

Über Esterifizierungen mittels Schwefelsäure

(II. Mitteilung)

von

Dr. Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit konnte ich mitteilen, daß sich sehr viele organische Carbonsäuren, in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wie Acylschwefelsäuren verhalten und dementsprechend schon durch die berechnete Menge Alkohol momentan weitgehend esterifiziert werden können.

Bei der weiteren Bearbeitung dieses Themas hat es sich gezeigt, daß, wie schon in der vorläufigen Mitteilung hervorgehoben wurde, in vielen Fällen sich der Esterifizierung aromatischer Carbonsäuren dann Hindernisse entgegenstellen, wenn die Konstitution der betreffenden Substanz eine derartige ist, daß sie auch nicht mit Thionylchlorid zu reagieren vermag.

So läßt sich weder die *p*-Oxybenzoesäure noch die Terephtalsäure nach dem Schwefelsäureverfahren verestern.

Immerhin ist der Parallelismus beider Reaktionen kein vollständiger; während z. B. Pyrogallolcarbonsäure mit Thionylchlorid glatt reagiert, wird sie durch Schwefelsäure und Alkohol (unter obgenannten Bedingungen) nicht verestert und während umgekehrt Mukonsäure gegen Thionylchlorid indifferent ist, liefert sie mit konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz der theoretischen Menge Alkohol 64% Neutralester.

Für präparative Zwecke wird das neue Verfahren in der aromatischen Reihe im allgemeinen bei den Monocarbonsäuren keine Vorteile bieten, da die Ausbeuten (es wurden *o,m,p*-Brombenzoesäure, *p*-Toluylsäure, *o,m,p*-Nitro- und Oxybenzoesäuren, die drei Phtalsäuren, Mesitylensäure, Benzoylbenzoesäure u. a. m. untersucht) gewöhnlich nicht besser sind als nach dem gewöhnlich geübten Verfahren.

Dagegen ist diese Methode für Pyridincarbonsäuren und für aromatische Aminosäuren außerordentlich wertvoll.

Als Beispiel für die technische Ausführung¹ einer derartigen Esterbildung sei die

Darstellung von Anthranilsäuremethylester

angeführt.

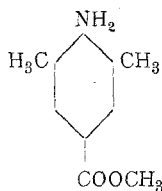
13·7 kg technische gepulverte Anthranilsäure werden in die vierfache Menge konzentrierter Schwefelsäure unter Rührung eingetragen. Die Anthranilsäure löst sich rasch unter Erwärmung auf. Ist die Lösung eine vollkommene, so läßt man in dieselbe 3·5 kg Methylalkohol, den man auch vorher in konzentrierter Schwefelsäure gelöst haben kann, einlaufen, verrührt und erwärmt kurze Zeit im Wasserbade.

Die Esterifizierung geht sehr rasch vor sich und ist beendet, bis in einer herausgenommenen Probe keine freie Anthranilsäure mehr nachweisbar ist. Man gießt nunmehr entweder auf die berechnete Menge Kristallsoda oder auf Eis aus. In letzterem Falle neutralisiert man dann nachträglich mit Soda, verdünnt mit Wasser, um das Auskristallisieren von Natriumsulfat zu verhindern, zieht den ausgefallenen Ester ab und reinigt ihn in der bekannten Weise.

Die Ausbeute erreicht leicht 92% der Theorie.

In gleicher Weise und mit gleichem Erfolge wurden noch die beiden isomeren Aminobenzoesäuren und die beiden Aminomesitylensäuren untersucht. Da die Ester der letzteren noch nicht bekannt sind, so sei auf ihre Beschreibung etwas näher eingegangen.

¹ Nach einer Patentanmeldung der Firma Kinzberger & Komp. in Prag.

p-Aminomesitylsäuremethylester.

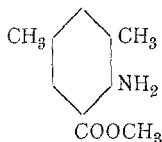
Die Darstellung¹ erfolgt, wie für den Anthranilsäureester angegeben. Nach dem Neutralisieren der schwefelsauren Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, welches ein schwach, aber angenehm riechendes Öl hinterließ, das rasch zu prachtvollen Kristallen vom Schmelzpunkt 93° erstarrte.

Die Analyse des aus etwas verdünntem Methylalcohol umkristallisierten Esters lieferte den erwarteten Zahlenwert.¹

0·382 g gaben bei der Methoxybestimmung 0·491 g JAg.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	17·3	17·0

o-Aminomesitylsäuremethylester.

