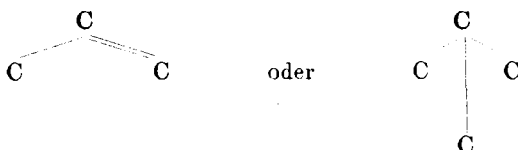


547. Georg Heyl und Victor Meyer:  
Ueber eine neue Behandlung des Benzol-Problems.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

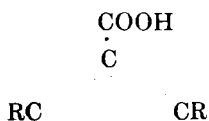
(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Im Laufe meiner Untersuchungen über Esterbildung aromatischer Säuren bin ich zu Ergebnissen gelangt, welche gestatten, die Frage, ob im Benzol die Bindung



anzunehmen sei, in einer neuen Weise zu behandeln. Diese Frage ist in endgültiger Weise zur Zeit wohl schwerlich zu beantworten, wengleich durch die Arbeiten A. von Baeyer's sowie die Ergebnisse der physikalischen Untersuchung sehr wahrscheinlich gemacht ist, dass Doppelbindungen im gewöhnlichen Sinne im Benzol nicht vorkommen. Auch meine Versuche erstreben — das möchte ich ausdrücklich hervorheben — keine definitive Beantwortung der Frage, sondern führen nur ein neues Moment in die Untersuchung ein, welches geeignet ist, das Gewicht einer der beiden Auffassungen zu vermehren. —

Bekanntlich ergaben meine Versuche, dass diejenigen aromatischen Säuren, welche die Gruppe

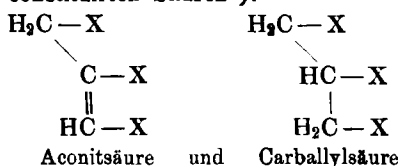


enthalten, im Gegensatz zu den übrigen nicht oder sehr schwer esterificirbar sind.

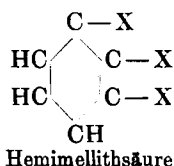
Diese Erscheinung ist eine specifisch aromatische, d. h.: durch den aromatischen Charakter der Säuren bedingte, wie wohl

der Stärke der Säure zunimmt«. Damit haben sie als die Ersten deutlich ausgesprochen, dass die Geschwindigkeit der Verseifung und die Leichtigkeit der Esterbildung im gleichen Sinne steigen und fallen. — Zu dem gleichen Ergebnisse führt übrigens schon eine Combination der Ergebnisse über die Geschwindigkeit der Esterbildung von Menschutkin (Ann. chim. phys. [5] 20, 289 (1830); 23, 14 (1831); 30, 81 (1833)) mit denjenigen von Reicher (Ann. d. Chem. 228, 257 (1885)) über die Geschwindigkeit der Verseifung, worauf auch Brühl (diese Berichte 25, 1812) hingewiesen hat.

besonders deutlich aus dem Umstande hervorgeht, dass die, im übrigen ganz analog constituirten Säuren<sup>1)</sup>:



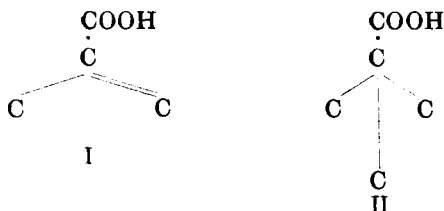
einerseits, und



andererseits sich durchaus verschieden verhalten, da die ersteren mit Alkohol und Salzsäure bei 0° glatt Tri-Ester liefern, während in der anderen das mittlere Carboxyl auf diese Weise nicht esterificirt wird. Hierbei spielt nun ohne Frage die cyclische Natur der aromatischen Substanzen eine wesentliche Rolle, wie ich das früher<sup>2)</sup> ausführlich erläutert habe; allein, dass sie nicht das allein maassgebende Moment ist, ergibt sich unzweideutig aus dem Verhalten der beiden Hydromellithsäuren, von welchen die Isohydrosäure, wenn die cyclische Bindung ausschlaggebend wäre, mit Alkohol und Salzsäure einen Hexa- oder wenigstens einen Tri-Ester geben müsste, während sie in Wahrheit so nur einen Mono-Ester liefert<sup>3)</sup>.

Hieraus ergibt sich deutlich, dass bei nicht aromatischen, wenn auch cyclischen Säuren das Verhalten bei der Esterbildung nicht nach dem von mir aufgefundenen Gesetz vorausgesagt werden kann, dass also die cyclische Bindung nicht das allein maassgebende Moment für das Verhalten der aromatischen Säuren bei der Esterbildung ist.

Bei solcher Lage der Dinge drängte sich mir die Frage auf, ob es nicht möglich sei, das Molekül einer aromatischen Säure bei offener Kette gewissermaassen nachzubilden und zwar auf zweierlei Weise, indem einmal die Bindung I, das andere Mal die Bindung II

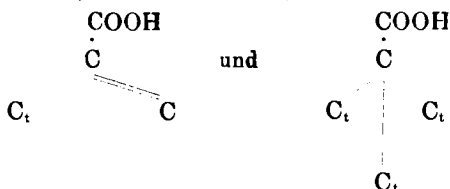


1) X bedeute COOH.

2) Diese Berichte 28, 1266.

3) van Loon, diese Berichte 28, 1270.

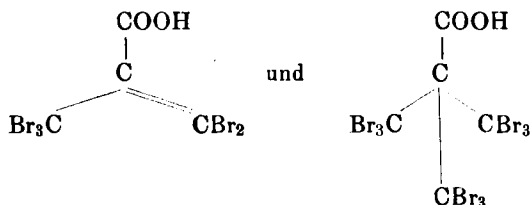
zu Grunde gelegt wird, und zu versuchen, ob von den so erhaltenen Körpern die Säure I oder die Säure II das Verhalten einer aromatischen zeigen, d. h. nicht oder schwierig esterificirbar sein werde, sobald an den beiden äusseren Kohlenstoffatomen sich kein Wasserstoff, sondern nur andere Radicale befinden. Mit anderen Worten, ich bemühte mich, zwei Säuren von den Formeln



zu erhalten ( $\text{C}_t$  bedeutet ein tertiäres, d. h. nicht mit Wasserstoff verbundenes Kohlenstoffatom) und zu versuchen, ob eine von beiden, und eventuell welche, die in der aromatischen Reihe beobachtete schwierige Esterificirbarkeit zeigen werde. Diejenige Säure, bei welcher sich diese merkwürdige Erscheinung zeigte, konnte dann in gewissem Sinne als den aromatischen Säuren analog gebaut angesehen werden.

Die Darstellung derartiger Säuren ist mit den grössten Schwierigkeiten verbunden gewesen, und die Arbeit, welche ich anfangs für eine experimentell einfache angesehen hatte, hat sich schliesslich zu einer äusserst langwierigen gestaltet.

Der mir zunächst vorschwebende Plan war, die beiden Säuren

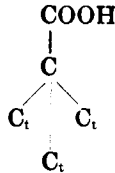


darzustellen, und zu prüfen, ob die eine derselben durch Alkohol und Salzsäure esterificirbar sein werde, die andere aber schwierig oder gar nicht.

