

schaften, die Gruppe COH annimmt, nicht diese, sondern die Gruppe CO---CH₂OH vorkommt.

Wir behalten uns vor, später auf diesen Gegenstand zurückzukommen, und werden zunächst versuchen, durch Oxydation mit Salpetersäure aus anderen zweiwerthigen Alkoholen entsprechende Ketonalkohole, sowie aus Oxysäuren die zugehörigen CO-Säuren darzustellen.

377. G. Krinos: Ueber die Trimellithsäure.

(Eingegangen am 8. August.)

Während man seit Jahren gewohnt ist, in der Reihe der zweifach substituirtten Benzole die Constitution der Carbonsäuren als Grundlage für die Ortsbestimmung anzusehen, sind umgekehrt unter den Triderivaten die Carbonsäuren in Bezug auf die Stellung ihrer Seitenketten nur ungenügend untersucht. Denn für die Trimesinsäure allein ist die Stellung (1, 3, 5) constatirt. In Bezug auf die Constitution der Trimellithsäure und der Hemimellithsäure aber, welche beide noch nicht mit Triderivaten von bekannter Constitution verknüpft sind, beschränkt sich unsere Kenntniss lediglich auf eine Vermuthung von Baeyer¹⁾, nach welcher die Hemimellithsäure, da ihr Verhalten beim Erhitzen dem der Mellithsäure analog ist, auch, wie die Mellithsäure, drei benachbarte Carboxylgruppen enthalte. Hiernach wäre die Trimellithsäure als 1, 2, 4 Verbindung anzusehen. Baeyer selbst betrachtete diese Ableitung nur als eine einigermaassen wahrscheinliche, die er bloss in einer vorläufigen Mittheilung aussprach und auf welche er in seinen ausführlichen Abhandlungen²⁾ nicht wieder zurückkam; ja in seinem „Rückblick“ (Liebig's Ann. 166, 344) erklärt er die Constitution der Tri- und Hemimellithsäure (1, 2, 4 und 1, 2, 3) für unbekannt. Auffallenderweise führen demungeachtet mehrere neuere Lehrbücher die Constitution der Tri- und Hemimellithsäure ohne Vorbehalt als 1, 2, 4 und 1, 2, 3 an.

Da für die Trimesinsäure die Stellung der Seitenketten nachgewiesen ist, so reducirt sich das Problem der Platzbestimmung für die Benzoltricarbonsäuren zunächst auf die Aufklärung der Constitution noch einer ihrer beiden Isomeren, wenn auch selbstredend, zur Bestätigung der so gewonnenen Resultate, die analoge Untersuchung in Bezug auf die dritte Säure noch immer wünschenswerth blieb. Es sind daher von vielen Chemikern Versuche angestellt worden, um, ausgehend von bezüglich ihrer Constitution bekannten Benzolderivaten,

¹⁾ Diese Berichte II, 95.

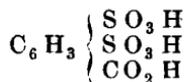
²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Suppl. 7, 1 und Bd. 166, 325.

zu einer der Tricarbonensäuren zu gelangen. Alle diese Versuche blieben bisher erfolglos.

Zunächst hoffte Ascher¹⁾, die Entscheidung der Frage durch Einführung einer Carboxylgruppe in die Terephtalsäure geben zu können, indem er eine Sulfoterephtalsäure darstellte und das Kalisalz derselben nach der Methode von V. Meyer mit ameisensaurem Natron schmolz. Aber statt der erwarteten Tricarbonensäure regenerirte sich Terephtalsäure.

V. Meyer²⁾ ging von der Sulfosäure des festen Dibrombenzols aus, dessen Parastellung er zuvor nachgewiesen hatte. Er destillirte ein Salz dieser Säure mit Cyankalium in der Hoffnung, ein Tricyanür zu erhalten, von welchem er zu einer Tricarbonensäure gelangen könnte. Er erhielt indessen nur Spuren eines krystallinischen Destillats, aus dem durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge keine nennenswerthe Menge einer Säure isolirt werden konnte.

Ohne das erwünschte Resultat blieb auch der Versuch von Barth und Senhofer³⁾, von der Disulfobenzoensäure



nach der V. Meyer'schen Methode (mittelst ameisensaurem Kali) zu einer dreibasischen Säure zu gelangen. Bei der erwähnten Reaction tritt nämlich nur eine Carboxylgruppe an die Stelle einer Sulfogruppe, während die andere SO_3H -Gruppe durch Wasserstoff ersetzt wird; es bildet sich Isophtalsäure.

Die Constitution der Tri- und Hemimellithsäure aufzuklären, hat, in derselben Art wie V. Meyer, auch Woelz⁴⁾ versucht, indem er aus Dibrombenzolsulfosäure ein Tricyanbenzol darzustellen und daraus durch Digestion mit alkoholischem Kali eine Tricarbonensäure zu erhalten suchte. Die Ausbeute war indessen so gering, dass Woelz nicht mit Bestimmtheit aussprechen konnte, ob sich eine Tricarbonensäure dabei gebildet habe oder nicht.