Dieser Ester bot ein gewisses Interesse. Da er ein Homologes des Anthranilsäureesters bildet, war zu erwarten, daß er denselben intensiven Geruch besitzen werde wie letzterer. Denn der Eintritt einer Methylgruppe ändert den Geruch kaum,²

¹ Titration der Aminomesitylsäure:

0·230 g verbrauchten zur Neutralisation 13·8 cm³ ¹/₁₀ KOH.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
KOH	13·91	13·8

² Cohn, Die Riechstoffe. Braunschweig, Vieweg (1904), p. 183.

so daß Methylvanillin, α - oder γ -Kresotinsäureester, Methylkumarin sehr ähnlich den Muttersubstanzen riechen, eine Erscheinung, welche Klimont¹ glücklich die »Homologie der Gerüche« nennt.

Wider Erwarten erwies sich aber der Geruch des *o*-Aminomesitylsäureesters als sehr schwach, ähnlich dem Geruche des Benzoessäureäthers. Man möchte versucht sein, zu glauben, daß auch hier die sterischen Verhältnisse eine Rolle spielen; sind doch auch sterisch behinderte Säurechloride geruchlos.²

Der *o*-Aminomesitylsäureester kristallisiert aus Aceton oder Äther in schönen Kristallen vom Schmelzpunkt 39°.

Die Methoxylbestimmung ergab:

0·224 g lieferten 0·290 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O.....	17·3	17·1

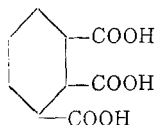
Benzolpolycarbonsäuren.

Die drei Phtalsäuren verhalten sich bei der Esterifizierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol sehr verschieden. Während Phtalsäureanhydrid mäßige Ausbeute ergibt (aus 5 g Anhydrid 2·4, 2·7, 2·6, 3·2 g reinen Neutralester), lieferte Isophtalsäure gute Resultate (aus 5 g 4·2, 4·6 g reinen Neutralester) und die Terephtalsäure wurde gar nicht esterifiziert.

Zur Isolierung der Ester kann man hier — ebenso wie bei allen anderen untersuchten stickstofffreien Säuren — die konzentrierte Schwefelsäure direkt mit Chloroform ausschütteln, das sich sehr leicht von der Mineralsäure abtrennt. Es kann dabei übrigens vorkommen, daß die Chloroformschicht schwerer wird als die Schwefelsäure und somit sich im Scheidetrichter unten ansammelt. Dies war z. B. bei allen Versuchen mit Phtalsäureanhydrid der Fall.

¹ Die synthetischen und isolierten Aromatika. Leipzig, Baldamus (1899).

² Siehe Sudborough, Soc., 67, 587 (1896) und meine Mitteilung über isomere Ester aromatischer Ketonsäuren.

Hemimellithsäure.

Bekanntlich liefert die Hemimellithsäure unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen einen Diester,¹ in der Kochhitze auch Spuren von Neutralester.²

Mit konzentrierter Schwefelsäure und wenig Methylalkohol gibt nun die Hemimellithsäure schon in kürzester Zeit reichliche Mengen von Neutralester.

4 g bei 100° getrockneter Hemimellithsäure wurden mit 40 g konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Nach wenigen Minuten war in der Kälte Lösung eingetreten. Nunmehr wurden 9·5 cm³ Methylalkohol zugesetzt. Es trat starke Erhitzung und Gelbfärbung ein. Das Kölbchen mit der Lösung wurde nun noch 15 Minuten lang im Trockenkasten auf 100° erhitzt.

Nach dem Erkalten, Neutralisieren und Extrahieren mit Chloroform wurden 2·3 g Neutralester vom Schmelzpunkt 100° und hierauf nach dem Ansäuern 1·2 g saurer Ester vom Schmelzpunkt 140 bis 155° erhalten.

0·169 g des neutralen Esters lieferten 0·460 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O.....	36·9	35·9

Das Resultat dieses Versuches legte es nahe, den V. Meyer'schen Versuch des Kochens von Hemimellithsäure mit Alkohol unter Zusatz von Mineralsäuren zu wiederholen.

