

Über die Mellithsäure

von

Hans Meyer und Karl Steiner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1913.)

Wie der eine von uns bereits mitgeteilt hat,¹ haben wir in der Coniferenholzkohle ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Darstellung der bisher nur sehr schwer zugänglichen Benzolhexacarbonsäure aufgefunden und waren dadurch in die Lage versetzt, diese interessante Substanz einem genaueren Studium zu unterwerfen, als dies unseren Vorgängern, die fast ausschließlich auf die Verarbeitung des kostbaren, natürlich vorkommenden Honigsteins angewiesen waren, möglich gewesen ist.

Im Folgenden wird, nebst einigen historischen Daten, zunächst eine erprobte Vorschrift für die Mellithsäuredarstellung mitgeteilt, dann werden die wichtigsten Derivate derselben, die aus dem mellithsauren Ammonium beim Erhitzen resultieren, soweit sie noch das Zwölfkohlenstoffskelett besitzen, ferner die Anhydride der Säure, vor allem das neue Kohlenoxyd $C_{12}O_9$, und die aus diesen Anhydriden erhältlichen Ester behandelt.

¹ Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 35, 163 (1914). Siehe ferner Hans Meyer und Steiner, Berl. Ber., 46, 813 (1913). Hans Meyer, Ch. Ztg., 37, 1191 (1913).

Mit weiteren Derivaten der Mellithsäure und speziell mit der sogenannten Euchronreaktion wird sich eine folgende Mitteilung beschäftigen.

Zur Geschichte des Honigsteins und der Mellithsäure.

Um das Jahr 1789 wurde zu Artern in Thüringen auf Braunkohlen ein neues Mineral gefunden, das von Abraham Gottlob Werner¹ als neue Spezies erkannt und wegen seiner honiggelben Farbe Honigstein genannt wurde.

Im selben Jahre registriert Karsten² das Fossil als »Weneri Mellites, coloris inter melleum et hyacinthinum intermedii«. Er wird in die Klasse III, Phlogista, neben succinum gestellt, als »crystallorum forma conspicuus«.

1790 erwähnt Suckow³ den Honigstein als Bitumen mellitides; in der 1793 erschienenen 13. Ausgabe von Linné's Systema Naturae per regna tria naturae, die Gmelin besorgt hat,⁴ wird der Honigstein ebenfalls als Mellites angeführt.

1794 gibt Widenmann⁵ die Namen Honigstein und Bitumen mellites, 1796 Emmerling⁶ Bitumen melliadites. Im gleichen Jahre bezeichnet Kirwan⁷ den Honigstein als Mellilite.

Aus obiger Zusammenstellung geht hervor, daß der Name Mellit, respektive französisch Mellite, nicht von Haüy⁸ erfunden wurde, wie Kobell⁹ meint: Spricht doch auch Vauquelin¹⁰ im Jahre 1800 von der Pierre de miel ou mellite und dem acide de la mellite.

¹ Bergmännisches Journal, 2, 380, 395 (1789).

² Museum Leskianum, 2, 1, 335.

³ Anfangsgründe der Mineralogie, Leipzig 1790, p. 447.

⁴ Tomus III, 282.

⁵ Handbuch der Mineralogie, Leipzig 1794, 639.

⁶ Lehrbuch der Mineralogie, Gießen 1796, II, 82.

⁷ Elements of mineralogy, 2. Aufl., London 1796, II, 68.

⁸ Traité de mineralogie, Paris 1801, tome III, 335. Haüy spricht von »le« mellite, während Vauquelin »la« mellite sagt.

⁹ Kobell, Geschichte der Mineralogie, München 1864, 684.

¹⁰ Ann. de chim., 36, 203 (1800).

Es sei nebenbei erwähnt, daß ungefähr gleichzeitig¹ ein weiteres Mineral, der Akermanit, ein Magnesium-Eisen-Tonerdesilikat, wegen seiner honiggelben Farbe den Namen Mellilite erhalten hat.

Betreffs der Natur des Honigsteins waren von Anfang an zwei verschiedene Meinungen geäußert worden.

v. Born betrachtet² den »Pierre de miel« als »Succin transparent en cristaux octaedres«; Leibmedikus Brückmann³ dagegen äußert 1792: »Der sogenannte Honigstein oder eigentlich die gelben Gipskrystallen« und ähnlich erklärt 1794 J. G. Lenz:⁴ »Der Honigstein ist übrigens nichts anderes als ein durch Bergöl gefärbter Selenit.« Er stellt ihn dementsprechend zum »Kalchgeschlecht«.

Emmerling⁵ schreibt 2 Jahre später: »Einige Mineralogen halten (dieses Fossil) für krystallisierten Bernstein, andere behaupten, es sei ein durch Erdöl gefärbter Gips. Da der Honigstein durch Reiben nicht elektrisch wird, auch im Feuer und gegen die Vitriolsäure sich ganz anders als der Bernstein verhält, so widerlegt sich die erstere Meinung von selbst. In wie fern aber letztere gegründet sey, wird eine bald zu hoffende genaue chemische Untersuchung entscheiden, die wir bis jetzt noch vermissen.«

Diese chemische Untersuchung fand bereits im folgenden Jahre, gleichzeitig und unabhängig durch den Bergrat Abich⁶ in Schöningen und den Freiburger Professor Lampadius⁷ statt. Letztere Analyse ergab ursprünglich 86·4% Kohlenstoff, 3·5% Erdöl, 2% Kieselerde und 3% Krystallwasser; daneben

¹ Dieser Mellilit (Mellilite; Dana, System of Mineralogy, 6. Aufl., London [1892], 994) wurde 1790 von Fleuron de Bellevue entdeckt, 1796 von Delameth, *Théorie de la Terre*, 2. Aufl., Paris, 2, 273, beschrieben. Siehe Fl. de Bellevue, *Journ. Phys.*, 51, 456 (1800).

