

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung zur Natriumsalzlösung der Estersäure in weißen Flocken aus, die aus Wasser umkrystallisiert werden.

0.1484 g Sbst.: 0.0469 g Ag.

$C_{12}H_{13}O_4Ag$. Ber. Ag 31.65. Gef. Ag 31.60.

Versuche, die *b*-Estersäure durch halbseitige Verseifung des Diäthylesters zu gewinnen.

1. 5.24 g Diäthylester mit der berechneten Menge wäßriger Kalilauge, 5 Tage lang bei Zimmertemperatur, 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Resultat: 3.1 g unveränderter Ester, 1.1 g Phenylitaconsäure (Schmp. 181—183°).

2. 18.1 g Diäthylester mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge, 3 Tage bei 0°, eine halbe Stunde bis fast zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt. Resultat: 9.5 g unveränderter Ester; der Rest im wesentlichen Phenylitaconsäure und ein saures Öl, welches bei der Titration keine stimmenden Werte auf die Estersäure lieferte.

3. 13.1 g Diäthylester mit der berechneten Menge alkoholischen Natriumäthylates fünf Stunden auf dem Wasserbade bis zur schwach alkalischen Reaktion erwärmt. Resultat: 8 g unveränderter Ester, der Rest Phenylitaconsäure und ein nicht zu reinigendes saures Öl.

677. F. Kehrman: Zur Entdeckungsgeschichte der Regeln der sogenannten »sterischen Hinderungen« und zur Wahrung meiner Priorität.

(Eingegangen am 16. November 1908.)

Hans Meyer beginnt seine Mitteilung »Über sterische Behinderungen bei alkylsubstituierten Cinchoninsäuren«¹⁾ mit folgenden Worten:

»Die von V. Meyer zuerst in ihrem Wesen erkannten Gesetze der sterischen Behinderungen chemischer Reaktionen usw.« Dem Irrtum, in welchem H. Meyer hier befangen ist, sind nachweislich schon sehr viele Fachgenossen, welche Untersuchungen über das erwähnte Thema veröffentlicht haben, zum Opfer gefallen.

Im Interesse der geschichtlichen Wahrheit halte ich es nach langem Zögern doch für angebracht, auf die Geschichte der Auffindung derjenigen Regeln, welche man heute vielfach unter dem Namen »Regeln der sterischen Hinderungen« zusammenzufassen sich gewöhnt hat, näher einzugehen. Im Jahre 1888²⁾ habe ich die Veröffentlichung meiner Versuche über Oximierung von Chinonen begonnen und schon in dieser ersten Abhandlung den erschwerenden oder total verhindernden Einfluß der im Benzolkern in *o*-Stellung zum Chinon-Sauerstoff

¹⁾ Monatsh. für Chem. 28, 33 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 21, 3315 [1888].

befindlichen Alkylreste oder Halogenatome nachgewiesen. Diese Untersuchungen sind dann weitergeführt und die Resultate in verschiedenen späteren Abhandlungen¹⁾ veröffentlicht worden.

Im Jahre 1890 habe ich in zwei Abhandlungen²⁾ allgemeinen Inhalts den bestimmten Nachweis geführt, daß der reaktionshemmende Einfluß der *o*-Substituenten nicht nur bei den Chinon-Oximen auftritt, sondern sich bei einer sehr großen Zahl der verschiedenartigsten Substitutions-, Kondensations- und Umlagerungs-Erscheinungen bemerklich macht, und daß dieser Einfluß einerseits auf die Raumerfüllung der substituierenden Atome oder Atomgruppen zurückgeführt werden kann, andererseits aber auch von der chemischen Natur derselben abhängig ist. Ich habe eine Anzahl von Fällen, in denen voraussiehende Reaktionen nicht eintraten oder abnorm verliefen, und deren Ursache bis dahin rätselhaft geblieben war, durch den Einfluß der besetzten *o*-Stellung erklärt. Endlich habe ich auf neue Arbeitsgebiete der Forschung in der nunmehr eröffneten Richtung, unter andern auch auf die Esterifizierung von Carbonsäuren³⁾, hingewiesen.

Im Jahre 1894 hat Victor Meyer in seiner ersten Abhandlung⁴⁾ »über ein seltsames Gesetz bei der Esterbildung aromatischer Säuren« berichtet, daß diejenigen substituierten Benzoesäuren, welche die Substituenten in *Mesitylen*-Stellung (2.4.6) enthalten, wie er meint »seltsamer Weise« nur schwierig Ester geben. Etwas später⁵⁾ fand er dann, daß hier überhaupt keine Esterbildung stattfand, und stellte fest, daß die Gegenwart zweier in *o*-Stellung zum Carboxyl stehender Gruppen die Esterbildung verhindert. Er führt nach meinem Vorgange die von ihm beobachteten Erscheinungen auf die Raumerfüllung der *o*-Substituenten zurück⁶⁾.

Die an diese Untersuchungen V. Meyers und seiner Schüler anschließenden Arbeiten späteren Datums, welche teils von ihm selbst, teils von anderen Forschern ausgeführt worden sind, sind zu allgemein bekannt, als daß ich nötig hätte, hier darauf einzugehen.

Mülhausen i. E., 8. November 1908. Städt. Chemie-Schule.

¹⁾ Diese Berichte **22**, 3263 [1889]; **23**, 3557 [1890]; **26**, 217 [1893]; **29**, 1415 [1896]; Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 392 [1889]; [2] **40**, 188 [1889]; [2] **40**, 257 [1889]; Ann. d. Chem. **303**, 4 [1899]; **310**, 89 [1900].

²⁾ Diese Berichte **23**, 180 [1890]; Journ. für prakt. Chem. [2] **42**, 134 [1890].

³⁾ Diese Berichte **23**, 135 [1890].

⁴⁾ Diese Berichte **27**, 510 [1894].

⁵⁾ Diese Berichte **27**, 1580, 3146 [1894]; **28**, 182, 1254 [1895].

⁶⁾ Diese Berichte **27**, 1586 [1894]; **28**, 1267 [1895].