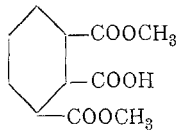
Da nach den bisherigen Versuchen eine spezifische Wirksamkeit der Schwefelsäure nicht konstatierbar ist, wurde diese Säure, welche ein bequemerer Arbeiten gestattet als die von V. Meyer verwendete Salzsäure, benützt.

¹ Graebe und Leonhardt, *Annalen*, 290, 217 (1896); V. Meyer und Sudborough, *Berl. Ber.*, 27, 1590 (1894); 29, 840, Anmerkung (1896).

² V. Meyer, *Berl. Ber.*, 29, 1401 (1896).

5 g Hemimellithsäure wurden mit 10 g Schwefelsäure und 50 g Methylalkohol 12 Stunden lang gekocht. Nach Beendigung des Versuches konnten zirka 60% Trimethylester und über 30% Dimethylester isoliert werden. Dieser Befund läßt wohl nur die Erklärung zu, daß an der konstatierten Bildung so reichlicher Mengen Triester der Zusatz der großen Menge Schwefelsäure schuld sei; hiebei wird auch weitgehende Anhydrierung der Hemimellithsäure stattfinden, worauf dann natürlich über den symmetrischen Monoester hinweg leicht vollkommene Esterifizierung statthaben kann.

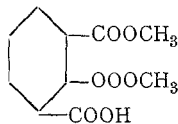
Sonach wäre der ebenfalls entstehende Dimethylester kein Zwischenglied der Reaktion, was mit der von Graebe ihm zugeteilten Konstitution



im Einklange steht.

Tatsächlich ließ sich beim Kochen dieses sauren Esters mit Schwefelsäure und Alkohol auch nicht spurenweise Bildung von Neutralester konstatieren. Dagegen war aber auch die Hauptmenge des Diesters verändert worden, denn aus der sauren Reaktionsflüssigkeit ließen sich nur mehr sehr geringe Mengen Substanz mittels Chloroform extrahieren. Isophtalsäureester war auch nicht entstanden.

Was nun die Konstitution des Diesters anbelangt, so ist wohl nach obigem die Möglichkeit, daß demselben die unsymmetrische Formel



zukomme, sehr gering.

Im Hinblick auf die Wichtigkeit des Gegenstandes und namentlich auch mit Rücksicht auf die später mitzuteilenden Versuche mit Mellithsäure, muß jedoch eine verlässlichere Konstitutionsbestimmung durchgeführt werden, als diejenige von Graebe und Leonhardt.

Diese Forscher haben nämlich¹ das Silbersalz des Esters der Destillation unterworfen: »Ein Teil verpuffte, doch konnte neben Benzol und Diphenyl eine geringe Menge eines niedrig schmelzenden Körpers erhalten werden, der beim Verseifen eine über 300° schmelzende Säure lieferte, welche in Wasser schwer löslich war und in Nadeln kristallisierte, also die Eigenschaften der Isophtalsäure besitzt.«

Solche pyrogene Reaktionen können nun aber nicht zu Konstitutionsbestimmungen herangezogen werden, da von verschiedenen Forschern (Goldschmiedt und Herzig,² Wegscheider,³ Wegscheider und Lipschitz,⁴ Kirpal⁵ u. a.) bei derartigen Operationen Alkylwanderungen und Abspaltung von Carboxyl beobachtet worden ist.

Es wurde daher folgender Weg eingeschlagen, bei dem alle Operationen bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden.

Zunächst wurde der Dimethylester mittels Thionylchlorid in das Säurechlorid, einen prachtvoll kristallisierenden, bei 84 bis 87° schmelzenden Körper übergeführt. Die Ausbeute ist quantitativ. Um zu beweisen, daß bei dieser Reaktion keine Umlagerung stattgefunden habe, was, obwohl an sich höchst unwahrscheinlich, doch nach den Beobachtungen Wegscheider's und Rušnov's⁶ denkbar war, wurde das feingepulverte Chlorid in einen Vakuumexsikkator über Wasser gestellt.

Bereits nach 4 Stunden war der Schmelzpunkt des Produktes auf 125 bis 130° gestiegen. Nach weiteren 24 Stunden war die Substanz vollkommen chlorfrei und bestand aus reinem Dimethylester vom Schmelzpunkt 148 bis 150°.

Das reine Chlorid wurde nunmehr in eiskalten absoluten Äthylalkohol, in welchem Baryumcarbonat aufgeschwemmt war, eingetragen. Es trat langsame Lösung ein. Nach 3 Stunden wurde mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene farblose,

¹ Annalen, 290, 227 (1896).