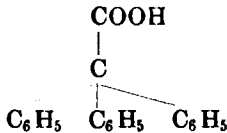
Leider erwies sich dieser Plan als unausführbar, da es mir unter keinen Umständen gelang, das Hexabromaceton, von welchem ich ausgehen wollte, mit Blausäure zu verbinden, und so zu den gesuchten Säuren zu gelangen.

Der nächstliegende Gedanke war dann, eine Säure von der Formel einer bi-tertiär substituirtten Malonsäure zu gewinnen; aber leider ist es bekanntlich unmöglich, in den Malonsäureester tertiäre aliphatische Alkyle einzuführen, sonst würde die leider bisher nicht darstellbare Dipseudobutylmalonsäure ein treffliches Beispiel der gewünschten Art geben.

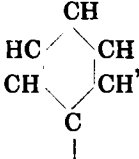
Unter diesen Umständen suchte ich nach einem leichter einföhrbaren tertiären Radical, welches ich schliesslich nur im Phenyl gefunden habe. Ein ausgezeichnetes Beispiel eines Körpers von der Formel:



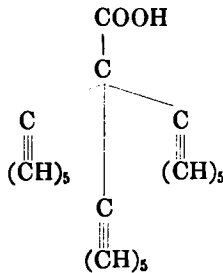
bildet die Triphenylessigsäure:



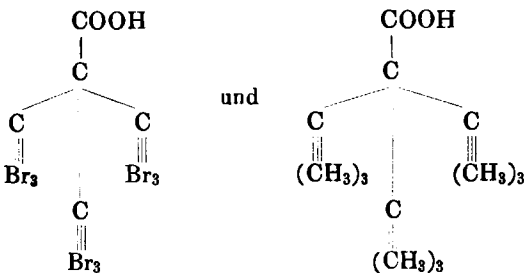
welche ich, um die Natur der 3 Phenylgruppen als tertiäre Radicale besser hervortreten zu lassen, hier folgendermaassen formuliren will,

indem ich für Phenyl, statt des üblichen Zeichens: , das

Schema  $\begin{array}{c} (\text{CH})_3 \\ ||| \\ \text{C} \\ | \end{array}$  setze:



Diese Formel lässt deutlicher hervortreten, dass das Phenyl hier ebenso gut verwandt werden kann, wie jedes andere tertiäre Radical, und dass die Triphenylessigsäure daher für die Untersuchung dieselben Dienste leistet wie die zuerst von mir aufgesuchten, zur Zeit aber nicht darstellbaren Säuren:

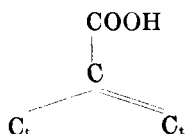


Denn es kommt eben nur darauf an, dass die 3 Kohlenstoffatome, welche mit der Gruppe

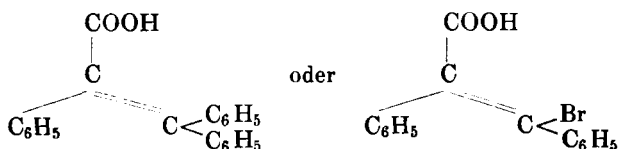


in Verbindung stehen, tertiär sind, d. h. dass sich an ihnen kein Wasserstoffatom befindet.

Beispiele für die zweite, zu meiner Untersuchung nöthige Form, für Säuren nämlich von der Formel



sind meines Wissens bis jetzt überhaupt nicht bekannt. Ich war daher bemüht, Körper von der Zusammensetzung

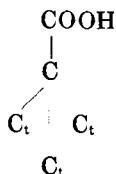


u. s. w. darzustellen.

Diese sämmtlich recht schwer zugänglichen Säuren mussten gewählt werden, da einfachere, für die Untersuchung geeignete Repräsentanten nicht zu existiren scheinen.

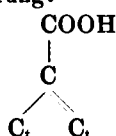
Der bei flüchtiger Betrachtung leicht sich eindrängende Gedanke, dass das Phenyl auch durch Methyl oder Aehnliches ersetzt werden könnte, ist ganz irrthümlich, da eben das Phenyl nur als tertiäres Radical wirkt, und es nothwendig ist, dass das Kohlenstoffatom, welches die Carboxylgruppen trägt, beiderseits mit 2 Kohlenstoffatomen verbunden sei, die ihrerseits keinen Wasserstoff tragen.

Im Sinne der geplanten Untersuchung konnte die Frage folgendermaassen präcisirt werden: Ist der aromatische Charakter einer Säure bedingt durch die Gruppierung:

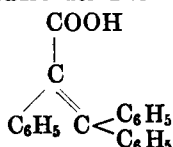


so muss sich die Triphenyllessigsäure als nicht oder schwierig esterificirbar erweisen.

Ist aber das Wesen einer aromatischen Säure dadurch gegeben, dass in derselben die Gruppierung:



vorkommt, so muss eine Säure der Formel:



sich als nicht oder schwierig esterificirbar erweisen. Das erstere Ergebniss würde in gewissem Sinne dafür sprechen, dass in den

»aromatischen« Substanzen die Gruppierung  $\begin{array}{c} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ , das zweite da-

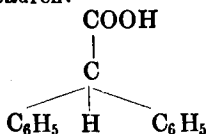
gegen, dass in ihnen die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$  anzunehmen wäre.

Bevor diese Frage experimentell in Angriff genommen und zu der Darstellung der schwer zugänglichen Säuren geschritten wurde, schien es zweckmässig, festzustellen, dass die Anlagerung von zwei

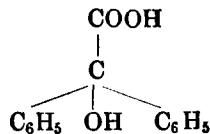
tertiären Kohlenstoffatomen an die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \end{array}$  (welche ja

beim Benzol zur Hinderung der Esterbildung genügen) bei einer offenen Kette noch nicht ausreichend ist, wie sich dies, bei der Gleichwerthigkeit der 3 nicht an Carboxyl gebundenen Valenzen des in Frage kommenden Kohlenstoffatoms, voraussehen liess.

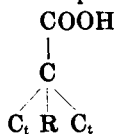
Diese Frage lässt sich beantworten durch Esterificirung der Diphenylelessigsäure und Benzilsäure, welche bequem zugängliche Beispiele solcher Säuren sind. In diesen beiden Säuren:



und



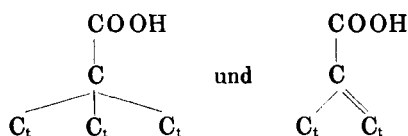
haben wir Repräsentanten von Körpern der Formel:



in welcher »R« irgend ein Radical, jedoch nicht ein tertiäres Kohlenstoffatom, darstellt.

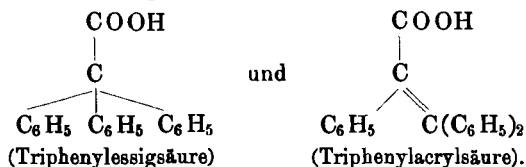
Beide Säuren lassen sich, wie zu erwarten war, mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte leicht und glatt esterificiren. Für die Benzilsäure war dies bereits festgestellt, es ist indess von mir noch besonders bestätigt worden; für die Diphenyl-essigsäure habe ich den Versuch angestellt, da der Ester der Säure bisher wahrscheinlich so noch nicht bereitet worden war. Zincke <sup>1)</sup> hat denselben vor Jahren dargestellt, giebt aber die Art der Bereitung nicht an. Nach einer gefälligen brieflichen Mittheilung war derselbe s. Z. wahrscheinlich aus dem Silbersalze bereitet worden. — Die Säure giebt mit Methylalkohol und Salzsäure nahezu quantitativ den Ester.

