

sung; gestehe aber, dass ich es mit Freuden begrüßen würde, wenn unterdess ein zwingender Beweis des in vielfacher Hinsicht hochwichtigen Satzes von der gleichen mittleren lebendigen Kraft der Molecularbewegung verschiedener Gase bei gleicher Temperatur von anderer Seite erbracht werden würde. Bezüglich des von Mees erwähnten Maxwell'schen Beweises steht mir die einschlägige Literatur augenblicklich nicht zu Gebote, doch glaube ich mich zu erinnern, dass Maxwell seine Entwicklungen auf nähere Voraussetzungen bezüglich der gegenseitigen Einwirkung der Massetheilchen gründet, zu deren Anerkennung man ebenfalls nicht genöthigt werden kann.

Giessen, 18. März 1871.

### 88. A. Baeyer: Ueber die Mellithsäure.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bei einer eingehenderen Untersuchung der Isopyromellithsäure hat sich herausgestellt, daß diese Säure ein Gemenge von zwei isomeren vierbasischen Säuren ist, denen unter Umständen noch eine dritte Substanz beigemischt ist. Zur Trennung dieser Säuren eignet sich folgender Weg am besten. Die durch Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure erhaltene Masse wird mit Wasser verdünnt, mit Aether extrahirt und das röthliche Extract mehrmals mit kaltem Wasser aufgenommen. Die von der ungelöst bleibenden Trimesinsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene farblose Flüssigkeit concentrirt. Nach einigem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von voluminösen weißen Nadeln von Prehnomsäure. Die Mutterlauge wird mit Chlorbarium gefällt und diese Operation nach Entfernung des Baryts und der Salzsäure mehrere Male wiederholt, bis die Flüssigkeit durch Chlorbaryum nicht mehr gefällt wird. Die vereinigten Niederschläge enthalten die Prehnitsäure, die Mutterlauge, die Mellophansäure aber noch durch Hydrosäuren verunreinigt. Zur Entfernung der letzteren versetzt man die Lösung mit Salzsäure, filtrirt das Auskrystallisirte ab und läßt die Flüssigkeit einige Zeit stehen. Dabei krystallisirt die Mellophansäure aus, deren Reinheit daran erkannt werden kann, dass sie sich beim Schmelzen nicht bräunt und eisblumenartig erstarrt. Sollte dies nicht der Fall sein, so muss sie geschmolzen und mit trockenem Aether extrahirt werden; der Rückstand ist reine Mellophansäure.

Die Prehnitsäure, eine Tetracarbonsäure des Benzols, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in sehr grossen, aber undeutlich ausgebildeten und zu Gruppen vereinigten Prismen, welche Aehnlichkeit mit dem Minerale Prehnit besitzen.

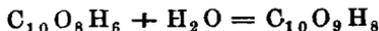
Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung  $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$ . Beim Erhitzen verlieren dieselben zuerst das Krystallwasser, schmelzen dann bei  $237 - 250^\circ$  unter Anhydridbildung. Die geschmolzene Masse erstarrt schnell bei  $220^\circ$  zu salmiakähnlichen Krystallen und schmilzt dann von Neuem bei  $239^\circ$ . Mit Chlorbaryum giebt die wässerige Lösung einen Niederschlag von kleinen octaedrischen Krystallen, welche die Zusammensetzung  $(C_{10}O_8H_5)_2Ba + 3H_2O$  oder  $+ 4H_2O$  haben. Der Methyläther der Prehnitsäure krystallisirt in kleinen, dicken, concentrisch gruppirten Prismen, die unzerstört sublimiren, bei  $104 - 108^\circ$  schmelzen und bei  $81 - 70^\circ$  erstarren. Natriumamalgam verwandelt die Säure in die syrupartige Hydroprehnitsäure, welche beim Erhitzen Isophtalsäure neben zurückgebildeter Prehnitsäure liefert. Aus diesen Eigenschaften ergiebt sich, dass die Prehnitsäure bei einiger Aehnlichkeit mit der isomeren Pyromellithsäure doch leicht von dieser durch die Löslichkeit in Wasser, die Krystallform, den Schmelzpunkt und durch die Form des Niederschlages mit Chlorbaryum unterschieden werden kann.