² Monatshefte für Chemie, 3, 126 (1882).

³ Ebenda, 16, 104 (1895).

⁴ Ebenda, 21, 787 (1900).

⁵ Ebenda, 21, 957 (1900).

⁶ Ebenda, 24, 389 (1903).

apfelartig riechende Öl, welches den Dimethyläthylester der Trimellithsäure bildet, mittels Äther gesammelt, mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

4·8 g dieses Esters wurden — nachdem ein Vorversuch, bei welchem gekocht worden war, nicht das gewünschte Resultat ergeben hatte — mit 36·2 cm^3 Normalkalilauge 2 Tage lang im Schüttelapparate digeriert.

Es war noch etwas unveränderter Neutralester vorhanden, der durch Chloroform entfernt wurde. Nunmehr wurde angesäuert und die trübe Flüssigkeit wieder mit Chloroform — in welchem Hemimellithsäure sehr schwer löslich ist — ausgeschüttelt. Der Rückstand des Lösungsmittels wurde aus wenig heißem Wasser wiederholt umkristallisiert. So wurden schöne Nadeln erhalten, die unter Zersetzung bei 175° schmolzen.

Ein Teil der Substanz wurde in einer Retorte mit Kalilauge gekocht. Im Destillat konnte mittels der Lieben'schen Jodoformprobe Äthylalkohol nachgewiesen werden.

In einem anderen Teile des Produktes wurde durch Titration das Vorhandensein von zwei freien Carboxylgruppen konstatiert. Schließlich wurde noch eine Äthoxylbestimmung vorgenommen.

0·3362 g verbrauchen zur Neutralisation 28·3 cm^3 $\frac{1}{10}$ KOH.

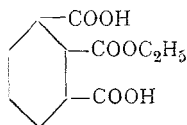
0·288 g lieferten 0·278 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

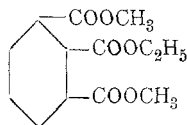
	Berechnet für $C_6H_3(COOH)_2COOC_2H_5$	Gefunden
COOH.....	37·8	37·8
C_2H_5O	18·94	18·55

Es lag somit reiner Monoäthylester vor.

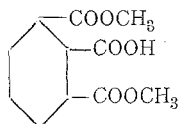
Es wurde nun durch Erhitzen von Hemimellithsäure im Nitrobenzolbade das Anhydrid dieser Säure dargestellt. Dasselbe lieferte beim Kochen mit Äthylalkohol einen Monoäthylester der sich als mit dem oben beschriebenen identisch erwies. Da der aus dem Anhydrid entstehende Ester nun unzweifelhaft die Formel



besitzt, so muß der Dimethyläthylester die Formel



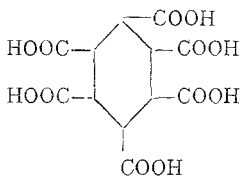
und der saure Dimethylester die Formel



haben.

Esterifizierung der Mellithsäure.

Wie schon Wöhler und Schwarz¹ sowie Kraut² gefunden und V. Meyer und Benfey³ und van Loon⁴ bestätigt haben, läßt sich die Mellithsäure:



nach den üblichen Esterifizierungsmethoden mittels Alkohol und Mineralsäuren nicht alkylieren.⁵

¹ Annalen, 66, 49 (1847).

² Journal für prakt. Chemie, 87, 64 (1862).

³ Berl. Ber., 27, 1589 (1894).

⁴ Berl. Ber., 28, 1270 (1895).

⁵ Erdmann und Marchand haben übrigens — was weder V. Meyer noch Werner erwähnen — die Angabe gemacht, schwefelsäurehaltige Mellithsäure durch andauerndes Kochen mit Äthylalkohol partiell esterifiziert zu haben. Annalen, 68, 331 (1848).

Nach Werner¹ ist dies »insofern anormal, als das Verhalten der anderen Polycarbonsäuren bei der Esterifizierung in der Kälte die Bildung eines sauren Esters erwarten ließe«.

