

serigen Lösungen ein auch in heissem Wasser sehr schwer lösliches, in dünnen Krusten sich ausscheidendes Baryumsalz der Kyanpheninsulfonsäure, in welcher jedoch auf je 7 Kohlenstoffatome eine Sulfongruppe vorhanden ist. Ich habe daher die weitere Untersuchung dieser Sulfonsäure aufgegeben.

Berlin, Laborat. der Thierarzneischule.

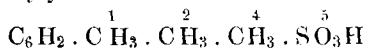
541. Oscar Jacobsen: Ueber die Constitution der Benzotetracarbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 30. October.)

Um zu entscheiden, welche Stellung die Carboxylgruppen in jeder der drei Benzotetracarbonsäuren einnehmen, habe ich diejenigen dieser Säuren, welche dem Durol und dem Isodurol entsprechen, durch Oxydation dieser beiden Kohlenwasserstoffe dargestellt.

Die Constitution des Isodurols (1, 2, 3, 5) ist bekannt durch die Bildung desselben aus Brommesitylen, Methyljodid und Natrium. Diejenige des Durols (1, 2, 4, 5) ergab sich daraus, dass die durch Oxydation desselben entstehende, einbasische Säure, die Durylsäure, auch aus der Pseudocumolsulfonsäure durch Schmelzen mit ameisensaurem Natrium erhalten¹⁾ und für die Pseudocumolsulfonsäure durch Ueberführung in Oxyparaxylylsäure die Constitution



ermittelt wurde²⁾.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure stellte ich aus dem Durol zunächst ein Gemenge von Durylsäure und Cumidinsäure, aus dem Isodurol ein Gemenge der drei Isodurylsäuren dar.

Diese von Nitroprodukten befreiten Säuregemenge wurden mit kohlensaurem Kalium in Lösung gebracht und anfangs in gelinder Wärme, schliesslich bei 100° so lange mit übermangansaurem Kalium behandelt, bis dieses nur noch sehr langsam entfärbt wurde und ein Versuch zeigte, dass nur noch leicht lösliche Säuren vorhanden waren. Das mit Essigsäure schwach übersättigte Filtrat wurde dann durch essigsäures Blei gefällt und der möglichst gut ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

¹⁾ A. Reuter, diese Berichte XI, 31.

²⁾ O. Jacobsen, diese Berichte XII, 434.

Da die beim Verdunsten des Filtrats zurückbleibenden Säuren sich als noch nicht homogen erwiesen, mussten sie einer weiteren Behandlung mit übermangansaurem Kalium unterworfen und also auch die übrigen Operationen wiederholt werden. Nunmehr resultirten nur noch vierbasische Säuren. Die aus Durol entstandene Säure war direkt ganz rein. Bei dem Isodurolo war es mir nicht möglich, den Bleiniederschlag völlig kalifrei zu waschen, und dementsprechend war die betreffende Tetracarbonsäure zunächst mit einem sauren Kaliumsalz derselben verunreinigt, welches sich beim Umkrystallisiren ziemlich vollständig vor der freien Säure abschied. Durch Lösen in wenig Wasser und Fällen durch viel concentrirte Salzsäure konnte auch das Kaliumsalz in die freie Säure übergeführt, beziehungsweise die letztere völlig gereinigt werden.

Die aus Durol erhaltene vierbasische Säure war in kaltem Wasser relativ schwer, in heissem sehr leicht löslich. Sie krystallisirte sehr gut in harten, glasglänzenden Prismen oder Tafeln mit zwei Molekülen Krystallwasser. Die bei 120° entwässerte Säure fing bei $265-268^{\circ}$ zu schmelzen an und lieferte dann ein scharf bei 268° schmelzendes Anhydrid. Die Säure war somit Pyromellithsäure.