Auch Fittig hat in dieser Richtung vergebliche Versuche angestellt. Für das Pseudocumol, welches durch Methylierung sowohl des Meta- als des Paraxylols entsteht, ist die 1, 3, 4-Stellung nachgewiesen. Fittig versuchte dasselbe zu einer Tricarbonensäure zu oxydiren, allein erfolglos. Als er die Xylylsäure unter Bedingungen, welche bei der isomeren Mesitylensäure zur Trimesinsäure führen, oxydirte, erhielt er nur Essigsäure und Kohlensäure (Liebig's Annalen 151, 273). Bei mehr gemässiger Oxyda-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 161, 1. (1871.)

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 161, 9.

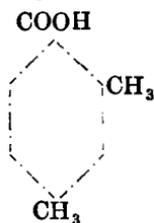
³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, 228. (1871.)

⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 168, 187. (1873.)

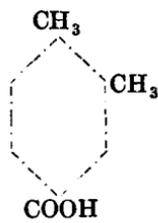
tion (l. c. p. 274) erhielt er, ausser Essigsäure, nur die zweibasische Xylidinsäure. Die Tricarbonsäure liess sich so nicht erhalten.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. V. Meyer habe ich die Untersuchung der Frage nach der Constitution der qu. Säuren wieder aufgenommen. Der Gedanke, welcher dieser Arbeit zu Grunde liegt, ist der nämliche, welcher die Versuche Fittig's leitete, nämlich das Pseudocumol in die ihm entsprechende Tricarbonsäure überzuführen und dabei zur Oxydation der intermediär entstehenden Xylidinsäure ein milder wirkendes Oxydationsmittel anzuwenden. Eine alkalische Lösung von übermangansaurem Kali, welche nach den schönen Versuchen von Weith¹⁾ die Umwandlung der Orthotoluylsäure in die durch Oxydationsmittel so leicht zerstörbare Phtalsäure gestattet, schien auch für unseren Zweck geeignet, und in der That war das Resultat ein durchaus günstiges.

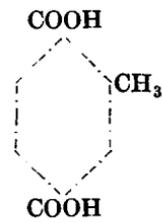
Zur Darstellung von Xylidinsäure arbeiteten wir nach dem Verfahren von Fittig, indem Xylol bromirt und dann methyirt wurde; das erhaltene, oftmals fractionirte Pseudocumol wurde mit Salpetersäure 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht, und so in ein Gemenge der 3 Säuren:



Xylylsäure.



Paraxylylsäure.



Xylidinsäure.

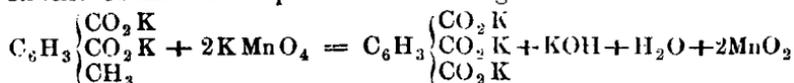
übergeführt.

Durch die verdünnte Flüssigkeit liessen wir dann einen starken Dampfstrom streichen, mit welchem die einbasischen Säuren überdestillirten. Das Gemisch dieser letzten Säuren wurde nun auf dieselbe Weise zu Xylidinsäure oxydirt (Fittig hat bekanntlich gezeigt, dass sie beide bei der Oxydation die gleiche, reine Xylidinsäure liefern) und die gebildete Xylidinsäure von etwa unoxydirt gebliebenen Spuren der einbasischen Säuren durch Kochen mit Wasser befreit. Die erhaltenen Xylidinsäuremengen wurden vereinigt, auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, abgepresst und durch Kochen mit Zinn und Salzsäure von Nitrosäuren befreit. Die Säure zeigte nunmehr den richtigen Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der reinen Xylidinsäure.

¹⁾ Diese Berichte, VII, 1057.

Trimellithsäure.

Der Prozess der Ueberführung der Xylidinsäure in Trimellithsäure mittelst Chamäleon entspricht der Gleichung



Neben der Trimellithsäure bildet sich dabei Isophtalsäure indem sich CO_2 aus einer Carboxylgruppe abspaltet.