Nach diesen Ergebnissen war es an der Zeit, zu den entscheidenden Versuchen mit zwei Säuren der Formeln:



zu schreiben.

Als Beispiele wählte ich aus den oben erläuterten Ursachen die analog constituirten Körper:



### I. Triphenylessigsäure.

Die Darstellung dieser Säure ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden, da das leicht zugängliche Nitril bekanntlich sehr schwer verseifbar ist.

Als beste Methode zur Gewinnung kann ich folgendes Verfahren empfehlen:

Das Nitril wird nach der Vorschrift von E. und O. Fischer <sup>2)</sup> bereitet, rein dargestellt und dann ca. 50 Stunden lang ununterbrochen mit alkoholischem Kali gekocht. Nach der Mittheilung der Entdecker soll dasselbe sich hierbei in ein Polymeres verwandeln. Diese Angabe beruht vermuthlich darauf, dass die Autoren nur eine Stickstoffbestimmung, nicht aber eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Products ausführten. Da der Stickstoffgehalt beim Nitril und Amid nahezu der-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 171, 129.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 194, 260.

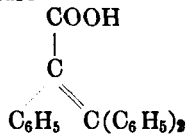
selbe ist, so konnte eine Verschiedenheit der Zusammensetzung so nicht entdeckt werden. In Wirklichkeit ist der Körper das Amid, welches selbst aus äusserst schwer verseifbaren Nitrilen bei der angegebenen Behandlung stets erhalten wird.

Nun besitzen wir in der ausgezeichneten Methode von Bouveault<sup>1)</sup> ein Mittel, auch nicht verseifbare Amide in Säuren umzuwandeln, und nach diesem Verfahren gelingt die Darstellung der Säure verhältnissmässig leicht.

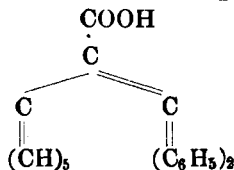
Die Triphenylacrylsäure wurde aus dem Amid nach der Bouveault'schen Methode folgendermaassen dargestellt: Je 0.2 g fein gepulvertes Amid wurden durch gelindes Erwärmen in 1 g conc. Schwefelsäure gelöst. Zu der in Eiswasser gekühlten Lösung lässt man eine eiskalte Lösung von 0.2 g Natriumnitrit in 1 g Wasser mittels eines Capillarhebers ganz langsam einfliessen. Sobald alles Nitrit zugeflossen ist, stellt man das Reagensglas in ein Becherglas mit Wasser und wärmt langsam an. Bei 60—70° beginnt heftige Stickstoffentwicklung, die bei 80—90° beendet ist. Zuletzt wird noch 3—4 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt (nicht länger!). Nach dem Abkühlen fügt man Eisstückchen zu und sammelt den dadurch abgeschiedenen gelben Niederschlag auf dem Filter. Zur Reinigung wird die rohe Säure in verdünnter Natronlauge gerade gelöst und mit Schwefelsäure vorsichtig ausgefällt. Sie scheidet sich in weissen Flocken ab, die aus Eisessig in weissen Nadeln krystallisiren. Die Säure stimmt in allen Eigenschaften mit den Angaben von E. und O. Fischer<sup>2)</sup> überein. Bei 230° erweicht sie und zersetzt sich bei 255—258° unter heftiger Gasentwicklung. Es empfiehlt sich, das Amid stets in kleinen Portionen zu verarbeiten.

## II. Triphenylacrylsäure.

Die Bereitung der Säure



oder, wie sie für unsere Zwecke deutlicher geschrieben wird:



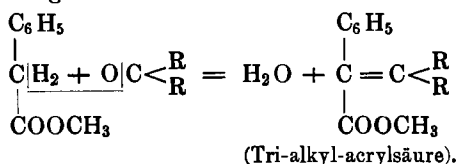
— sie ist als Triphenylacrylsäure zu bezeichnen — bot ganz

<sup>1)</sup> Bouveault, Bull. Soc. chim. [3] 9, 370.

<sup>2)</sup> E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 260.

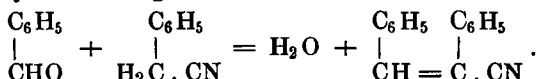


unerwartete Schwierigkeiten. Da es nach den schönen Untersuchungen von Stobbe<sup>1)</sup> leicht gelingt, die Bernsteinsäure mit Ketonen bei Gegenwart von trockenem Natriumäthylat zu condensiren, so zweifelte ich kaum, dass der Phenyllessigsäureester mit Ketonen nach der Gleichung:



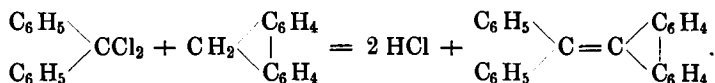
reagiren werde.

Noch hoffnungsreicher erschien der Versuch mit dem so äusserst reactionsfähigen Benzylcyanid, welches, wie ich früher<sup>2)</sup> gezeigt habe, mit Bittermandelöl mit überraschender Leichtigkeit in das Nitril der Diphenylacrylsäure übergeht:

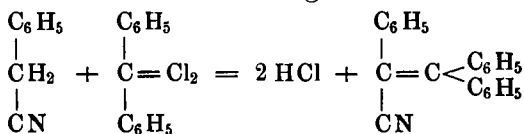


Allein alle in dieser Richtung angestellten Versuche hatten nicht den erwarteten Erfolg. Ich unterlasse es, die zahlreichen Versuche aufzuzählen, die ich noch anstellte, um auf anderm Wege zu der gesuchten Säure zu gelangen, und theile nur mit, dass ich schliesslich auf folgende Art zum Ziele kam:

Victor Kaufmann hat unter Graebe's Leitung die interessante Beobachtung gemacht<sup>3)</sup>, dass das Benzophenonchlorid sich mit Fluoren nach folgender Gleichung condensirt:



Es schien hiernach möglich, dass das Nitril der gesuchten Säure erhalten werde, wenn man das Fluoren durch Benzylcyanid ersetzte. Die Reaction sollte nach der Gleichung:



verlaufen.

Dies ist in der That der Fall. Freilich erhält man nur ungefähr  $\frac{1}{3}$  der theoretischen Menge von dem gesuchten Nitril. Die ausserdem entstehenden Nebenproducte sind bisher ölig geblieben und nicht näher untersucht worden.

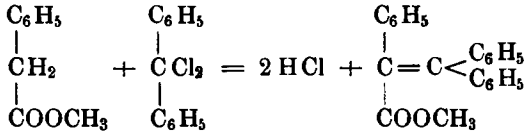
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 282, 280.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 250, 124.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 44 (1895), 1033.

