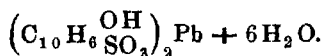
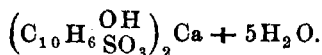


Eine Wasserbestimmung ergab 14,08% Wasser und eine Bleibestimmung im trocknen Salze 31,56%. Daraus berechnet sich die Formel:



β Naphtholsulfosaures Calcium. Zur Darstellung dieses Salzes ward in einer Lösung des Bleisalzes das Blei durch Schwefelwasserstoff gefüllt, der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt und mit kohlensaurem Calcium neutralisirt. Die klare filtrirte Lösung ward zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren rein erhalten. Es bildet starkglänzende weisse leichte Krystallblätter, die sich bei 100° anfangen zu zersetzen. Eine Kalkbestimmung des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab 8,27% Ca, der Wassergehalt wurde 5 Mol. entsprechend gefunden, so daß die Formel des Salzes sein würde:



Die Unterschiede der beiden isomeren Säuren sind in den Salzen sehr gering und beschränken sich auf die Löslichkeitsverhältnisse und den Krystallwassergehalt. Eine Verschiedenheit der naphtholsulfosauren Salze besteht darin, daß sich Lösungen der β Salze auf Zusatz von Säuren, vorzüglich Salpetersäure schön rosaroth färben, während die Lösungen der α Salze farblos bleiben.

Laboratorium des Privat-Dozenten Wichelhaus, März 1869.

36. A. Baeyer: Ueber die Mellithsäure.

Vor längerer Zeit habe ich angekündigt, daß die Mellithsäure eine sechsbasische Säure ist, und daß sie durch Abspaltung von Kohlensäure in Säuren von geringerer Basicität, zuletzt in Benzoesäure übergeführt werden kann. Im Besitze einer größeren Menge von Mellithsäure habe ich die auf diese Weise erhaltenen Säuren jetzt ausführlicher untersuchen können, und habe gefunden, daß man aufer den bekannten sieben Säuren noch drei neue darunter findet, so daß von den nach der Kekulé'schen Theorie möglichen 12 Säuren nur noch zwei fehlen.

Sechsbasische: Mellithsäure.

Fünfbasische: unbekannt.

Vierbasische: Pyromellithsäure, Isopyromellithsäure.

Erstere durch Erhitzen der Mellithsäure von Erdmann dargestellt, letztere durch Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure.

Dreibasische: Trimesin-Trimellith-Hemimellithsäure.

Trimesinsäure ist ein Nebenprodukt bei der Bereitung der Isopyromellithsäure, Trimellithsäure wird beim Erhitzen der Hydropro- und Hemimellithsäure beim Erhitzen der Hydroisopyromellithsäure mit Schwefelsäure erhalten. Die beiden letzteren sind in Wasser ziemlich leicht löslich, geben ein schwer lösliches Barrytsalz, und unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten beim Erhitzen. Die Trimellithsäure destillirt unverändert als ölige Flüssigkeit, die langsam von einzelnen Punkten ausgehend, wavelitähnlich erstarrt. Die Hemimellithsäure zersetzt sich dagegen beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Benzoesäure und Phtalsäureanhydrid.

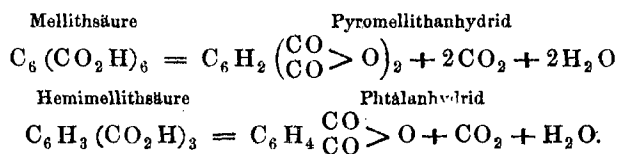
Zweibasische: Phtal-Isophtal-Terephtalsäure.

Die Phtalsäure entsteht beim Behandeln der Hydroisopyro-, aber nicht der Hydropyromellithsäure mit Schwefelsäure, die Isophtalsäure bildet sich dagegen in beträchtlicher Menge aus beiden. Terephtalsäure scheint sich nur spurenweis zu bilden.

Einbasische: Benzoesäure.

Der Umstand, daß die Hemimellithsäure nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, bietet ein Mittel dar, um die Constitution sämtlicher Säuren zu bestimmen. Wir wollen der Kürze wegen die Wasserstoffe im Benzol 1 2 3 4 5 6 bezeichnen, und unter Säure (1 2 3) z. B. eine Säure verstehen, in denen die entsprechenden Wasserstoffe durch Carboxyl vertreten sind.

Von sämtlichen bekannten Säuren zeigt nur die Mellithsäure dieselbe Eigenschaft, sich beim Erhitzen unter Verlust von 2 Kohlen-säuren zu zersetzen. Da nun von den drei dreibasischen Säuren nur eine sich ebenso verhält, so muß sie eine größere Aehnlichkeit in der Constitution mit ihr haben, wie die beiden andern. Die Trimesin-säure ist die Säure (1 3 5), es bleiben also nur (1 2 3) und (1 2 4) zur Auswahl übrig. (1 2 3) hat wie mir scheint eine größere Aehnlichkeit mit (1 2 3 4 5 6) als (1 2 4), in dem einen Fall sind drei benachbarte, in dem andern zweimal drei benachbarte Wasserstoffe vertreten, und beide zerfallen, indem ein Drilling von benachbarten Carboxylen immer eine Kohlensäure verliert:



Untersucht man in wieviel Fällen sonst noch drei benachbarte Carboxyle vorkommen können, so ergibt sich, daß dies nur bei der fünf-basischen und einer vier-basischen möglich ist, also gerade bei den beiden Säuren, die noch nicht erhalten worden sind. Da nun die Darstellung der Säuren immer bei höherer Temperatur stattfindet, so

ist es leicht erklärlich, daß man diese Säuren, welche die in der Hitze unbeständige Gruppe (1 2 3) enthalten, nicht hat auffinden können. Zersetzt sich ja auch von der dreibasischen (1 2 3) Säure bei der Bereitung immer der größte Theil in Phtalsäure, so daß die Ausbeute unbedeutend ist.