Die Mellophansäure ist die dritte Tetracarbonsäure des Benzols. Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, undeutlich ausgebildeten und zu Krusten vereinigten Krystallen, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit scheidet sie sich in zusammengehäuften feinen Prismen aus. Die Säure fängt bei  $215^\circ$  an zusammenzusintern, ist bei  $238^\circ$  unter Anhydridbildung vollständig geschmolzen, erstarrt dann beim Abkühlen schnell in Form von Eisblumen, die nach kurzer Zeit durch Sprünge wieder unkenntlich werden, und schmilzt in diesem Zustande bei  $164^\circ$ . Chlorbaryum fällt die Lösung nicht. Aus Mangel an Material war es bisher nicht möglich, die reine Mellophansäure mit Natriumamalgam und dann mit Schwefelsäure zu behandeln. Es ist indessen kaum daran zu zweifeln, dass sie unter diesen Umständen Hemimellith- und Phtalsäure liefern würde, da das als Isopyromellithsäure bezeichnete Gemenge von Prehnit- und Mellophansäure Isophtal-, Phtal- und Hemimellithsäure gegeben, während die Prehnitsäure allein nur Isophtalsäure geliefert hat.

Die Prehnomalsäure\*)  $C_{10}O_9H_8$  wird in wechselnden Mengen erhalten, weil sie durch Schwefelsäure beim Erhitzen in Prehnitsäure verwandelt wird. Daher ist sie auch bei den früheren Versuchen, wo stärker und anhaltender erhitzt wurde, nicht beobachtet worden. Diese Säure zeigt ein sehr verschiedenes Verhalten in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser. Dampft man ihre Lösung in der Wärme ein, so erhält man eine unkrystallisirte Masse, die sich in Wasser leicht

\*) Diese Berichte III. S. 61 als Mesohydromellithsäure mit der falschen Formel  $C_{12}H_{12}O_{12}$  beschrieben.

löst; nach einiger Zeit erstarrt diese Lösung aber zu einem dicken Brei von voluminösen Nadeln, die sich nur sehr schwer wieder lösen. Ebenso verhindert eine kleine Menge von dem braunen Körper, der sich beim Erhitzen der Hydromellithsäure mit Schwefelsäure bildet, die Ausscheidung derselben, und sie gelingt erst, wenn man den Farbstoff durch Behandlung mit Blei und Schwefelwasserstoff entfernt hat. Dies beruht offenbar auf einer Anhydridbildung; die Prehnomsäure besitzt nämlich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, die Zusammensetzung Prehnitsäure und Wasser:



indem sich wahrscheinlich das Wasser als H und OH an das Benzol anlagert. Dieses OH scheint sehr zur Anhydridbildung geneigt, da die bei 100° getrocknete Säure die Zusammensetzung



besitzt, während die krystallisirte  $C_{20}O_{17}H_{14} + 4H_2O$  also wahrscheinlich auch schon das Anhydrid ist. Die Säure ist vierbasisch, das Silbersalz hat die Formel  $C_{10}O_9H_4Ag_4$ . Das eigenthümliche Verhalten dieser Substanz erschwerte anfangs das Verständniß ihrer Natur; während es nämlich leicht zu begreifen ist, dass heiße concentrirte Schwefelsäure Wasser abspaltet und die Prehnomsäure in die Prehnitsäure verwandelt, so ist es auffallend, dass wässriges Brom dieselbe Wirkung auf die Säure ausübt. Noch sonderbarer ist es aber, dass dasselbe auch bei der Aetherbildung stattfindet. Behandelt man das Silbersalz mit Jodmethyl bei 100°, so erhält man einen Aether, der alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Prehnitsäuremethyläthers besitzt, und nach dem Kochen mit Kali reine Prehnitsäure liefert. Die Prehnomsäure steht übrigens nicht ohne Analogie da, die Hydroxybibenzoesäure Otto's ist eine ganz ähnliche Substanz:

$$2[C_6H_3(OH) \cdot CO_2H] - H_2O = HO_2C \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot CO_2H$$

Oxyhydrobenzoesäure. Hydroxybibenzoesäure.

$$2C_6H_3(OH)(CO_2H)_4 - H_2O = (HO_2C)_4C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H)_4$$

Prehnomsäure.