Das erhaltene Nitril kann durch alkoholisches Kali in das Amid und letzteres nach Bouveault <sup>1)</sup> in die Säure verwandelt werden.

Ein anderer Weg zur Erlangung derselben beruht auf der analogen Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Phenylessigester, wobei eine Reaction im Sinne der Gleichung:



erwartet wurde. Auch diese tritt ein, allein nur in geringem Umfange, und die Ausbeute an Säure ist daher hier eine sehr kleine.

Neben dem Ester der Säure bildet sich ein prächtig krystallisirender orangerother Körper, der weiter unten als »Diphenylindon« beschrieben wird.

#### Darstellung des Triphenylacrylsäurenitrils.

Ein Molekül Benzophenonchlorid wurde mit 1 Molekül frisch destillirtem Benzylcyanid gemischt und die Mischung im offenen Reagenzrohr mit eingesenktem Thermometer allmählich auf 220° erhitzt. Von etwa 180° an trat deutliche Salzsäureentwicklung ein, die mit zunehmender Erhitzung immer stärker wurde. Das Gemisch wurde zehn Stunden lang auf 215—220° gehalten. Ein stärkeres Erhitzen ist zu vermeiden, da die Ausbeute sonst sehr verschlechtert wird. Zweckmässig ist es, das noch heisse Reactionsproduct am Abend in eine Uhrschale überzufüllen und über Nacht in den Eisschrank zu stellen. Die Masse erstarrt dann zu einem Krystallbrei. Zur Reinigung werden die Krystalle auf Thon abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Das erhaltene Nitril bildet weisse Nadeln, die bei 162—163° schmelzen. Die Resultate der Analyse sind schon in einer früheren Abhandlung <sup>2)</sup> angegeben. Charakteristisch für das Nitril ist, dass es sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit tief violetter Farbe löst.

#### Umwandlung des Nitrils in das Amid.

0.5 g reines Nitril wurden mit einer Lösung von 1 g Kalihydrat in 6 ccm Alkohol 48 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirt das Amid zum grössten Theile direct aus. Der Rest wird durch Ausfällen mit Wasser gewonnen, wobei es als hellgelbe Masse erhalten wird. Der abgeschiedene Körper wurde ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Das Amid krystallisirt in Nadelchen, die bei 223° schmelzen. Die Analyse haben wir (diese Berichte 28, 1799) mitgetheilt.

<sup>1)</sup> Bouveault, Bull. soc. chim. [3], 9, 370.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1798.

## Darstellung der Säure aus dem Amid.

0.2 g Amid wurden durch gelindes Erwärmen in der 10 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und zu der in Eis gekühlten Lösung die berechnete Menge Natriumnitritlösung durch ein Capillarröhrchen fliessen gelassen. Sodann wurde das Gefäss im Wasserbade allmählich angewärmt. Von 70° ab begann die Stickstoffentwicklung; zur Beendigung der Reaction wurde das Wasser schliesslich einige Minuten im Kochen gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Säure durch Einwerfen von Eisstückchen abgeschieden und auf dem Filter gesammelt, dann zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst; von einem geringen Rückstand wurde abfiltrirt und die alkalische Lösung tropfenweise in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Die Säure scheidet sich dann in weissen Flocken ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 212—213° schmelzende Nadeln bildet.

## Darstellung der gleichen Säure aus dem Ester.

7 g Benzophenonchlorid wurden mit 4.5 g Phenylessigsäuremethylester im offenen Reagenzrohr mit eingesenktem Thermometer 10 Stunden lang auf 220—230° erhitzt.

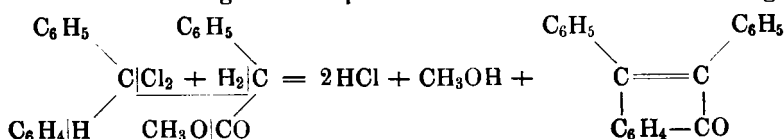
Das so erhaltene Reaktionsgemisch ist ein sehr complicirtes Gemenge, in welchem der gesuchte Ester nur in kleiner Menge vorhanden ist. Leider erstarrt dasselbe nicht, wie es beim Nitril der Fall ist, und gestattete daher nicht die einfache Isolirung durch Abpressen. Es bleibt somit nur übrig, das rohe, den Ester enthaltende Gemisch zu verseifen, was durch 18stündiges Kochen mit alkoholischem Kali bewirkt wurde. Die verseifte Masse wurde in Wasser gelöst, filtrirt und tropfenweise in stark verdünnte Schwefelsäure einfliessen gelassen, wodurch die sonst eintretende Abscheidung harziger Klumpen einigermaassen eingeschränkt wird. Der erhaltene Niederschlag besteht nur zum Theil aus der gesuchten Säure und enthält eine Beimengung, deren Beseitigung uns lange Zeit die grössten Schwierigkeiten bot. Eine Reinigung gelang uns erst, als wir fanden, dass die Beimengung nicht als wirkliche Carbonsäure gelten kann, da sie zwar in Soda, nicht aber in Ammoniumcarbonat löslich ist. Auf dies von uns erst später aufgefundene Verhalten lässt sich die Isolirung der Säure begründen: die rohe Fällung wird mit kohlen-saurem Ammon extrahirt und diese Lösung wird wiederum in verdünnte Säure langsam eintropfen gelassen. Die so erhaltene, fast farblose Säure lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren und wird dann in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 212—213° erhalten. Das Resultat der Analyse wurde bereits in einer früheren Abhandlung (diese Berichte 28, 1799) mitgetheilt. Die Säure ist identisch mit der zuvor beschriebenen, aus dem Nitril gewonnen. —

## Diphenyl-Indon.

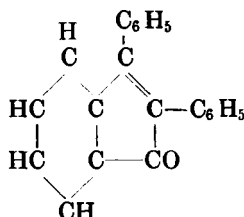
Oben wurde erwähnt, dass bei der Synthese des Triphenylacrylsäureesters ein Nebenproduct entstehe, welches bei einmonatlichem Stehenlassen des rohen Reaktionsgemisches auskrystallisirte. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Lignoïn gereinigt, stellt dasselbe prachtvolle, dunkelorange rothe Krystalle von lebhaftem Diamantglanz dar, welche bei 150—151<sup>o</sup> schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die fein gepulverte Substanz mit prachtvoll smaragdgrüner Farbe, welche beim Erwärmen in Gelbroth übergeht. Die Analyse ergab die Formel C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O:

Ber. Procente: C 89.36, H 4.96.  
Gef. » » 89.25, 89.06, » 4.90, 4.94.

Die Entstehung des Körpers erklärt sich nach der Gleichung:



welche für den Körper die Structur eines Diphenyl-keto-indons [Diphenylindons] höchst wahrscheinlich macht:



Die intensive Färbung eines solchen Körpers ist nicht auffallend, da die meisten Derivate des Indons stark gefärbt sind.

Eine eingehende Untersuchung dieses schönen Körpers soll die Constitution desselben weiter begründen und die Abkömmlinge und Umsetzungen desselben kennen lehren.