² *Catalogue méthodique et raisonné de la collection des fossiles de Mlle. Eleonore de Raab*. Wien, II, 90 (1790).

³ *Crell's Ann.*, II, 53 (1792).

⁴ Versuch einer vollständigen Anleitung zur Kenntnis der Minerale. Leipzig, I, 446 (1794).

⁵ *Lehrbuch der Mineralogie*. Gießen, II, 82 (1796).

⁶ *Crell's Ann.*, II, 3 (1797).

⁷ *Sammlung prakt. chemischer Abhandlungen*, II, 137 (1797).

Spuren von Eisen. Spätere Versuche, über die Hauy¹ berichtet, sprechen von 80 bis 90% Kohlenstoff, 3% Krystallwasser, 3·5% Tonerde, 2% Kieselsäure und etwas Eisen. Dieser Befund erregte, namentlich wegen des unwahrscheinlich hohen Kohlenstoffgehaltes, bereits bei den Zeitgenossen zweifelndes Erstaunen² und führte Coquebert³ dazu, das Mineral für eine Modifikation des Kohlenstoffes zu halten: »... que le principe constituant et caractéristique de ce minéral étoit le carbone, comme dans le diamant, mais modifié par quelque circonstance particulière.«

War sonach die Analyse von Lampadius unrichtig und irreführend, so bot dagegen die Untersuchung Abich's, die mit einer für die damalige Zeit erstaunlichen Geschicklichkeit und Genauigkeit ausgeführt ist, nicht nur eine sichere Handhabe, die bis dahin geltenden Anschauungen über die Natur des Melliths als falsch zu erkennen, sondern kam auch der Wahrheit sehr nahe, viel näher als viele später ausgeführte Untersuchungen.

Nach Abich's Versuchen besteht der Honigstein aus

40	Teilen Kohlensäure,
28	» Krystallisationswasser,
16	» kohlenaurer Alaunerde,
5	» benzoaurer Alaunerde,
5 ¹ / ₂	» Benzoessäure,
3	» Eisenkalk,
2 ¹ / ₂	» harzigem Extraktivstoff.

Abich fand, daß sich die organische Säure durch andauerndes Kochen des Minerals mit Wasser extrahieren läßt; daß bei der trockenen Destillation desselben neben Kohlensäure ein klares, ungefärbtes, nach bitteren Mandeln stark und angenehm riechendes Wasser und außerdem ein Öl von sehr angenehmem, gewürzhaftem Geruch abscheidet, das »ein modifizirtes flüchtiges aromatisches Bergöhl oder gar eine Berg-

¹ *Traité de Mineralogie*, III, 339 (1801).

² Z. B. Scherer, *Journ. d. Ch.*, 3, 469, Anm. (1799). Klaproth, *Crell's Ann.*, I, 7, 1800. Vauquelin, *Scherer's Journ. d. Ch.*, 5, 566, Anm. (1801).

³ *Bull. des sciences de la société philomin.*, 66 (1799).

naphta zu seyn« schien, da eine besondere Säure nicht darin zu entdecken war.

Das heißt also in unsere Sprache übersetzt: Der Honigstein liefert bei der trockenen Destillation Kohlensäure und einen aromatischen Kohlenwasserstoff; das unzersetzte Mineral enthält als Base im wesentlichen Tonerde, an eine Säure gebunden, die die Eigenschaften der Benzoesäure besitzt.

Im Jahre 1799 hielt dann Klaproth in der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Berlin einen Vortrag über die von ihm ausgeführte chemische Untersuchung des Honigsteins (Melilithus), die in Crell's Annalen zum Abdruck gelangte.¹ Klaproth wiederholte zunächst den Abich'schen Versuch der Zerlegung des Honigsteins mit kochendem Wasser, ging aber dann dazu, dem Wasser schwache Basen, wie Ammoniak oder Soda, zuzusetzen und war so imstande, Salze der Honigsteinsäure, darunter das charakteristische Ammoniumsalz, zu isolieren.

Aus seinen Versuchen geht hervor, »daß der Honigstein aus einer natürlichen Verbindung der Alaunerde mit einer Säure bestehe«.

Von dieser Honigsteinsäure, die er *acidum melilithicum* nannte, konnte Klaproth konstatieren, daß sie »mit mehreren Erden und Metallkalken eine Verbindung eingehe; daß ihre Wahlanziehung gegen selbige stärker sey, als die der Essigsäure, den Mineralsäuren hingegen nachstehe.«

Die Honigsteinsäure erwies sich als mit keiner der bekannten Säuren identisch, also auch nicht mit der Benzoesäure.²

Gleichzeitig mit Klaproth beschäftigte sich Vauquelin³ mit der Zerlegung des Honigsteins. Er kritisiert die Arbeiten von Abich und Lampadius; namentlich die letztere, die infolge ihrer hohen Kohlenstoffzahl sehr anfechtbar ist. Ebenso wenig wie seine Vorgänger konnte Vauquelin die Mellith-

¹ 1800, I, 1. Ferner Klaproth, Beiträge, 3, 414 (1799).

² Scherer's Journ. d. Chem., 3, 469 (1799).