Stimmt man diesen Betrachtungen bei, so kann man mit Hilfe der bekannten Thatsachen die Constitution sämtlicher Säuren feststellen. Durch Fittig's schöne Untersuchungen weiß man nämlich, daß die Trimesinsäure abwechselnde Wasserstoffe ersetzt enthält, also Säure (1 3 5) ist, und daß aus derselben durch Abspaltung von CO_2 Isophtalsäure entsteht, die danach nur (1 3) sein kann. Für die Terephtalsäure bleibt daher nur (1 4) übrig, da die Phtalsäure nach Gräbe (1 2) ist. Da nun Trimesinsäure (1 3 5) und Hemimellithsäure (1 2 3) ist, so bleibt für die Trimellithsäure nur (1 2 4) übrig.

Für die durch Erwärmen zersetzbare noch unbekannt vierbasische Säure haben wir die Stellung (1 2 3 5) aufgestellt, die Isopyromellithsäure muß ferner (1 2 3 4) sein *), da (1 2 3) aus ihr entsteht und dies unmöglich wäre, wenn sie die noch übrige Anordnung (1 2 4 5) hätte. Diese letztere bliebe für die Pyromellithsäure übrig, die dadurch sich als doppelte Phtalsäure (1 2) charakterisirte, was mit dem Verhalten derselben auch vollständig übereinstimmt.

In der fetten Gruppe ist übrigens eine Erscheinung bekannt, welche mit dem Verhalten der Hemimellithsäure übereinstimmt. Die Malonsäure und die Isobernsteinsäure zersetzen sich ebenfalls beim Erhitzen unter Bildung von Kohlensäure, Essig- und Propionsäure. Beide enthalten 2 Carboxyle an einem Kohlenstoff, während die Bernsteinsäure 2 Carboxyle mit 2 benachbarten Kohlenstoffen verbunden hat, die beim Erhitzen ein Anhydrid geben. Man könnte dies so zusammenfassen: „In der fetten Gruppe sind die Säuren in der Hitze beständig, welche 2 Carboxyle an zwei benachbarten oder noch entfernteren Kohlenstoffatomen enthalten, unbeständig aber die, welche 2 Carboxyle an einem Kohlenstoff enthalten. In der aromatischen Gruppe sind alle Formen beständig mit Ausnahme derjenigen, wo 3 Carboxyle an drei benachbarten Kohlenstoffatomen liegen.“ Unter welchen Umständen Anhydridbildung erfolgt, ist eine Frage, die sich hieran anschließt, und die ich noch weiter verfolgen will.

Für die drei Reihen der Substitutionsprodukte des Benzols durch 2 Elemente hat man die Namen Ortho-, Meta- und Para- eingeführt, und diese Reihen entsprechen wahrscheinlich den Stellungen (12) (13)

*) In dieser beständigen Säure ist allerdings auch die Gruppe (1 2 3) enthalten, vielleicht wirkt aber die Nähe des in 4 befindlichen Carboxyls so, daß sie doch beständig ist, indem 1 2 und 3 4 Anhydrid bilden. Es ist dies der schwache Punkt der Theorie, da man von der Mellithsäure dasselbe sagen könnte.

(14). Wenn man diese Bezeichnung auf die Substitutionen durch 3 Elemente ausdehnen will, so kann man von dem Grundsatz ausgehen, die gedrängteste Stellung (1 2 3) mit Ortho, die weitere (1 2 4) mit Meta und die lockerste (1 3 5) mit Para zu bezeichnen. Verfährt man bei den vierfachen Substitutionen ebenso mit den unersetzt bleibenden Wasserstoffen, so hat man für (1 2 3 4) den Namen Ortho, für (1 2 3 5) den Namen Meta und für (1 2 4 5) den Namen Para. Danach bekommt man folgende Uebersicht für alle Säuren, die aus Benzol und Kohlensäure entstehen:

	Orthoreihe.	Metareihe.	Parareihe.
$C_6(CO_2H)_6$	1 2 3 4 5 6 Benzolhexacarbonsäure Mellithsäure		
$C_6H(CO_2H)_5$	1 2 3 4 5 Benzolpentacarbonsäure unbekannt		
$C_6H_2(CO_2H)_4$	1 2 3 4 Benzolorthotetracarbonsäure Isopyromelliths.	1 2 3 5 Benzolmetatetracarbonsäure unbekannt	1 2 4 5 Benzolparatetracarbonsäure Pyromellithsäure
$C_6H_3(CO_2H)_3$	1 2 3 Benzolorthotricarbonsäure Hemimellithsäure	1 2 4 Benzolmetatricarbonsäure Trimellithsäure	1 3 5 Benzolparatricarbonsäure Trimesinsäure
$C_6H_4(CO_2H)_2$	1 2 Benzolorthodicarbonsäure Phtalsäure	1 3 Benzolmetadicarbonsäure Isophthalsäure	1 4 Benzolparadicarbonsäure Terephtalsäure
$C_6H_5CO_2H$	1 Benzolcarbons. Benzoessäure		

Die obige Auseinandersetzung macht nur den Anspruch als ein vorläufiger Versuch zu gelten. Ich bin bemüht weiteres Material für die Diskussion der relativen Stellung der Carboxyle zu sammeln.