Das Verfahren der Darstellung der Trimellithsäure war das von Weith¹⁾ zur Oxydation der Orthotoluylsäure angegebene. Die Xylidinsäure wird in Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, in etwas grösserer Menge als obiger Gleichung entspricht, etwa acht bis zehn Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. (Auf je 1 Gr. Xylidinsäure habe ich 20 Cc. vierzehnprocentiger Natronlauge und 195 Cc. Chamäleon angewandt, von welchem letzteren 34 Cc. 10 Cc. Normaloxalsäure entsprachen.) Die durch etwas Alkohol von überschüssigem Chamäleon befreite Lösung wird vom Braunstein abfiltrirt, dann bis zu einem kleinen Volumen eingengt und mit Salzsäure angesäuert, wodurch Kohlensäure entwickelt und Isophtalsäure ausgefällt wird; das Filtrat wird mit Aether ausgeschüttelt. Die durch Abdampfen des letzteren erhaltene Säure ist noch mit Isophtalsäure verunreinigt; sie wird in Wasser gelöst, mit in der Wärme gesättigter Baryhydratlösung versetzt, wodurch ein grosser Theil der Trimellithsäure gefällt wird, dann das ganze fast bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Das trimellithsaure Barium, welches auf dem Filter zurückbleibt, wird mit Schwefelsäure zersetzt, die erhaltene Trimellithsäurelösung abfiltrirt, etwas eingengt von der Schwefelsäure durch Hinzufügen von etwas Chlorbarium befreit, nach dem Filtriren bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Der Abdampfungsrückstand ist etwas gefärbt. Man kann ihn am leichtesten dadurch vollständig weiss erhalten, dass man ihn gut zerrieben mit sehr wenig kaltem Wasser in Berührung lässt und dann auf dem Filter etwas auswascht. Will man auch die mit dem Farbstoffe gelöste kleine Menge der Säure gewinnen, so kann man diese in das Bleisalz überführen, dieses unter Zusatz von Schwefelsäure durch H_2S zersetzen, die Flüssigkeit bis zu einem kleinen Volumen abdampfen, mit BaCl_2 versetzen u. s. f. wie oben angegeben.

Die reine Säure scheidet sich aus der concentrirten Lösung in kleinen, kugel- oder linsenförmigen, etwas gelblichen Krystallgruppen ab, die alle Eigenschaften der von Baeyer aus Hydropropyromellithsäure zuerst erhaltenen und von Schreder aus Colophonum dargestellten Trimellithsäure besitzen. Wie diese Säuren, von welchen

¹⁾ Diese Berichte VII, 1057.

wir durch die Güte des Herrn Prof. Baeyer Proben erhielten, schmilzt auch die von mir dargestellte Säure bei 216° C. bis 218° C. und ebenso wie jene auffallend langsam, da sie dabei allmählig in ihr Anhydrid übergeht. Sie liefert beim Ueberhitzen, genau wie dies Baeyer angiebt, Oeltropfen ihres Anhydrids, die in sehr charakteristischer Weise zu aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Warzen erstarren. Das Anhydrid zeigte ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt von 157° C. Die Analyse ergab:

0.2700 Gr. Subst. gaben 0.5101 Gr. CO_2 und 0.0728 Gr. H_2O .

	Berechnet für Trimellithsäure.	Gefunden.
C	51.43	51.52
H	2.86	2.99

Hiermit ist also nachgewiesen, dass Trimellithsäure aus Pseudocumol durch eine successive Oxydation erhalten werden kann, dass die Trimellithsäure das letzte Glied der Oxydation der Seitenketten des Pseudocumols ist. Die 1, 2, 4-Stellung der Trimellithsäure ist somit erwiesen.

Meine Versuche beweisen also die vollkommene Richtigkeit der Constitutionsformeln für die Benzoltricarbonsäuren, welche der Scharfblick Baeyer's schon vor 8 Jahren, unmittelbar nach seiner Entdeckung der Tri- und Hemimellithsäure, voraussah.

Isophtalsäure.

Die durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung abgeschiedene und gewaschene Säure wurde aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, mittelst kohlenurem Baryt in das Bariumsalz übergeführt und aus der wässerigen Lösung desselben mit Salzsäure wieder ausgeschieden. Bis 300° erwärmt schmolz diese Säure noch nicht; sie schmolz aber wenn man sie über einem Flämmchen oberhalb dieser Temperatur erhitze. In Methylalkohol gelöst und unter Durchleiten von Salzsäure erwärmt bildete sie einen Methylaether, der den Schmelzpunkt 65° C. zeigte. Die Isophtalsäure ist hiermit vollständig charakterisirt.

Offenbar entsteht die Isophtalsäure durch Abspaltung von Kohlsäure aus der Trimellithsäure. Die gleichzeitige Entstehung von Terephtalsäure, welche man vermuthen kann, konnte ich nicht nachweisen. Von dieser Säure können höchstens minimale Spuren entstehen, während Isophtalsäure verhältnissmässig reichlich gebildet wird.

Ich beabsichtige, sobald meine Zeit die Fortsetzung dieser Untersuchungen gestatten wird, die Isomeren der Xylidinsäure, welche bisher noch nicht in Tricarbonsäuren umgewandelt sind, (Isuvitin und Isoxylidinsäure) in gleicher Art der Oxydation zu unterwerfen.

Zürich, Ende Juli 1877.

Laboratorium des Prof. Victor Meyer.