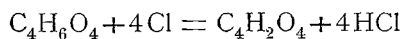
³ Ann. de chim., 36, 203 (1800). Scherer's Journ. d. Chem., 5, 566 (1801).

säure (acide de la mellite) in aschefreiem Zustand erhalten; er diskutiert die Möglichkeit ihrer Identität mit Sauerkleesäure (Oxalsäure), der sie in vielen Stücken gleicht, von der sie aber durch die Schwerlöslichkeit des Aluminiumsalzes unterschieden werden kann. Wöhler¹ schließt sich der Ansicht Klaproth's und Vauquelin's an, daß die Honigsteinsäure eine Art Pflanzensäure sei und daß der gewürzhafte Geruch, der bei der trockenen Destillation des Melliths auftritt, der so ganz verschieden ist von dem brenzlichen Geruch, der bei der Destillation der Pflanzensäuren bemerkt wird, von einer harzartigen Verunreinigung rühre.

Der Honigstein galt daher nach wie vor für einen nahen Verwandten des Bernsteins, obwohl bereits im Jahre 1791 Gillet-Laumont,² später Emmerling³ und Hauy⁴ gezeigt hatten, daß die beiden Substanzen außer der Farbe kaum etwas Gemeinsames haben und dem Mellith vor allem die Fähigkeit, durch Reiben elektrisch zu werden, abgeht.

Die analytischen Untersuchungen, die in der Folge von Liebig und Wöhler,⁵ sowie Pelouze und Liebig⁶ ausgeführt wurden, schienen eben immerhin einen nahen Zusammenhang, wenn auch nicht des Melliths mit dem Bernstein, so doch der Mellithsäure mit der Bernsteinsäure darzutun.

Das gemeinsame Vorkommen der Beiden in den Braunkohlen, die Ähnlichkeit der Säuren in ihrem Verhalten, namentlich in bezug auf die sauren Salze, endlich die mit $C_4H_2O_4$ festgelegte, empirische Formel der Honigsteinsäure, die sie von jener der Bernsteinsäure nur durch den Mindergehalt von vier Wasserstoffen verschieden erscheinen ließ, veranlaßten denn auch Liebig und Wöhler zu dem natürlich vergeblichen Versuche, mittels Chlor nach der Gleichung:



¹ Pogg., 7, 325 (1826).

² Journ. de phys., 370 (1791). Bergm. Journal, 5, 519 (1792).

³ L. c.

⁴ L. c.

⁵ Pogg., 18, 161 (1830).

⁶ Ann., 19, 252 (1836).

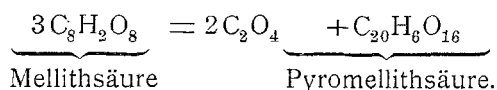
und durch Erhitzen der Bernsteinsäure mit Alkali eine Umwandlung der einen in die andere Säure zu erzielen.

Auch Hünefeld,¹ der aus Bernstein Mellithsäure isoliert zu haben glaubte, stellte es als wahrscheinlich hin, daß der Mellith im Schoße der Erde aus Bernstein entstanden sei, und hoffte, durch weitere Versuche dahin zu gelangen, die beiden Säuren nach Belieben ineinander überzuführen.

Im Jahre 1841 hat dann Wöhler² die reine, aschefreie Säure selbst darstellen gelehrt und diese, sowie die Derivate ihres Ammoniumsalzes, die beim Erhitzen entstehen, näher untersucht.³ Auf diese Versuche sowie die von Schwarz⁴ wird noch weiter unten näher eingegangen.

Erdmann und Marchand⁵ haben dann weitere Versuche mitgeteilt, durch Darstellung und Analyse zahlreicher Salze der Mellithsäure ihre empirische Formel sicherzustellen, und Erdmann⁶ hat kurze Zeit darauf die Pyromellithsäure entdeckt, deren richtige Formel Gerhardt⁷ aufstellte, ohne indes den richtigen Zusammenhang zwischen den beiden Substanzen zu erkennen.

Gerhardt schreibt darüber: »Die Formel $C_{20}H_6O_{16}$ ⁸ stimmt am besten mit den analytischen Resultaten überein; sie erklärt gleichfalls die Bildung der Pyromellithsäure, denn



¹ Schweiger's Journal f. Ch., 49, 215 (1827).

² Ann., 37, 263 (1841).

³ Wenn Wöhler bei dieser Gelegenheit schreibt: »Ich habe es für angemessen gehalten, ... für den Namen Honigsteinsäure den weniger trivial klingenden und für Zusammensetzungen passenderen Namen Mellithsäure (zusammengezogen aus μέλι und λίθος) vorzuschlagen, um so mehr, als auch in der Mineralogie von Vielen Mellith für Honigstein gebraucht wird«, so wird man auf Grund der weiter oben gegebenen Literaturnachweise diese Namensgebung wohl kaum für neu erklären können.

⁴ Ann., 68, 327 (1848).

⁵ J. pr. (1), 43, 129 (1848).

⁶ J. pr. (1), 52, 432 (1851).

⁷ Lehrbuch der organischen Chemie, III, 942 (1855).

⁸ C = 6, O = 8.

Nach dieser Formel wäre die Pyromellithsäure vierbasisch, was bis jetzt beispiellos ist in der organischen Chemie.«

Die wahre Natur der Mellithsäure hat bekanntlich erst Baeyer¹ in seiner klassischen Arbeit aus dem Jahre 1870 ergründet.

Synthetisch wurde die Säure zuerst von Friedel und Crafts² aus Hexamethylbenzol und kürzlich wieder von Mannich³ durch Oxydation des Triphenylens erhalten.

Auch der Mellith wurde von Friedel und Crafts⁴ auf künstlichem Wege und krystallisiert erhalten.

Außerordentlich interessant ist die zuerst von Schulz⁵ und später von vielen anderen Forschern gemachte Beobachtung, daß Mellithsäure bei der Oxydation verschiedener Kohlenarten gebildet wird. Über diese Arbeiten ist in der vorhergehenden Mitteilung gesprochen worden.