Es scheint mir indessen doch ein wesentliches Moment die Mellithsäure von den anderen Polycarbonsäuren zu unterscheiden, nämlich die allseitige Substitution, welche jedes einzelne Carboxyl zu einem sterisch behinderten macht. Werden doch die anderen Polycarbonsäuren, welche hier in Betracht kommen, nämlich die Hemimellithsäure, die Prehnitsäure und die $\alpha\beta\gamma$ -Pyridinricarbonsäure in der Kälte nur an den nicht behinderten Carboxylen esterifiziert. Die halogen- und nitrosubstituierten Phtalsäuren, welchen zweifellos die Oxylaktonformel zuzuteilen ist, kommen hier nicht in Frage.

Wird Mellithsäure mit konzentrierter Schwefelsäure (in welcher sie nur sehr schwer löslich ist) und Methylalkohol in der Kälte stehen gelassen, so ist selbst nach längerer Zeit keine Einwirkung zu erkennen.

Wird dagegen die Lösung einige Zeit lang im Benzolbad erhitzt, so werden reichliche Mengen von sauren Estern gebildet; steigert man die Temperatur auf 100°, so bildet sich neben sauren auch Neutralester. Über 100° endlich tritt die Bildung der sauren Ester zurück und es entsteht Hexamethylester in guter Ausbeute.

Von zahlreichen Versuchen seien die folgenden angeführt:

2 g trockenes mellithsaurer Ammon in 20 cm^3 Schwefelsäure in der Hitze gelöst und nach dem Wiedererkalten mit 8 cm^3 Methylalkohol versetzt, wurden im Benzolbade 3 Stunden lang digeriert. Die erkaltete Flüssigkeit wurde unverdünnt mit Chloroform extrahiert, welches 0.36 g saure Ester hinterließ.

2 g freie Mellithsäure, ebenso behandelt, lieferten 0.42 g Estergemisch.

2 g Ammonsalz, $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° erhitzt, lieferten 1.3 g Estergemisch, wovon 0.6 g in Soda löslich waren.

2 g mellithsaurer Ammon, 12 Stunden lang mit 10 cm^3 Schwefelsäure und 50 cm^3 Methylalkohol auf dem Wasserbade gekocht, lieferten weder neutralen noch sauren Ester.

¹ Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, p. 394.

2 g Mellithsäure, mit 20 cm^3 Schwefelsäure und 8 cm^3 Alkohol eine Stunde lang auf 105° erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich 0.75 g Neutralester abschieden. Das Filtrat, mit Soda neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt, lieferte noch 0.017 g Neutralester, der demnach in Wasser etwas löslich ist.¹ Die ausgeschüttelte Lösung wurde wieder angesäuert und lieferte nunmehr noch 0.45 g saure Ester.

In mehreren anderen Versuchen wurden übrigens viel geringere Ausbeuten an Ester erhalten, und zwar hatte es den Anschein, als ob die Esterifizierung um so unvollkommener sei, je reiner die angewandte Säure war. So ergab eine von Merk bezogene und noch weiter durch Auskochen mit Eisessig gereinigte Säure bei Temperaturen unter 100° überhaupt keinen Neutralester, ein Sammlungspräparat dagegen, welches noch gelblich gefärbt und undeutlich kristallisiert war (das im übrigen so gut wie quantitativ in das charakteristische, schön kristallisierende Ammonsalz übergeführt werden konnte), ergab jedesmal gute Ausbeuten, auch an Neutralester. Ebenso ergiebig war ein verwittertes, aber sonst reines Ammonsalz der Sammlung, während das schon erwähnte Merk'sche Präparat auch nach dem Umwandeln ins Ammonsalz und Trocknen nur unbefriedigende Ausbeuten gab.

Über 100°, am besten bei 120 bis 125° liefern alle Präparate reichliche Mengen an Neutralester, die Menge der sauren Ester wird dagegen sehr gering.

2 g Mellithsäure, mit 30 cm^3 Schwefelsäure und 12 cm^3 Methylalkohol eine Stunde lang auf 120 bis 125° erhitzt, ergaben neben Spuren von saurem Ester 1.4 g Hexamethylester.

Die mit Chloroform erschöpfte wässrige Lösung wurde mit Baryumcarbonat in der Kochhitze neutralisiert. Der im wesentlichen aus Baryumsulfat bestehende Niederschlag lieferte beim Auskochen mit Wasser eine kleine Menge mellithsauren Baryts.

¹ Das Gleiche hat V. Meyer beim neutralen Hemimellithsäureester beobachtet.

Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde auf dem Wasserbade konzentriert und nochmals filtriert.