## Ester-Bildungs-Versuche.

Nachdem wir endlich in den Besitz der beiden, für die Untersuchung erforderlichen Säuren gelangt waren, konnte zur Esterificirung geschritten werden. Allein hier trat uns wieder eine neue Schwierigkeit entgegen, welche sich aus dem, in der vorstehenden Abhandlung über das Verhalten complicirter aromatischer Säuren bei der Esterbildung Mitgetheilten ergibt. Dort habe ich darauf hingewiesen, dass hochmolekulare, mehr als 2 Phenylgruppen enthaltende Säuren sehr wenig reactionsfähig sind und von Alkohol und Salzsäure in der Kälte wenig angegriffen werden, welches auch immer ihre Constitution sei.

So habe ich gefunden, dass sowohl die beiden hier in Betracht kommenden Säuren, wie auch die ganz anders constituirte Triphenylpropionsäure:  $(C_6H_5)_3 \equiv C-CH_2-COOH$ , welche mir durch die Güte ihres Entdeckers <sup>1)</sup>, Professor Henderson in Glasgow, zur Verfügung stand, durch Salzsäure und Alkohol in der Kälte ganz wenig esterificirt werden; bei genau der gleichen Behandlung, welche ich immer anwende und welche bei den gewöhnlichen aromatischen Säuren 90—97 pCt. Ester lieferte, gab sie nur 8.4 pCt. Ester. Dennoch liegt in ihrer Constitution keinerlei Hinderniss für glatte Esterificirbarkeit, und so lieferte sie denn auch bei der Behandlung nach dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen Verfahren von E. Fischer 93.6 pCt., bei Behandlung mit Salzsäuregas in der Kochhitze 97.6 pCt. Ester.

Aehnlich verhalten sich auch die Triphenylelessigsäure und die Triphenylacrylsäure, von denen bei der Behandlung mit Salzsäuregas und Alkohol in der Kälte die erstere 3.45 pCt., die zweite 22.3 pCt. Ester liefert.

Man ist daher genöthigt, Säuren von so complicirter Constitution auf ihr Verhalten bei der Esterbildung stets in der Hitze zu untersuchen, d. h. nach dem von mir bei der vergleichenden Untersuchung des hemmenden Einflusses der Gruppen  $CH_3$ ,  $NO_2$ , Br, Cl u. s. w. angewandten Verfahren <sup>2)</sup>.

Die zu untersuchende Säure wird in kochendem Methylalkohol gelöst oder in demselben suspendirt, und durch die am Rückflusskühler kochende Flüssigkeit 3 Stunden lang ein Strom trockner Salzsäure geleitet. Die weitere Verarbeitung auf Ester und unangegriffene Säure ist dann ganz die gleiche wie bei den sonstigen Versuchen. Zur Ausführung des Versuches, der im Laufe dieser Arbeiten sehr häufig angestellt werden musste, bedient man sich zweckmässig eines Kölbchens mit eingeschliffenem Rückflusskühler, so dass die Salzsäure immer nur mit Glastheilen in Berührung kommt. Das Verfahren ist zwar in der Ausführung fast ebenso einfach wie das sonst von mir benutzte, allein es hat bei manchen Säuren den Nachtheil, dass die Resultate, bezw. die Unterschiede in den numerischen Ergebnissen der Esterbildung nicht so präcis und überraschend sein können wie bei dem Verfahren in der Kälte. Zwar, wenn die Substituenten Chlor, Brom oder Nitro sind, ist das nicht der Fall, da diese, wie ich l. c. gezeigt habe, ihre hemmende Wirkung auch beim Arbeiten in der Kochhitze vollkommen ungeschwächt beibehalten. Dagegen wird bei Substituenten mit kleinerem Molekulargewicht, wie Methyl oder Hydroxyl — welche auch in der Kälte vollständig oder nahezu vollständig hemmend wirken —, in der Hitze die hemmende Wirkung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1014.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1259.

erheblich verringert, wie ich seiner Zeit<sup>1)</sup> an den Beispielen der Mesitylencarbonsäure, Thymotinsäure und *o*-Phenylsalicylsäure nachgewiesen habe. Nun wirkt aber das Phenyl hier lediglich als tertiäres Radical der Formel:  $-\text{C}\equiv(\text{CH})_3$ , und es sind also die 5 CH-gruppen die »hemmenden Substituenten«, welche den beiden orthoständigen Substituenten im Benzol zu vergleichen sind. Da nun die hemmende Wirkung, wie an früheren Beispielen ausführlich erörtert worden ist, nur durch das direct mit dem Benzol verbundene Atom, nicht aber durch die entfernteren Atome ausgeübt wird<sup>2)</sup>, so ist klar, dass das Phenyl, in welchem die hemmende Wirkung durch die CH-gruppen ausgeübt wird, in seiner Wirkungsweise etwa dem Methyl verglichen werden muss. Es kann daher bei derjenigen der beiden Säuren, welche ihrer Constitution nach einer diorthosubstituirten Benzoësäure entspricht, in der Hitze nicht das vollkommene Ausbleiben der Esterificirbarkeit, sondern nur eine bedeutende Erschwerung derselben erwartet werden.

Wenn nach diesen Erwägungen das zu erwartende Resultat nicht ein so völlig scharfes sein konnte, wie bei den isomeren substituirten Benzoësäuren, bei welchen die eine Null, die andere 97 pCt. Ester liefert, so war dasselbe dennoch günstiger als ich nach den dargelegten Umständen gehofft hatte, und lieferte eine unzweideutige Antwort auf die gestellte Frage; es gab nämlich bei der Esterificirung in der Hitze: Triphenylessigsäure:

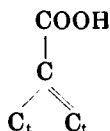
20 pCt.

der theoretischen Menge an Methylester. Dagegen lieferte Triphenylacrylsäure

96 pCt.

der theoretischen Menge an Methylester.

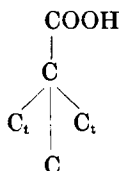
Dies Ergebniss lässt keinen Zweifel. Offenbar besteht bei der Triphenylessigsäure die gleiche Schwierigkeit der Esterificirung durch Alkohol und Salzsäure, welche bei der Mesitylencarbonsäure und deren Analogen constatirt worden ist, während bei der Triphenylacrylsäure eine durch die Constitution bedingte Erschwerung der Esterbildung durchaus nicht vorhanden ist. Es zeigt sich also, dass, bei sonst völlig ähnlicher Constitution, eine Säure der Formel



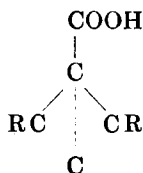
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1259.

<sup>2)</sup> Hr. stud. H. Erb hat u. A. im hiesigen Laboratorium nachgewiesen, dass die Cetylgruppe keinen grösseren Einfluss ausübt als die Methylgruppe, was bei der stereochemischen Auffassung des Vorgangs vorauszusehen war. Die entfernteren Kohlenstoffatome können, aus räumlichen Gründen, eine hemmende Wirkung natürlich nicht ausüben.