Es sei hier nur das praktisch ergiebigste Verfahren zur

Darstellung der Mellithsäure

mitgeteilt, das wir auf Grund der Erfahrungen, die wir beim Nacharbeiten der älteren Angaben⁶ und bei weiteren Versuchen erprobt haben, mitgeteilt.

Fein gepulverte, trockene Fichtenholzkohle, die aber nicht weiter gereinigt zu werden braucht, wird in Mengen von je 250 g unter kräftigem Turbinieren innerhalb mehrerer Stunden in zirka 3 kg Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.51 (98%) eingerührt. Wenn man nicht von Anfang an ordentlich rührt, kann dabei die Kohle unter Feuererscheinung an der Oberfläche der Flüssigkeit verbrennen.

Die Salpetersäure erwärmt sich bis auf 80° und große Mengen von Stickoxyden entweichen.

¹ Ann. Suppl., 7, 1 (1870).

² Ann. Chim. (6), 1, 470 (1884).

³ Berl. Ber., 40, 153, 159 (1907).

⁴ Bull. Soc. Min., 3, 189 (1880). Friedel und Balsohn, *ib.*, 4, 26 (1881).

⁵ Berl. Ber., 4, 802, 806 (1871).

⁶ Namentlich auch des D. R. P. 214252.

Das Rühren wird noch einige Zeit fortgesetzt und dann langsam auf die Temperatur des siedenden Wasserbades erhitzt, wobei abermals Massen von Stickoxyden entweichen und die Kohle allmählich in Lösung geht.

Nach zirka 24-stündigem Erwärmen ist eine tief dunkelbraune Flüssigkeit entstanden. Man fügt nunmehr 0.2 bis 0.5% des Gewichtes der Kohle an Vanadinsäure zu und destilliert die Flüssigkeit auf die Hälfte ab, um wieder mit Salpetersäure 1.51 aufzufüllen, da sonst, mit der bereits merklich verdünnten Säure, die weitere Oxydation zu langsam erfolgt.

Es wird jetzt am Rückflußkühler andauernd weiter erhitzt, bis die Farbe der Lösung hellgelb geworden ist und ein Teil der in der konzentrierten Salpetersäure schwer löslichen Mellithsäure auszukristallisieren beginnt.

Dieses Endstadium der Oxydation wird nach viertägigem Kochen erreicht. Man kann also, wenn man vier Kolben gleichzeitig erhitzt, in einer Woche bequem 1 kg Kohle oxydieren.

Ohne Anwendung des Katalysators dauert die Operation um etwa ein Drittel länger, wenn man die Salpetersäure nicht auf ihrer ursprünglichen Stärke (1.48 bis 1.51) erhält, doppelt bis dreimal so lange.

Das andauernde Kochen beansprucht die Kochkolben und Kühlröhren sehr stark; man muß daher resistentes Glas verwenden und auf eventuellen Bruch eines Gefäßes gefaßt sein. Es sind uns übrigens die Kolben sehr selten, öfters die Kühlröhren gesprungen. Die Verbindung zwischen Kolben und Kühlrohr erfolgt, besser als durch Einschleifen, das die Zerbrechlichkeit der Gefäße sehr erhöht, durch mit Salpetersäure vorbehandeltes und mit derselben befeuchtetes Asbestpapier. Die weitere Verarbeitung geschieht folgendermaßen.

Es werden zunächst zwei Drittel der Salpetersäure abdestilliert. Nach dem Erkalten fällt fast alle Mellithsäure in krystallinischer Form aus, natürlich durch Nebenprodukte verunreinigt, deren Hauptmenge aber in der Mutterlauge zurückbleibt. Nun wird durch ein säurefestes Filter (Schulerstein¹)

¹ Diese von W. Schuler, Isny, Württemberg, in den Handel gebrachten ausgezeichneten Filtersteine benutzen wir seit längerer Zeit zum Absaugen und Filtrieren von konzentrierten Säuren und Alkalien. Man setzt den Stein in einen

filtriert und dann im Ölbade bei 160°, am besten unter Anwendung von Vakuum, getrocknet. Die erhaltene, rohe Mellithsäure ist gelb gefärbt und hygroskopisch, beides ist natürlich auf Verunreinigungen zurückzuführen, außerdem noch etwas salpetersäurehaltig.

Sie wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und die rotbraun gefärbte Lösung filtriert. Am Filter bleibt eine geringe Menge einer schwarzen Substanz, die fest an den Papierfasern haftet und nach dieser Eigenschaft mit dem von Bartoli und Papasogli¹ beschriebenen Mellogen identisch sein dürfte. Die wässrige Lösung wird mit konzentriertem Ammoniak neutralisiert, wobei die Flüssigkeit sich dunkel färbt. Schon in der Hitze beginnt das mellithsaure Ammonium in schönen Nadeln zu krystallisieren und alsbald ist der ganze Gefäßinhalt zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystallisation erfolgt mit solcher Gewalt, daß Glasgefäße meist zersprengt werden. Aus den Mutterlaugen scheiden sich beim Stehen noch reichliche Mengen ab, besonders, wenn man sie mit Alkohol versetzt und das Wasser teilweise über Kalk unter einer Glasglocke verdunsten läßt. Wenn nichts mehr auskrystallisiert, werden die Mutterlaugen fraktioniert mit Baryt gefällt.

Aus diesen Bariumsalzen können noch weitere Mengen Ammoniumsalz erhalten werden.