In der Kälte schieden sich reichliche Mengen von großen wasserklaren Kristalltafeln ab, welche beim Stehen über Schwefelsäure verwitterten.

Beim trockenen Erhitzen sowie beim Kochen einer konzentrierten wässrigen Lösung wurde die Substanz unter Abscheidung von Baryumsulfat zersetzt.

Dieses Verhalten ließ auf das Vorliegen von methylschwefelsaurem Baryum, dessen Bildung leicht verständlich ist, schließen. Eine Analyse lieferte denn auch den erwarteten Zahlenwert.

0·6616 g exsikkatortrockene Substanz, mit Schwefelsäure abgeraucht, hinterließen 0·430 g Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	38·0	38·2

Andere Substanzen ließen sich im Filtrate von methylschwefelsaurem Baryum nicht auffinden.

Der neutrale Mellithsäureester zeigte alle in der Literatur für diese Substanz angegebenen Eigenschaften. Aus verdünntem Aceton kristallisiert er in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 182 bis 184°.

Die Methoxylbestimmung ergab aus 0·143 g Substanz 0·468 g Jodsilber.

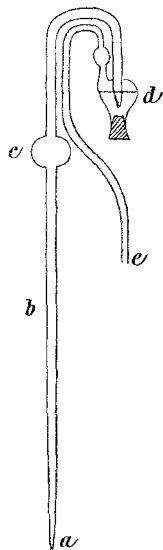
In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	43·7	43·2

Der Mellithsäureester dürfte wohl die methoxyreichste Substanz sein, welche bis jetzt zur Analyse gelangte. Es darf wohl der gute Ausfall der Bestimmung als ein neuerlicher Beweis für die so oft erprobte Trefflichkeit dieser eleganten Methode betrachtet werden.

Es sei an dieser Stelle gestattet, einen kleinen Apparat zu beschreiben, mit welchem die vorliegenden Analysen und seither noch viele andere ausgeführt wurden.

Bei *a* wird das an dieser Stelle ausgezogene Rohr *b* in das übliche Kochkölbchen eingesetzt. *b* dient als Luftkühler und trägt zur Sicherheit eine kugelförmige Erweiterung *c*. In *d*, welches von unten durch einen Korkstopfen verschlossen wird, füllt man nach dem Umkehren des Apparates etwas Wasser und einige Milligramme roten Phosphor ein. Bei *e* taucht das Ableitungsrohr in die alkoholische Silbernitratlösung.



Der Apparat ist leicht und billig herstellbar, wenig zerbrechlich und leicht zu reinigen.

Er kann mit gleich gutem Erfolg auch für die Bestimmung von Alkyl am Stickstoff benützt werden.

Die Länge von *b* bis zur Biegung beträgt 50 *cm*, der Durchmesser 10 *mm*, der Inhalt von *d* 15 *cm*³.

Die durch Chloroform extrahierbaren sauren Mellithsäureester bilden ein bei Wasserbadtemperatur schmelzendes Gemisch. Durch oft wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Wasser wurde daraus ein einheitlich aussehender, schwerst löslicher Anteil isoliert. Nach der Analyse ist diese Substanz der

Mellithsäurepentamethylester.

Diese Substanz, welche in heißem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich ist, wird in Form langer, seideglänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 144° erhalten. Obwohl Kristallform und Methoxylbestimmung zeigen, daß das Produkt einheitlich ist, muß doch aus dem nicht sehr scharfen und vor allem auffallend niedrigen Schmelzpunkt auf eine noch anhaftende Verunreinigung geschlossen werden. Übrigens wird auch der Schmelzpunkt des Hexamethylesters durch minimale Beimengungen um 30 bis 40° herabgedrückt.

0·123 *g* gaben 0·344 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
CH ₃ O	37·5	36·8

Wird dieser Pentamethylester mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure auf eine 100° nicht übersteigende Temperatur gebracht, so bleibt er unverändert. Wird aber diese Operation bei 120 bis 125° ausgeführt, so geht er teilweise in Neutralester über.

Diese Beobachtung läßt wohl nur die Erklärung zu, daß die sterischen Behinderungen, mit steigender Temperatur immer schwächer werdend, über 100° ganz in Wegfall kommen.

Dementsprechend werden auch, wie schon erwähnt, beim Esterifizieren der Mellithsäure bei 120 bis 125° keine merklichen Mengen an sauren Estern gebildet.