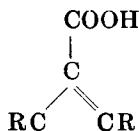
leicht, dagegen eine solche der Formel



äusserst schwierig esterificirbar ist und dass also nur die letzte, nicht aber die erste, in ihrem Verhalten bei der Esterbildung sich den zweifach ortho-substituirtten Benzoësäuren analog verhält. — Im Sinne der in der Einleitung gegebenen Darlegung besitzt also nicht die erste, sondern nur die zweite der beiden Säuren die hier in Betracht kommende, specifisch aromatische Eigenschaft, bei allseitiger tertiärer Bindung des die Carboxylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms schwierig esterificirbar zu sein, und es deutet daher das Ergebniss der Esterificirungs-Versuche darauf hin, dass in den nicht esterificirbaren Benzoësäuren die Gruppe



nicht aber die Gruppe



anzunehmen sei. Von den Benzoësäuren aber ergibt sich der Rückschluss auf das Benzol von selbst, und es kann daher das Schlussresultat dieser Arbeit dahin zusammengefasst werden, dass — nach den Resultaten der Esterificirungsversuche — die aromatische Natur nicht durch das Vorkommen der

Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$  bedingt wird — dass dagegen Körper,

welche die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \\ / \quad | \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$  enthalten, sich in der hier unter-

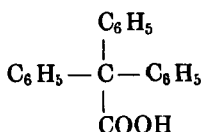
suchten Beziehung den aromatischen Substanzen analog erweisen.

Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass dies auf so ganz anderer experimenteller Basis erlangte Ergebniss in

Uebereinstimmung steht mit den Resultaten, welche A. von Baeyer in seinen monumentalen Untersuchungen über die Constitution des Benzols erhalten hat.

Nunmehr möchte ich einige Einwände kurz discutiren, welche der vorliegenden Untersuchung principiell gemacht werden könnten.

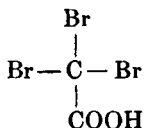
Zunächst könnte man einwenden, dass Säuren, welche 3 Phenyle an demselben Kohlenstoffatom enthalten, überhaupt nicht oder schwer esterificirbar seien. Um diesen Einwand zu widerlegen, habe ich die schon vorhin erwähnte Untersuchung der Triphenylpropionsäure,  $(C_6H_5)_3C-CH_2-COOH$ , ausgeführt, welche, obwohl der Triphenylacessigsäure ähnlich zusammengesetzt, dennoch in der Hitze 96 pCt. Ester lieferte. Dieser Einwand ist dadurch vollkommen beseitigt. Man könnte dann aber weiter einwenden, dass bei der Triphenylacessigsäure das die Carboxylgruppe tragende Kohlenstoffatom von 3 sehr grossen Radicalen (Phenyl) umgeben sei:



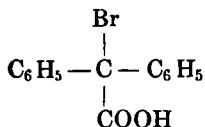
und dass dadurch das Carboxyl vor dem Angriff durch Alkohol und Salzsäure geschützt wäre. Ein solcher Einwand wird indessen durch die Thatsachen nicht gestützt, wie ich durch besondere Untersuchungen nachzuweisen mich bemüht habe. In Betracht zu ziehen ist hierbei einerseits ein genau bekannter, andererseits ein weniger sicher festgestellter Factor: einerseits das Molekulargewicht und andererseits die Raumerfüllung der Phenylgruppe.

Ziehen wir nur das Molekulargewicht in Betracht, so lässt sich der Einwand in einfacher Weise beseitigen: Ein Radical, dessen Gewicht demjenigen des Phenyls fast ganz gleich ist, ist das Brom ( $Br = 80$ ,  $C_6H_5 = 77$ ).

Nun ist bekannt, dass die Tribromacessigsäure:



mit der grössten Leichtigkeit esterificirbar ist. Ich habe auch zum Ueberfluss noch die Diphenylbromacessigsäure:

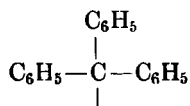




untersucht. Man erhält sie, wenn man Benzilsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 130° erhitzt. Die so erhaltene Säure, die ich übrigens, wie auch Zincke<sup>1)</sup> (der sie auf andere Weise erhielt), nicht völlig rein gewonnen habe, lässt sich ganz glatt und leicht esterificiren.

Nicht ganz so einfach und entscheidend lässt sich der Einwand unter Berücksichtigung der Raumerfüllung der Phenylgruppen beantworten, da uns zur Zeit, wie ich neulich<sup>2)</sup> zu erörtern Gelegenheit hatte, ein sicheres Maass für die relativen Raumerfüllungen nicht zur Verfügung steht. Es lässt sich dagegen auf dem Wege des Analogieschlusses zeigen, dass die drei, ein Kohlenstoffatom umgebenden Phenylgruppen als solche eine derartige hemmende Wirkung nicht ausüben:

Zunächst ist bekannt, dass tertiäre aliphatische Radicale sich nicht in den Malonsäureester einführen lassen, was wohl Mancher geneigt war, auf die räumliche Gestalt derselben zurückzuführen. In Wirklichkeit beruht die Erscheinung indessen lediglich auf dem leichten Zerfallen der tertiären aliphatischen Halogenverbindungen in Halogenwasserstoff und Alkylene, was Henderson<sup>3)</sup> dadurch bewiesen hat, dass er das tertiäre Radical:



im Gegensatz zu dem tertiären Butyl mit der grössten Leichtigkeit in den Malonsäure-Ester einführen konnte. Hier also üben die drei Phenylgruppen durchaus keine hemmende Wirkung aus.

Noch beweisender ist ein Versuch, welchen ich durch Hrn. K. Weisse anstellen liess, und über welchen dieser bereits<sup>4)</sup> kurz berichtet hat.

Die Thatsache, dass es nicht gelingt, ein Tetraphenylmethan darzustellen, sondern dass man bei allen Versuchen zu seiner Gewinnung immer nur seine Spaltungsproducte erhält, ist früher so gedeutet worden, dass die Raumerfüllung der 4 Phenylgruppen die Anlagerung derselben an ein Kohlenstoffatom verhindere. Wenn das der Fall wäre, so könnte man vermuthen, dass auch, nachdem 3 Phenyle an 1 Kohlenstoffatom gelagert seien, welches ausserdem eine

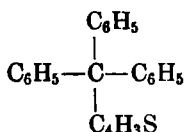
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 171, 131.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1261; vergl. besonders Horstmann, in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., 1. Bd., III. Abth., II. Capitel, Braunschweig 1893, S. 446.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1014.

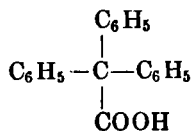
<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1537.