Das Ammoniumsalz wird durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus ganz verdünntem Ammoniak von der anhaftenden, braunen Mutterlauge befreit und dann in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Dieselben wurden bereits von Wyruboff² gemessen. Eine im hiesigen mineralogischen Institute von Herrn Thoma ausgeführte Untersuchung ergab etwas abweichende Resultate (vgl. die nachstehende Zeichnung).

geeigneten Trichter und dichtet mit Asbest oder, meist vorteilhafter, mit Bleiwolle.

¹ Gaz. 11, 468 (1881), Gaz. 12, 113 (1882).

² Bull. (3), 11, 121 (1894).

Krystallsystem: rhombisch.

Achsenverhältnis $a : b : c = 1 : 5443 : 1 : 0 \cdot 5545$.

Beobachtete Flächen: $a = 100$

$c = 001$

$m = 110$

$d = 101$.

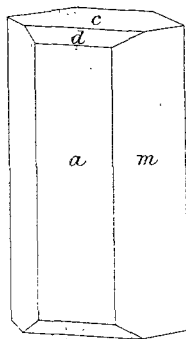
Gemessene Winkel: $100 : 110 = 57^\circ 5'$

$110 : \bar{1}10 = 65^\circ 50'$

$001 : 101 = 19^\circ 45'$.

Unvollkommene Spaltbarkeit nach der Basis.

Die Doppelbrechung ist stark, der optische Charakter negativ. Die erste Bisectrix tritt auf c aus, der Achsenwinkel ist klein.



Neben dieser Form erhält man häufig noch eine andere, die aus kleinen Nadelchen besteht.

Das Salz enthält 9 Moleküle Krystallwasser, die es im Vakuum über Schwefelsäure abgibt.

Um aus dem Ammoniumsalz die freie Säure darzustellen, können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Es ist ziemlich schwer, eine völlig ammoniakfreie Säure zu erhalten. Wöhler¹ empfiehlt zu diesem Zwecke, das Bleisalz herzustellen und mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen und diese Operation einige Male zu wiederholen. Erdmann und Marchand² zersetzen das Bariumsalz mit Schwefelsäure. Besser ist es, nach Schwarz³ durch tropfenweises Zusetzen der Ammoniumsalzlösung zu überschüssigem Silbernitrat das Silbersalz herzustellen, dieses mit Salzsäure zu zersetzen und die gebildete freie Säure durch Trocknen bei 100° von der hartnäckig anhaftenden Salzsäure zu befreien. Die so erhaltene Säure ist aber noch nicht ammoniakfrei. Baeyer⁴ stellte sich darum die zur Analyse erforderliche Menge durch Ausäthern einer mit Schwefelsäure angesäuerten, wässerigen Lösung her

¹ Ann., 37, 264 (1841).

² Ann., 68, 327 (1848).

³ Ann., 66, 47 (1848); vgl. Stohmann, Kleber und Langbein, J. pr. 2, 40, 141 (1889).

⁴ Ann. Suppl., 7, 16 (1870).

und empfiehlt diese Methode für alle vielbasischen Säuren, selbst wenn sie in Äther schwer löslich sind. Für größere Mengen ist diese Methode natürlich nicht geeignet. Es war z. B. nach dreitägigem Extrahieren einer ziemlich konzentrierten, wässrigen Lösung mit Äther im Schacherl'schen Apparate kaum ein Zehntel der Säure in den Äther übergegangen.

Die Säure in den Neutralester überzuführen und diesen dann mit Salzsäure zu zersetzen, ist auch nicht empfehlenswert, weil sich dieser nur schwer verseifen läßt. Es ist dies ja eine Eigenschaft, die allen Estern relativ schwer veresterbarer Säuren zukommt.

Am empfehlenswertesten ist es, die Säure durch Umkrystallisieren aus Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·3 bis 1·4, in der sie ziemlich schwer löslich ist, zu reinigen und im Vakuum bei 160° zu trocknen. Man erhält sie dann in schönen Nadeln, die, im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, den von Michael¹ angegebenen Schmelzpunkt 288° zeigen, sich aber schon unter dieser Temperatur dunkler färben. Eine weitere, sehr gute Reinigungsmethode beruht, wie wir gleich an dieser Stelle erwähnen möchten, auf der Überführung in das Anhydrid. In beiden Fällen erhält man die Säure frei von Ammoniumsalz. Die Reinheit der Säure wurde durch Titration mit Alkali und Phenolphthalein geprüft, z. B.:

0·2166 g verbrauchten 37·8 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH, berechnet 38·0 cm³.

0·2520 g verbrauchten 43·9 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH, berechnet 44·2 cm³.

Nach Astruc² verhält sich Mellithsäure gegen Methylorange als dreibasische Säure; wir können dies bestätigen. Natürlich ist der Farbumschlag nicht scharf.

0·2249 g verbrauchten zirka 19·9 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH, berechnet für eine dreibasische Säure 19·7 cm³.

Pyromellithsäure verhält sich, wie gleich hier erwähnt sei, wie eine zweibasische Säure gegen Methylorange.

¹ Berl. Ber., 28, 1631 (1895).

² C. r., 130, 1564 (1900).

0·2183 g (krystallwasserhaltig) verbrauchten $15\cdot1\text{ cm}^3 n_{10}^D$ NaOH, berechnet für eine zweibasische Säure $15\cdot2\text{ cm}^3$.

Beide sind natürlich verhältnismäßig starke Säuren.¹

Die Ausbeuten sind aus folgenden Zusammenstellungen zu ersehen:

1. Fichtenholzkohle.

Aus je 1 kg Kohle: 480 g Rohmellithsäure. Daraus 240 bis 320 g reines mellithsaurer Ammonium, entsprechend 120 bis 160 g freier Säure, und bis 1200 g rohe Bariumsälze, entsprechend zirka 280 g Mellithsäure, die entweder wirklich isoliert oder auf Pyromellithsäure verarbeitet wurde, von der dann im Mittel 120 g erhalten wurden.