Die bei 100° getrocknete Prehnomsäure schmilzt bei 210° zu einer farblosen Flüssigkeit unter Entwicklung von Wasserdämpfen, bei höherer Temperatur destillirt sie wie es scheint ohne Zersetzung als farbloses Oel, das firnissartig erstarrt und bei 180° von neuem schmilzt. Die Lösung wird durch Chlorbaryum gefällt.

Mit Ausnahme der fünfbasischen Säure sind jetzt also alle Carbonsäuren des Benzols, welche nach Kekulé's Theorie möglich sind, dargestellt:

$C_6(CO_2H)_6$	Mellithsäure		
$C_6(CO_2H)_4H_2$	Pyromellithsäure	Prehnitsäure	Mellophansäure
$C_6(CO_2H)_3H_3$	Trimellithsäure	Trimesinsäure	Hemimellithsäure
$C_6(CO_2H)_2H_4$	Terephtalsäure	Isophtalsäure	Phtalsäure
$C_6(CO_2H)H_5$	Benzoessäure.		

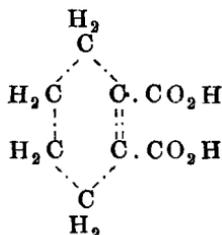
Bei der Destillation der Hydropromellithsäure erhält man, wie ich schon früher\*) mitgetheilt habe, eine Säure von der Zusammensetzung der Tetrahydrophthalsäure. Es destillirt dabei ein Oel über, welches in weissen blätterigen Massen erstarrt und die Zusammensetzung  $C_8H_8O_3$  besitzt, also das Anhydrid der Säure ist. Dies Anhydrid schmilzt bei  $68^\circ$  und destillirt in kleineren Mengen unverändert über, in Wasser ist es unlöslich, in Aether leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten desselben in harten glänzenden Blättern. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen, Wasser fällt daraus das unveränderte Anhydrid in grossen Blättern. Bei stärkerem Erhitzen tritt Gasentwicklung ein, und die Substanz wird allmählig ganz zerstört, ohne dass sich Phthalsäure oder Benzoesäure bildete. Beim Kochen mit Wasser geht das Anhydrid in die leicht lösliche Säure über, die in Blättern krystallisirt, bei  $96^\circ$  schmilzt und dabei wieder in das Anhydrid verwandelt wird. Die Säure ist zweibasisch. Nach diesem Verhalten erscheint es zweifelhaft, ob die Tetrahydrophthalsäure noch zur Benzolgruppe gehört, oder ob die geschlossene Kette bei der Destillation gesprengt worden. Das Verhalten gegen Reductionsmittel zeigt indessen, dass sie noch ein Benzolabkömmling ist, da Natriumamalgam und Jodwasserstoff nur zwei Wasserstoffatome hinzufügen. Erhitzt man die Tetrahydrophthalsäure mit destillirter Jodwasserstoffsäure bei  $230^\circ$ , so erhält man eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, in undeutlichen, kleinen, harten Krystallen sich abscheidende Säure von der Zusammensetzung  $C_8H_{12}O_4$ , die Hexahydrophthalsäure. Diese Substanz schmilzt bei  $203$  bis  $205^\circ$  und erstarrt in Nadeln, sie ist zweibasisch. Des Bleisalz krystallisirt und besitzt die Zusammensetzung  $C_8H_{10}PbO_4 + H_2O$ . Wenn die Benzolkette in der Tetrahydrophthalsäure gesprengt wäre, so würde aller Wahrscheinlichkeit nach die Reduction bis zu  $C_8H_{14}O_4$  zur Korksäure fortgeschritten sein, so aber ergibt sich, dass die Hexahydrophthalsäure die Dicarbonsäure des vollständig reducirten Benzols  $C_6H_{12}$  ist, desselben Kohlenwasserstoffs, der auch der Hexahydropromellithsäure zu Grunde liegt. Man hat danach folgende Reihe:

		Korkeäure	$C_8H_{14}O_4$
Benzol- abkömmlinge.	{	Hexahydrophthalsäure	$C_8H_{12}O_4$
		Tetrahydrophthalsäure	$C_8H_{10}O_4$
		Hydrophthalsäure	$C_8H_8O_4$
		Phthalsäure	$C_8H_6O_4$

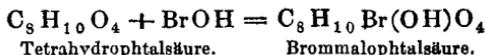
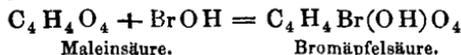
In Bezug auf die Constitution der Tetrahydrophthalsäure bleibt noch die Stellung der Carboxyle und die Vertheilung der vier H-Atome zu untersuchen. Die grosse Neigung zur Anhydridbildung lässt kaum eine andere Annahme zu, als dass die Carboxyle, wie in der

\*) Diese Berichte III. S. 61.