Carboxylgruppe trägt, die Einführung eines Alkyls an diese Gruppe durch jene Ursache räumlich erschwert sei. Derartige Gründe sind indess hier nicht im Spiel. Hr. Weisse gelang es, das dem Tetraphenylmethan analoge Thiophenderivat:



darzustellen, ja dasselbe bildet sich mit erstaunlicher Leichtigkeit, wenn man Triphenylcarbinol und Thiophen bei Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$  kurze Zeit im Wasserbade unter Rückfluss sieden lässt. Die Leichtigkeit und Glattheit dieses Processes lehrt, dass die Einführung des dem Phenyl so ähnlichen Thiényls — dessen Raumanfüllung doch gewiss nicht von anderer Ordnung ist, wie diejenige des Phenyls — nicht durch irgend welche stereochemische Ursache erschwert wird, und es muss daher geschlossen werden, dass die Schwierigkeiten, welche man bisher bei der Gewinnung des Tetraphenylmethans gefunden hat, auf andere Ursachen zurückzuführen sind. In der That, da man bisher statt seiner selbst immer nur seine Spaltungsproducte erhalten hat, scheint der Körper sehr leicht zersetzbar zu sein und unter den Bedingungen, welche man zu seiner Synthese anwenden musste, nicht bestehen zu können. Sollte es gelingen, das Benzol, vielleicht durch Einführung gewisser Substituenten, reactionsfähiger zu machen und dadurch dem Thiophen in Bezug auf Leichtigkeit der synthetischen Umsetzung gleich zu stellen, so wird vermuthlich auch die Synthese des viel gesuchten Kohlenwasserstoffs gelingen <sup>1)</sup>.

Da, wie die Existenz des Weisse'schen Körpers erweist, 3 Phenylen und 1 Thiényl sich leicht und glatt an ein Kohlenstoffatom lagern lassen, so ist die Annahme, dass in der Triphenylessigsäure:



Platz für ein einzuführendes Alkyl in Rücksicht auf die Anwesenheit von 3 Phenylen nicht vorhanden sei, mehr als unwahrscheinlich. —

<sup>1)</sup> Ich bemerke übrigens, dass es Hr. Weisse bisher nicht gelang, Triphenylcarbinol mit Anisol zu condensiren.

## Anhang: Ueber einige Derivate der Thymotinsäure.

Als das wesentlichste Ergebniss der vorstehend mitgetheilten Untersuchung betrachte ich den Nachweis, dass es, wie ich es schon vor längerer Zeit<sup>1)</sup> als Ziel hinstellte, in der That gelingt, das Molekül einer aromatischen Säure bei offener Kette in dem Sinne nachzubilden, dass eine besonders charakteristische Eigenthümlichkeit der aromatischen Säuren, ohne dass ein Benzolrest mit der Carboxylgruppe in Verbindung steht, bei dem so erhaltenen Körper zur Erscheinung kommt.

Dass die Ergebnisse auch dieser Untersuchung wiederum nicht zu Gunsten der Annahme doppelter Bindungen im Benzol sprechen, scheint mir darum nicht unerheblich, weil bei den früheren, rein chemischen Untersuchungen stets Veränderungen an dem Benzolmolekül vorgenommen werden mussten, welche, wie aus den Untersuchungen A. v. Baeyer's und Bamberger's hervorgeht, den Charakter desselben gänzlich modificiren, und daher nicht immer Rückschlüsse auf das Benzol selbst zulassen. Bei der vorliegenden Arbeit sind dagegen lediglich Körper, welche die Bindungen des Benzols nachahmen, selbst untersucht, ohne dass an den letzteren irgend welche Veränderung vorgenommen wurde.

Ich möchte indessen besonders hervorheben, dass auch meine Untersuchung nur die Vertheilung der Valenzen im Benzol zum Gegenstande hat, über die interessantere Frage aber, diejenige

<sup>1)</sup> Vergl. V. Meyer, diese Berichte 28, 188: »In allgemeiner Form lautet das Estergesetz — wie es sich aus der Untersuchung der aromatischen Säuren hat ableiten lassen — dass Säuren, welche die Gruppierung

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \end{array}$$
 enthalten, dann mit Alkohol und Salzsäure keinen

Ester bilden, wenn sich an den beiden äusseren Kohlenstoffatomen kein Wasserstoffatom befindet. Der einfachste Repräsentant

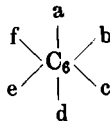


derselben wäre die Verbindung:  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ . Sollte eine solche Säure

[deren Darstellung nicht ohne Schwierigkeiten ist] in der That keinen Ester bilden, so würde damit ein Mittel gefunden sein, um zu prüfen, ob aliphatische Verbindungen mit offenen Ketten in Bezug auf die räumliche Stellung ihrer Atome den cyclischen Verbindungen vergleichbar sind. Ein solcher Vergleich war bisher — abgesehen von besonderen Fällen (vergl. A. v. Baeyer Ann. d. Chem. 258, 180) — ohne Ringschluss nicht möglich; die Analogie z. B. von Bernstein- und Phtalsäure zeigt sich erst bei Bildung des Anhydrids oder Imids, also beim Uebergang zu cyclischen Formen«.

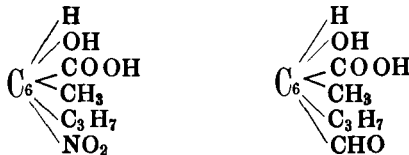
nach der Configuration des Benzols, keinerlei Auskunft giebt. Es möge mir daher gestattet sein, in einem Anhang kurz hierauf bezügliche Versuche zu berühren, welche mich in früheren Jahren lange Zeit beschäftigt haben, die aber bisher nur negative Resultate ergaben.

Da ein Kohlenstoffatom, bei welchem sämtliche Valenzen durch verschiedene Radicale gesättigt sind, Asymmetrie zeigt und dadurch bedingte optische Activität hervorruft, da ein Gleiches nach den Untersuchungen von Le Bel unter gewissen Bedingungen beim 5werthigen Stickstoff der Fall ist, so drängte sich mir die Frage auf, ob beim Benzol etwas Aehnliches möglich sei; ob also Benzolderivate, in welchen der Rest  $C_6$  mit 6 verschiedenen Gruppen in Verbindung steht:



die Eigenschaften von Körpern mit asymmetrischen Atomen zeigen würden. Die Beantwortung dieser Frage, wenn sie positiv erfolgte, schien geeignet weiteren Speculationen über die räumliche Natur des Benzols Stützen zu bieten. Ich suchte also Säuren von der angegebenen Constitution zu erhalten und diese dann nach den bekannten Methoden in optisch active Componenten zu spalten.

Die langwierigen, hierauf bezüglichen Versuche, welche ich gemeinsam mit Dr. Friedrich Lühn anstellte, sind, wie schon erwähnt, ohne positiven Erfolg geblieben. Als Beispiele dienten mir 2 substituirte Thymotinsäuren, Nitro- und Formyl-Thymotinsäure, welche, wie ihre folgenden Formeln zeigen, einen Benzolrest mit 6 verschiedenen Gruppen in Verbindung erhalten:



Das Material zu diesen Untersuchungen verdanke ich der ausserordentlichen Freundlichkeit des Hrn. Dr. C. Kolbe in Radebeul, welcher mir mehrere Hundert Gramm Thymotinsäure für die Zwecke dieser Untersuchung darstellte.

#### Nitro-Thymotinsäure.

5 g Thymotinsäure wurden in 20 g Eisessig gelöst und dazu allmählich eine Mischung von 20 g Eisessig mit 3.75 conc. Salpetersäure fliessen gelassen. Nach zweistündigem Stehen wurde durch

Zugabe von Eisstückchen gefällt, die Säure sodann auf dem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Die Ausbeute ist gut. Zur Reinigung wurde die rohe Säure in Sodalösung eben gelöst, durch Kochen mit Thierkohle gereinigt und das Filtrat langsam in stark verdünnte Schwefelsäure fliessen gelassen. Dann wird aus Benzol umkrystallisirt, wobei man schöne, schwach gelb gefärbte Blättchen erhält. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 173—175.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}O_5N$ .

