

anderes Verhalten zeigt als Benzoësäureester, insofern letzterer fast augenblicklich ein festes Product liefert, während das Mesitylenderivat keine sichtbare Veränderung erleidet.

Erhitzt man 7.5 g Benzoësäureäthylester mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen theoretischen Menge 25-procentigen methylalkoholischen Natriummethylats auf dem Wasserbad, so erstarrt die Flüssigkeit nach 2 Minuten zu einem weissen Krystallkuchen. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen entzieht Aether dem Reactionsproduct ca. 20 pCt. des angewandten Esters.

1.8 g Mesitylencarbonsäuremethylester erscheinen bei analoger Behandlung nach einstündigem Erhitzen noch unverändert. Die Probe auf unveränderten Ester wurde leider erst nach 6-stündigem Kochen mit der 4-fachen theoretischen Menge Alkoholat gemacht, als ein kleiner Theil des Esters verseift war, aber auch da konnten durch Behandlung mit Aether ca. 70 pCt. unveränderter Ester zurückgewonnen werden.

Daraus geht hervor, dass Mesitylencarbonsäureester Natriumalkoholat nicht oder nur äusserst schwierig zu addiren vermag. Unter der Voraussetzung, dass die Anlagerung von Natriumalkoholat an Mesitylencarbonsäureester und die Esterificirung der Mesitylencarbonsäure mittels Chlorwasserstoff und Alkohol durch dasselbe räumliche Hinderniss erschwert werden, gewinnt durch vorstehenden Versuch sowohl die Anschauung von Wegscheider über die Ursachen dieser Erscheinung als die Henry'sche Hypothese über den Mechanismus der Esterbildung durch Alkohol und Salzsäure an Wahrscheinlichkeit.

Bei der Ausführung vorstehender Versuche bin ich von Hrn. Dr. Willh. Schmitz bestens unterstützt worden.

92. Th. Salzer: Zu meiner Krystallwasser-Theorie und dem mesitylensauren Calcium.

(Eingegangen am 4. März.)

Früher¹⁾ habe ich gezeigt, durch welche Einflüsse der Wassergehalt der Calciumsalze einbasischer aromatischer Säuren bedingt wird und in welchem Zusammenhang dies mit meiner Regel VI (für zweibasische Säuren) zu stehen scheint; es war danach zu erwarten, dass das mesitylensaure (3,5-dimethylbenzoësaure) Calcium gleich dem *p*-isopropylbenzoësauren und dem β -isodurylsauren (3,4,5-trimethylbenzoësauren) Calcium 5 Mol. Wasser bindet. Diese Erwartung hat sich bestätigt; denn wenn Fittig²⁾ dem Salze die Formel $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2 \div \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ gegeben hatte, so bezog sich dies nur auf ein vollem Dampf-

¹⁾ Diese Berichte 28, S. 2035 und Zeitschrift f. phys. Chem. 19, S. 441.

²⁾ Ann. d. Chemie 141, S. 144.

bade auskrystallisirende Krusten«. Eine von Schuchardt bezogene, mit Ammoniak neutralisirte Mesitylensäure gab auf Zusatz von Chlorcalcium nach einigem Stehen das gewünschte Salz in glänzenden, haarfeinen, asbestartig zusammenhängenden Nadeln: es ist in etwa 150 Theilen kaltem Wasser und nicht wesentlich leichter in kochendem Wasser löslich und giebt nach dem Trocknen auf der Thonplatte (I) oder bei 25° (II) beim Erwärmen auf 60–100° alles Krystallwasser ab; dasselbe Salz konnte ich durch Verdunsten der reinen Salzlösung bei 25° erhalten (III).

Mesitylensäures Calcium, $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

H_2O . Ber. 21.0. Gef. I 22.0, II 20.4, III 20.9.

Die bis jetzt bei den Salzen der aromatischen Säuren beobachteten Regelmässigkeiten lassen sich vorerst neben meiner Regel VII in folgende Regel VIII zusammenfassen:

Die neutralen Calciumsalze aller in *m*- oder *p*-Stellung substituirtten einbasischen Benzoësäurederivate binden mindestens 3 Mol. Krystallwasser, während jene der in *o*-Stellung substituirtten Säuren nur 2 Mol. Wasser binden.

Als einzige für mich erreichbare Säure, die dieser Regel nicht unterworfen ist, erscheint die Anissäure, denn ihr Calciumsalz krystallisirt bei Zimmertemperatur nur mit 1 Mol. Wasser; vielleicht sind auch einige Nitrosäuren auszunehmen.

Die gleichen Erscheinungen, wie bei der Benzoësäure, sind auch bei der ähnlich gebauten Parakonsäure und ihren von Fittig dargestellten, in *o*-Stellung alkylirten Homologen wahrzunehmen, denn parakonsaures Calcium enthält 3 Mol. H_2O , dagegen methylparakonsaures Calcium $2\frac{1}{2}$ (2?) Mol. H_2O , ferner äthyl-, propyl-, isopropyl-, isobutyl-, hexyl- und phenyl-parakonsaures Calcium 2 Mol. H_2O ; desgleichen auch die Calciumsalze der β -Methylisobutylparakonsäure, β -Methylhexylparakonsäure und der β -Methylphenylparakonsäure.

Nicht übereinstimmenden Wassergehalt zeigen nur die Salze der betreffenden dialkylirten α -Säuren (*cis*- α -*trans*-Form möglich?). Ueber deren Constitution vergl. Fittig, Ann. d. Chem. 255, S. 5.

Worms, im März 1898.