2. Buchenholzkohle.

Aus je 1 kg Kohle: 400 g rohe Säure, die aber wesentlich weniger hochprozentig war als jene aus Coniferenholz. Es wurden nämlich nur 80 g Ammoniumsälz, entsprechend 40 g Mellithsäure, und bis zu 800 g Bariumsälze, die 120 bis 160 g Mellithsäure, respektive 60 bis 80 g Pyromellithsäure lieferten, erhalten.

Man bekommt also im günstigsten Falle aus Fichtenholzkohle 44⁰/₀, aus Buchenholzkohle 20⁰/₀. Durchschnittlich wurden aus der Coniferenkohle 40⁰/₀, aus der Laubholzkohle 15⁰/₀ Mellithsäure erhalten. Die Ausbeuten aus Zuckerkohle, Lindenkohle, Kokoskohle, Blutkohle waren noch schlechter (bis zu höchstens 10⁰/₀), jene aus Föhren- und Weißtannenkohle ungefähr gleich gut wie die mit der Fichtenkohle erhaltenen.

Die stickstoffhaltigen Derivate der Mellithsäure.

Beim Erhitzen des mellithsaurer Ammoniums entstehen, wie Wöhler² und Schwarz³ gefunden haben, vorwiegend

¹ Leitfähigkeitsmessungen: Bethmann. Ph., 5, 398 (1890); stufenweise Dissoziation, Quartaroli, Gaz., 35, I, 470 (1905).

² Ann., 37, 268 (1841).

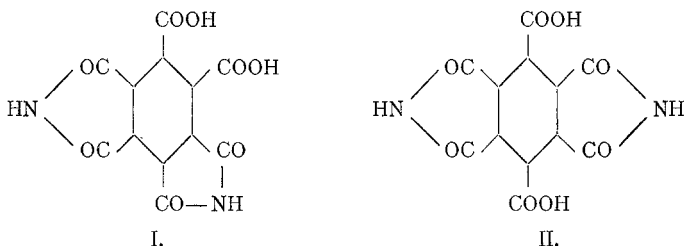
³ Ann., 66, 46 (1848).

zwei Substanzen, die sie Paramid und Euchronsäure genannt haben. Beim weiteren Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Die Versuche von Wöhler wurden von N. W. Fischer¹ bestätigt, während Laurent² teilweise entgegengesetzte Anschauungen über die Natur der Euchronsäure entwickelt. Baeyer untersuchte diese Produkte nicht näher, gab ihnen aber³ auf Grund der Analysen von Wöhler und Schwarz die folgenden Formeln, die seither in der Literatur zu finden sind:

Paramid $C_{12}H_3O_6N_3 = C_6[(CO)_2NH]_3$, Mellithsäuretrimid und Euchronsäure $C_{12}H_4O_8N_2 = C_6[(CO)_2NH]_2[COOH]_2$, Diimidodicarbonsäure.

Mathews⁴ will bei der Einwirkung von Nitrilen auf Mellithsäure diese Körper erhalten haben und gibt sogar an, daß es ihm gelungen sei, die beiden isomeren Euchronsäuren herzustellen und zu identifizieren, nämlich eine *o*-Euchronsäure I und eine *p*-Euchronsäure II.



Die *o*-Euchronsäure soll mit der Wöhler'schen Euchronsäure identisch sein.

Wir haben die Angaben der genannten Forscher nachgeprüft und sind zu wesentlich anderen Resultaten gekommen.

Als Ausgangsmaterial diente vollkommen reines, analysiertes, mellithsaurer Ammonium. Es wurde nach den Angaben von Wöhler und Schwarz in feingepulvertem Zustande unter

¹ J. pr. (1), 51, 113 (1850).

² C. r., 31, 354 (1850). J. pr. (1), 51, 245 (1850).

³ Ann. Suppl., 7, 13 (1870).

⁴ Am. Soc., 20, 663 (1898).

Natürlich hätte man durch genügend lange Behandlung mit Wasser schließlich alles Paramid in euchronsaures Ammonium überführen können.

Es schien daher von Wichtigkeit, diese Reaktion etwas genauer zu untersuchen, namentlich den Punkt zu bestimmen, wo sie ihr Ende erreicht, d. h. die Abspaltung von Ammoniak und Wasser aufhört, und ein Körper von konstanter Zusammensetzung zurückbleibt. Auch war es immerhin möglich, daß sich irgendwelche Zwischenprodukte bilden, z. B. ein saures Ammoniumsalz, wie es Claus¹ beobachtet haben will.

Es zeigte sich, daß die Reaktion bei 100° beginnt und mit gesteigerter Temperatur immer rascher, ohne Zwischenstufe, verläuft, bis sie bei 200° ihr Ende erreicht, wobei ein schwach gelblich gefärbter Körper, der ziemlich hygroskopisch ist, zurückbleibt. Der ganze Verlauf der Zersetzung wurde durch Analysen (Bestimmung des Gewichtsverlustes und Stickstoffgehaltes der zurückbleibenden Substanz) kontrolliert, die an dieser Stelle, da sie belanglos sind, nicht angeführt werden sollen. Nur das Endresultat sei angegeben:

0·8784 g des analysierten, krystallwasserhaltigen Ammoniumsalzes ergaben bei anhaltendem Erhitzen auf 200° 0·4666 g = 53·18% Gewichtsverlust.

0·3938 g dieses Endproduktes ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 13·84% N.