Die aus Isodurolo gewonnene Benzoltetracarbonsäure war auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich und schied sich beim Verdunsten der Lösung in Krusten ab, die aus sehr kleinen, vierseitigen Prismen bestanden und kein Krystallwasser enthielten. Durch Chlorbaryum wurde selbst die sehr concentrirte Lösung der freien Säure weder in der Kälte, noch in der Hitze gefällt. Nahe unter 220° begann die Säure zusammenzusintern und schmolz dann vollständig bei $238-240^{\circ}$, indem sie unter Aufschäumen Wasser verlor. Bei schnellem Erkalten erstarrte namentlich das aus weniger reinen Antheilen der Säure entstandene Anhydrid in der von Baeyer für die Mellophansäure beschriebenen Weise zu einer firnissartigen Masse, welche höchstens theilweise eine eisblumenartige Krystallbildung zeigte und keinen bestimmten Schmelzpunkt besass. Wenn das Erstarren in höherer Temperatur allmählig stattfand, so wurde — namentlich bei Anwendung der aus dem oben erwähnten Kaliumsalz abgeschiedenen, sehr reinen Säure — das Anhydrid durchaus krystallinisch erhalten. Es schmolz dann constant bei $237-238^{\circ}$.

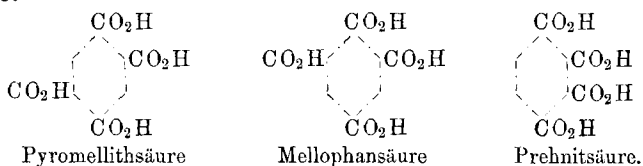
Nach ihren Reaktionen konnte diese aus Isodurolo gewonnene Säure nicht Prehnitsäure, sondern nur Mellophansäure sein. Herr Baeyer hatte die Güte, mir zum Zweck einer genauen Vergleichung seine Mellophansäure zur Verfügung zu stellen. Diese Vergleichung ergab die vollkommenste Uebereinstimmung sowohl in der Krystalli-

sationsweise, wie in den Fällungsreaktionen der beiden Säuren und ihrem Verhalten in der Hitze ¹⁾.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Mellophansäure gegen Calciumsalze. Durch essigsäures Calcium wird die Lösung der freien Säure selbst bei höchster Concentration in der Kälte durchaus nicht gefällt. In der stark verdünnten Lösung tritt auch beim Erhitzen keine Fällung ein. Ist aber die mit essigsäurem Calcium versetzte Lösung der Säure einigermaßen concentrirt, so entsteht beim Erhitzen zunächst eine wolkige Trübung und dann ein reichlicher, flockiger Niederschlag, der sich beim Abkühlen sofort wieder klar auflöst. Er kann beliebig oft durch Erhitzen ausgeschieden und durch Abkühlen wieder gelöst werden. Erst wenn durch anhaltendes Kochen Essigsäure ausgetrieben wird, löst sich der Niederschlag auch in der Kälte nicht vollständig wieder auf.

Chlorcalcium erzeugt jenen nur in der Hitze schwer löslichen Niederschlag nicht mit der freien Mellophansäure, wohl aber mit ihren neutralen Salzen.

Nach dem Ergebniss der hier mitgetheilten Untersuchung ist die Stellung der Carboxylgruppen in den drei Benzoltetracarbonsäuren die folgende:



Die Constitution der Prehnitsäure würde also, wie diejenige der Pyromellithsäure, die Abspaltung von zwei Molekülen Wasser bei der Anhydridbildung gestatten. Dass die Prehnitsäure, wie Baeyer gezeigt hat, nur ein Molekül Wasser verliert, wird man durch die Annahme erklären müssen, dass die beiden mittleren Carboxylgruppen es sind, aus welchen dieses Molekül Wasser austritt.

¹⁾ Eine Angabe von Baeyer (Annal. 166, S. 335) ist nur missverständlich mehrfach dahin aufgefasst worden, dass das reine Anhydrid bei 164° schmelze. Der Schmelzpunkt des krystallisirten Mellophansäure-Anhydrids liegt bei ungefähr 238°.