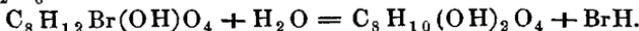
Phtalsäure, an benachbarte C-Atome gebunden sind, und die Wasserstoffatome gehören wahrscheinlich den vier anderen C-Atomen zu, weil die Hydrophthalsäure, wie man ohne Bedenken mit Graebe und Born annehmen kann, die Wasserstoffatome an den mit Carboxylen behafteten C-Atomen trägt und diese Säure in der Hitze sich zersetzt, während die Tetrahydrophthalsäure ohne Zersetzung überdestillirt. Man kommt so zu folgender Formel für die Tetrahydrophthalsäure:



Das Verhalten der Tetrahydrophthalsäure gegen Brom steht mit dieser Auffassung in vollständiger Uebereinstimmung. Bringt man Brom zu einer wässrigen Lösung der Tetrahydrophthalsäure, so verschwindet seine Farbe, und man erhält nach Zusatz von zwei Atomen eine Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten über Schwefelsäure weisse harte Krusten von der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}(\text{OH})\text{O}_4$  liefert. Diese Substanz steht zur Tetrahydrophthalsäure in derselben Beziehung, wie die Bromäpfelsäure zur Maleinsäure:



Die Brommalophtalsäure ist in Wasser leicht löslich und sehr leicht zersetzbar. Mit Barytwasser erwärmt giebt sie Brombaryum und das Barytsalz einer neuen Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$ :



Die Entstehung dieser Säure, der Tartroptalsäure, entspricht der Bildung der Weinsäure aus der Bromäpfelsäure. Die Tartroptalsäure ist zweibasisch, sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in sehr grossen, schön ausgebildeten Prismen. Sie destillirt bei höherer Temperatur unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes. Das syrupartige Destillat besitzt einen eigenthümlichen Geruch nach wasserstoffärmeren Aldehyden und enthält unter anderem auch unveränderte Tartroptalsäure. Die Säure ist zweibasisch, das Barytsalz scheidet sich in der Kälte in dünnen Blättchen, in der Wärme in körnigen Prismen ab, das Bleisalz krystallisirt in concentrisch vereinigten feinen Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich

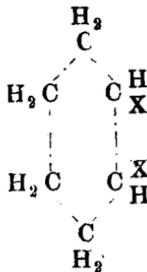
sind; es besitzt getrocknet die Zusammensetzung  $C_8H_{10}PbO_6$ . Man hat also folgende parallele Reihen:

Hexahydrophthalsäure	$C_6H_{12}$	$O_4$	$C_4H_6$	$O_4$	Bernsteinsäure
Tartrophthalsäure	$C_3H_{12}$	$O_6$	$C_4H_6$	$O_6$	Weinsäure
Brommalophtalsäure	$C_8H_{11}$	$BrO_5$	$C_4H_5Br$	$O_5$	Bromäpfelsäure
Tetrahydrophthalsäure	$C_8H_{10}$	$O_4$	$C_4H_4$	$O_4$	Maleinsäure.

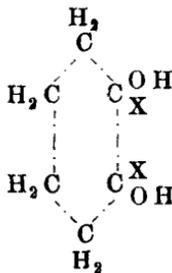
Und wenn die obigen Annahmen über die Constitution der Tetrahydrophthalsäure richtig sind, so hat man in Bezug auf die Zone, welche die Carboxyle und die daran sitzenden Kohlenstoffatome umfasst, die vollständigste Analogie, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



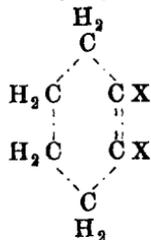
Hexahydrophthalsäure



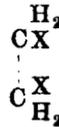
Tartrophthalsäure



Tetrahydrophthalsäure



Bernsteinsäure



Weinsäure



Maleinsäure



Es ist dies jedenfalls eine bemerkenswerthe Art der Homologie, welche die Pflanzensäuren mit der aromatischen Gruppe verknüpft.