Der Reaktion I würde ein Gewichtsverlust (berechnet auf krystallwasserhaltiges Ammoniumsalz) von 50% und ein Stickstoffgehalt des Rückstandes (molekulares Gemenge von Paramid und saurem euchronsaurem Ammonium) von 13·9% N und der Gleichung II ein solcher von 53·0%, beziehungsweise 14·7% N (Paramid) entsprechen.

Die Reaktion ist also viel komplizierter, als diesen Gleichungen entspricht. Der entstandene Körper zieht außerdem leicht Feuchtigkeit an, wird also bei der nachfolgenden Behandlung mit Wasser sicher verändert werden. Auch gelingt es nicht, Paramid durch wiederholtes Behandeln mit Wasser in Lösung zu bringen, Reaktion III tritt also nicht ein. Die

¹ Berl. Ber., 10, 560 (1877).

Annahme endlich, daß der entstandene Körper ein hochmolekulares Kondensationsprodukt ist, das beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Paramid zersetzt wird, hat wenig für sich.

Wird das Erhitzen über 200° gesteigert, so tritt bereits weitergehende Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure ein; die entstehenden Körper sind, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird, Derivate der Pyromellithsäure.

Wie erwähnt, wurde das mellithsaure Ammonium anhaltend auf 200° erhitzt, bis Gewichtskonstanz erzielt war. Das erhaltene, gelblichweiße Pulver wurde nun wiederholt nach der Angabe von Schwarz mit warmem (30 bis 40° C.) Wasser extrahiert, wobei zirka die Hälfte in Lösung ging, während weißes, unlösliches Paramid zurückblieb. Diese Operation wurde einigemal wiederholt, die Lösungen vereinigt und stark konzentriert. In der Kälte schied sich aus diesen ein krystallinischer Körper (A) aus, Wöhler's euchronsaures Ammonium, während in der Mutterlauge noch einige Körper zurückblieben, stickstoffärmere Amidsäuren und Ammoniumsalze verschiedenster Konstitution, die bei der Behandlung mit Wasser entstanden waren.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung dieses Salzes (A) mit einer Mineralsäure oder besser, leitet man Chlorwasserstoff ein, so fällt nach kurzer Zeit ein Körper in wohlausgebildeten, diamantglänzenden Krystallen aus, Wöhler's Euchronsäure.

Euchronsäure.

Diese Substanz ist sicher einheitlich und, da sie in ziemlich reinem Zustande erhalten wird und sich aus verdünnten Säuren gut umkrystallisieren läßt, so war zu hoffen, daß ihre Konstitution endgültig festgestellt werden könne.

Es ist dies denn auch bis zu einem gewissen Grade gelungen.

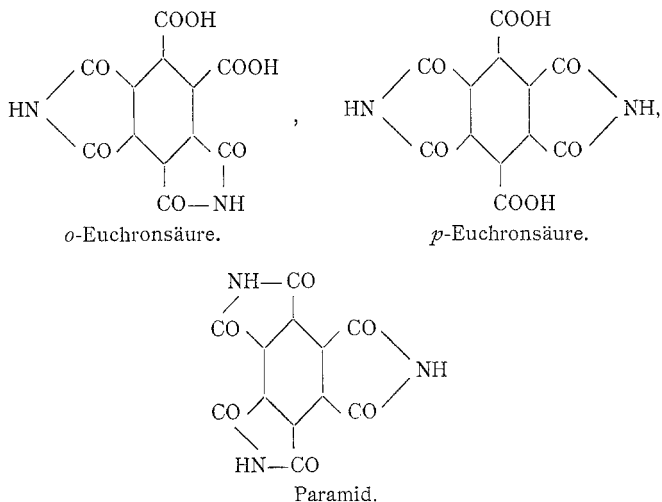
Die Analyse der Euchronsäure hatte Wöhler¹ große Schwierigkeiten bereitet.

Er mußte sein Analysenmaterial bei 200° trocknen, um es gewichtskonstant zu erhalten, wobei es wechselnde Mengen,

¹ Ann. 37, 274 (1841).

im Mittel 10.5% , an Gewicht verlor, die er als 2 Moleküle Krystallwasser in Rechnung brachte. Bei der Stickstoffbestimmung fanden sowohl Wöhler¹ als auch Schwarz² höhere Werte, als der von ihnen aufgestellten, empirischen Formel $C_{12}H_4N_2O_8$ entsprechen würde, und suchten diesen Widerspruch durch die Annahme eines schwer zu beseitigenden Ammoniakgehaltes der Säure zu erklären. Auch die Analysen der Salze lassen sich mit der von Baeyer³ angenommenen Formel nicht in Einklang bringen, daher die im Beilstein⁴ angegebenen merkwürdigen Zusammensetzungen.

Trotzdem also noch nicht einmal die empirische Zusammensetzung der Säure einwandfrei festgestellt war, glaubte Mathews⁵ sich über die Konstitution äußern zu können. Nimmt man die von Baeyer auf Grund der Analysen von Wöhler und Schwarz aufgestellte Formel der Euchronsäure als richtig an, so sind, wie schon erwähnt, zwei Isomere möglich:



Mathews hält die Wöhler'sche Euchronsäure für die Orthoverbindung, weil es ihm angeblich gelungen ist, sie durch

¹ Ann., 37, 280 (1841).

² Ann., 66, 50 (1848).

³ Ann., Suppl. 7, 14 (1870).

⁴ II, 2106.

⁵ Am. Soc., 20, 663, 666 (1898).

Behandeln mit Nitrilen unter Druck in Paramid überzuführen, und weil Paramid beim Verseifen leicht in Euchronsäure übergeht.