Procente: N 5.86.

Gef. » » 6.04.

Charakteristisch für die Nitrothymotinsäure ist die äusserst intensiv gelbe Färbung, die sie mit Alkalien giebt.

Das Silbersalz der Nitrothymotinsäure ist ein unlöslicher Niederschlag.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}O_5AgN$ .

Procente: Ag 31.21.

Gef. » » 31.66.

#### Formyl-(Aldehydo-)Thymotinsäure.

Eine Lösung von 1 g Thymotinsäure in 5 ccm Natronlauge (100 : 43) wurde nach Zugabe von 1.5 ccm Chloroform 4 bis 5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Schliesslich fügte man nochmals geringe Mengen von Natronlauge und Chloroform zu. Charakteristisch sind die bei der Reaction auftretenden Farbenercheinungen. Zuerst wird die Masse tief blau-violet, sodann schön roth, später rothbraun. Die Mischung wird, zur Verjagung des Chloroforms, zunächst in einer Porzellanschale erwärmt, sodann mit Salzsäure gerade neutralisirt, filtrirt, nun völlig mit Salzsäure angesäuert und mehrfach mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit saurem schwefligsaurem Natron und Wasser zur Auslaugung der Aldehydosäure geschüttelt. Aus der wässrigen Lösung wird die Säure durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, wobei es zweckmässig ist, etwas zu erwärmen. Zur Reinigung wird die rohe Säure aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 180—185°.

Die Analyse der Säure ergab Folgendes:

Ber. für  $C_{12}H_{14}O_4$ .

Procente: C 64.86, H 6.3.

Gef. » » 65.14, » 6.17.

Eine Analyse des Silbersalzes ergab:

Ber. für  $C_{12}H_{13}O_4Ag$ .

Procente: Ag 32.82.

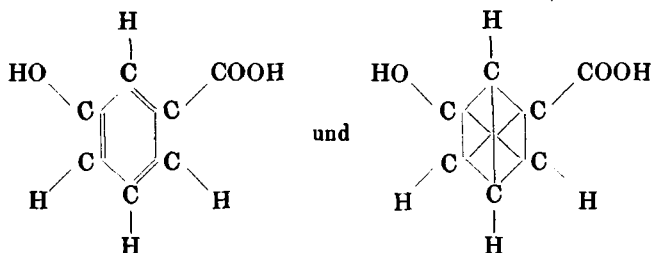
Gef. » » 33.0.

Von beiden Säuren wurde eine grosse Anzahl Alkaloïdsalze bereitet, so diejenigen mit Strychnin, Cinchonin, Codeïn, Nicotin, Coniin. Die einzelnen Krystallisationen derselben wurden getrennt

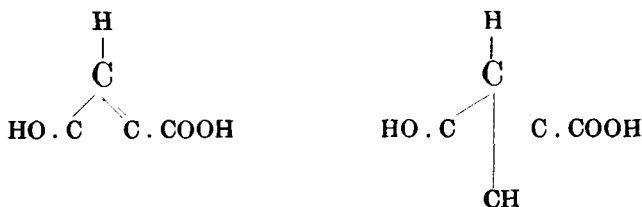
gesammelt und auf Activität der erhaltenen Säuren geprüft. Wie schon erwähnt, blieben die Säuren stets inactiv. Auch Spaltungsversuche durch Culturen von Schimmelpilzen wurden systematisch ausgeführt, doch waren dieselben wegen der grossen Giftigkeit der Säuren gegenüber diesen Pilzen sehr erschwert. Nur äusserst verdünnte Lösungen konnten, unter Zusatz von anderen Nährstoffen, angewandt werden. Die Erfolglosigkeit dieser Versuche — bei welchen ich mich der sachverständigen Hülfe meines Collegen Dr. Cramer sowie meines damaligen Assistenten Dr. J. J. Sudborough zu erfreuen hatte — ist vielleicht dadurch bedingt, dass die Ernährung der Pilzculturen gar nicht auf Kosten der angewandten giftigen Säuren, sondern allein durch die zugesetzten Nährstoffe erfolgte.

#### Spaltungsversuche mit Metaoxybenzoësäuren.

Hier möge schliesslich noch folgender Versuch erwähnt werden: Vergleicht man die nachstehenden Formeln eines Meta-Benzolderivats  $m\text{-C}_6\text{H}_4 \begin{cases} a \\ b \end{cases}$ , z. B. der Metaoxybenzoësäure:



so ergibt sich, dass — nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise — die erstere kein —, die zweite wohl aber ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält:



denn in der zweiten Formel ist das grösser gezeichnete Kohlenstoffatom mit den 4 verschiedenen Gruppen: H, C. COOH, C. OH und C. H verbunden, während in der ersten Formel 2 Valenzen desselben in gleichartiger Weise, nämlich beide an C. COOH, gebunden sind. Es erschien mir daher für die Frage nach der Bindung der Atome im Benzol nicht ohne Interesse, zu versuchen, ob die Metaoxybenzoësäure in optisch active Componenten gespalten werden könne. Eine grosse Anzahl von Versuchen, welche Dr. Lühn und ich mit ver-

schiedenen Alkaloiden anstellten — am meisten eignete sich dazu das Strychninsalz — lieferten indessen immer wieder völlig inactive Säure. — —

Zu den vorher geschilderten Versuchen mit substituirten Thymotinsäuren war ich wesentlich durch die Erwägung veranlasst worden, dass derartige Untersuchungen möglicherweise einen Anhalt zur Beurtheilung der Frage liefern würden, ob die Kohlenstoffatome des Benzols in einer Ebene liegen, oder aber im Sinne einer körperlichen Figur angeordnet seien.

Ich beabsichtige hierbei übrigens keineswegs, das, nach mancher Richtung sehr beachtenswerthe Sachse'sche Benzolmodell zu kritisiren, welches leider den Nachtheil hat, mit den Grundlehren der Valenztheorie in unvereinbarem Widerspruch zu stehen. Sein grosser Vorzug besteht darin, dass es im Stande ist, den principiellen Unterschied einsehen zu lassen, welcher thatsächlich zwischen den Ortho- und Paraverbindungen einerseits, den Meta-Verbindungen andererseits besteht.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

#### 548. M. Kerschbaum: Ueber Synthesen mittels Chlorjod.

(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Um die Frage zu prüfen, ob das Jodatome in ähnlicher Weise wie Brom und Chlor völlig hindernd auf die Esterbildung aromatischer Säuren einwirke, wenn es sich in Orthostellung zum Carboxyl befindet, beabsichtige ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Victor Meyer

eine Säure von der Formel:  $\text{R} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{J} \end{array}$  darzustellen. Es erschien mög-

lich, eine solche aus dem *as*-Metaxylidin  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  zu erhalten, da mit Sicherheit vorauszusehen war, dass dieser Körper beim Jodiren

eine Base:  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  liefern werde.