nicht. Das Ergebniss war:

Die Hydromellithsäure ergab nicht die geringste Spur von Methylalkohol, während aus der Isohydrosäure Methylalkohol in Substanz isolirt werden konnte, welcher in Jodmethyl übergeführt wurde. Letzteres wurde völlig rein erhalten und mit aller Sicherheit identificirt. Im Folgenden gebe ich die genaue Beschreibung der Versuche.

#### Hydromellithsäure.

Die Hydromellithsäure stellte ich nach Baeyer<sup>1)</sup> dar durch Reduction der Mellithsäure mittels Natriumamalgam. Die Reaction gelingt am besten, wenn man auf dem Wasserbad erhitzt und Kohlensäure durchleitet. Die Säure wird mittels ihres Bleisalzes isolirt und daraus mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Beim Eindampfen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 7, 1.

der Lösung bleibt sie als hygroskopischer, sehr zäher Syrup zurück, der später undentlich krystallinisch wird, ganz wie es Baeyer beschreibt. 4 g Hydromellithsäure wurden in bekannter Weise esterificirt. Nach 12 Stunden setzt man soviel verdünnte Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit nur noch ganz schwach sauer reagirt, dampft zur Trockne und erhitzt während eines Tages auf dem Wasserbad, um den Alkohol ganz auszutreiben. Den Rückstand verseift man durch zweitägiges Kochen mit verdünnter Natronlauge, und destillirt dann mit dem Hempel'schen Aufsatz 100 ccm ab. Diese 100 ccm werden noch zweimal fractionirt; so wurde eine Fraction von 4 ccm erhalten. Aus dieser Flüssigkeit konnte durch Sättigen mit Potasche kein Alkohol abgeschieden werden, während es mir sehr wohl gelang, aus 400 ccm Wasser 0.1 g absichtlich zugesetzten Methylalkohol zu isoliren.

Das Ergebniss zeigt, dass das Einwirkungsproduct von Methylalkohol und Salzsäure auf Hydromellithsäure sicher kein Ester ist, wie Baeyer, der es zuerst (in der Aethylreihe) gelegentlich darstellte, aber nicht analysirte, vermuthet hatte.<sup>1)</sup> Die Reindarstellung eines Silbersalzes aus dem Producte gelang mir nicht. Dies ist wohl eine theilweise veränderte, vielleicht zum Theil anhydrisirte Hydromellithsäure.

#### Isohydromellithsäure.

Die Isohydromellithsäure stellte ich nach Baeyer<sup>2)</sup> dar durch Erhitzen von Hydromellithsäure mit Salzsäure auf 180°. Sie bildet weisse, harte Prismen, die in Wasser leicht löslich sind, schwer aber in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: C 41.4, H 3.4.  
Gef. » » 41.6, » 3.1.

Zur weiteren Identificirung stellte ich den neutralen Methylester aus dem Silbersalz und Jodmethyl dar; er zeigte den von Baeyer angegebenen Schmelzpunkt 124°.

Mit 7 g dieser Säure wurde genau verfahren wie bei der Hydromellithsäure angegeben; bei dieser Operation konnte ca. 0.7 ccm feuchter Methylalkohol in Substanz isolirt werden. Dieses lieferte beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° ein Oel, das aus dem mit Wasser verdünnten Inhalt der Röhre mit Wasserdampf gewonnen wurde. Nachdem es mit einer Spur Kalilauge entfärbt, gewaschen und getrocknet war, zeigte es den Sdp. 42.5° des Jodmethyls.

Demgemäss liefert die Isosäure, im Gegensatz zu ihrer isomeren, bei der Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure zwar keinen neutralen, wohl aber einen sauren Methylester.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. 7, 18.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 7, 43.

Dieser wurde in Silbersalz übergeführt, dessen Metallgehalt auf die Formel:

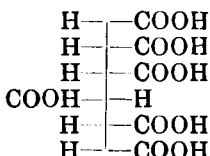


stimmte:

Analyse: Ber. Procents: Ag 60.2.  
Gef. » » 60.3.

In diesen der Theorie nach vorauszusehenden Ergebnissen darf eine neue Stütze der stereochemischen Hypothese über die Ursache des Estergesetzes erblickt werden.

Der Umstand, dass in der Isohydromellithsäure nur ein Carboxyl durch Alkohol und Salzsäure esterificirbar ist, lässt es möglich erscheinen, dass in ihr nur ein Carboxyl aus der cis- in die trans-Stellung übergegangen sei, dass sie also die Constitution



besitze. Diese Formel lässt vermuthen, dass die Säure leicht einen Monoester, etwas schwieriger einen Triester geben werde. Die Darstellung dieses letzteren mittels Alkohol und Salzsäure ist mir indessen trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

#### Berichtigungen:

- Jahrg. 28, Heft 1, S. 97, Z. 10 v. u. lies: »[(CH<sub>3</sub>. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> = J]<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>« statt  
»[(CH<sub>3</sub>. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) = J]Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>«.
- » 28, » 7, S. 822, Z. 11 v. u. lies: »Sedgwick« statt: »Sedzwick«.
- » 28, » 7, S. 920, Z. 7 v. o. lies: »γ-ζ« statt »p-φ«.
- » 28, » 7, S. 920, Z. 8 v. o. am Ende der Formel lies: »(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>« statt  
»CCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>«.
- » 28, » 8, S. 987, Z. 7 v. u. lies: »leicht Kohlensäure abspaltet«  
statt »nicht Kohlensäure abspaltet«.
- » 28, » 8, S. 989, Fussnote 2 lies: »Journ. prakt. Chem.« statt  
»Journ. chem. Soc.«
- » 28, » 8, S. 1013, Z. 16 v. u. lies: »S 16.00 N 14.00« statt »C 16.00  
H 14.00«.