Durch Einwirkung von Acetonitril auf ein hypothetisches *p*-Dinatriumsalz (dessen Isolierung jedoch weder ihm noch uns gelungen ist), will dieser Forscher die *p*-Euchronsäure erhalten haben. Abgesehen davon, daß Mathews fast keine Analysen (außer zwei nicht stimmenden) angibt, dürfte er nach seiner Beschreibung gar keine einheitlichen und reinen Körper vor sich gehabt haben; auch ist er eben von der Annahme ausgegangen, daß diesen Substanzen wirklich eine so einfache Konstitution zukommt.

Es mußte zunächst sichergestellt werden, ob die Säure beim Erhitzen tatsächlich 2 Moleküle Krystallwasser verliert oder ob bei der Temperatur von 200° nicht schon Konstitutionswasser abgegeben wird. Zu diesen Versuchen und den folgenden Analysen wurde eine durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure gereinigte Euchronsäure verwendet. Ein indifferentes, organisches Lösungsmittel gibt es nicht. Leider differierten die Resultate der Wasserbestimmungen meistens; es war auch fast unmöglich, vollkommene Gewichtskonstanz zu erzielen. Im Folgenden sind die Durchschnittswerte der Bestimmungen angegeben.

1. Erhitzt man die lufttrockene Säure auf 200°, bis sie gewichtskonstant geworden ist, so erleidet sie einen Gewichtsverlust, der im Mittel 10% beträgt, also etwas weniger als der von Wöhler angegebene Wert. Durch Trocknen bei 100° läßt sich auch nach mehreren Tagen keine Gewichtskonstanz erzielen.

2. Im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure verliert sie wechselnde Mengen Wasser, die jedoch einen Maximalwert von 8% nicht überschreiten. Das entstandene Produkt zeigt jedoch konstante Zusammensetzung. Dieses abgegebene Wasser dürfte wohl Krystallwasser sein; es ist möglich, daß die Euchronsäure an der Luft bereits verwittert, woraus die Unterschiede in den Resultaten von 1 und 2 zu erklären wären.

3. Die im Vakuum getrocknete Säure verliert beim Erhitzen auf 200° noch $3\cdot0$ bis $3\cdot1\%$; dieser Betrag ist ziemlich konstant. Sowohl die im Vakuum getrocknete als auch die auf 200° erhitzte Säure sind sehr hygroskopisch.

Analysen der vakuumtrockenen Säure:

- I. $0\cdot1990\text{ g}$ gaben mit Kupferoxyd verbrannt $0\cdot3359\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0395\text{ g H}_2\text{O}$.
- II. $0\cdot2609\text{ g}$ gaben mit Kupferoxyd verbrannt $0\cdot4353\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0365\text{ g H}_2\text{O}$.
- III. $0\cdot2572\text{ g}$ gaben nach Dumas $25\cdot1\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff (15° , 746 mm).
- IV. $0\cdot2630\text{ g}$ verbrauchten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl $20\cdot5\text{ cm}^3 n'_{10}\text{ HCl}$.

In 100 Teilen:

Gefundene Werte	C	H	N
I.	46·0	2·2	—
II.	45·6	1·6	—
III.	—	—	11·2
IV.	—	—	10·9

Die für die bisher angenommenen Formeln berechneten Werte sind die folgenden:

In 100 Teilen:

	für $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_2$	Gefunden im Mittel
C	47·4	45·8
H	1·3	1·9
N	9·2	11·1

Es zeigen sich also ganz bedeutende Abweichungen von den gefundenen Resultaten. Unter sämtlichen möglichen, stickstoffhaltigen, einkernigen Verbindungen gibt es keine einzige, die der gefundenen Zusammensetzung auch nur annähernd entsprechen würde. Es muß also angenommen werden, daß eine Verkettung zweier Mellithsäurereste eingetreten ist, die entweder anhydridartig ist oder durch eine Imidogruppe erfolgt.

Die gefundenen Resultate der im Vakuum getrockneten Substanz entsprechen einer empirischen Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_{16}\text{N}_5$, für welche sich folgende Resultate berechnen: C = $46\cdot0$, H = $1\cdot8$, N = $11\cdot2$.

Nimmt man nun an, daß diese Substanz beim Erhitzen auf 200° 1 Molekül Wasser verliert, so berechnet sich ein Gewichtsverlust von 2.9% und ein Stickstoffgehalt von 11.4% . Nun wurde beobachtet, daß die Säure beim Erhitzen auf 200° bereits etwas Ammoniak abgibt, was mit den gefundenen Resultaten übereinstimmt. (Gewichtsverlust 3.0 bis 3.1% ; berechnet 2.9% ; Stickstoffbestimmung in der bei 200° getrockneten Säure:

0.2236 g verbrauchten nach Kjeldahl 17.4 cm^3 n_{10}^1 Salzsäure, entsprechend 10.9% Stickstoff, berechnet 11.4% .

Der Gewichtsverlust, den die Substanz im Vakuumexsikkator erleidet, ist als Krystallwasser anzurechnen. Es berechnen sich für 2 Moleküle Wasser 5.5% , für 3 Moleküle 8.3% . Die gefundenen Werte schwanken innerhalb dieser Grenzen. Für eine Säure mit 2 Molekülen Krystallwasser berechnet sich ein Stickstoffgehalt von 10.5% , für eine solche mit 3 Molekülen Krystallwasser 10.3% .

0.4286 g verbrauchten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 31.1 cm^3 n_{10}^1 HCl, entsprechend 10.2% Stickstoff.

Die Säure läßt sich in der Kälte mit Barytwasser titrieren; in der Hitze dagegen nicht, da sie gegen Alkalien sehr empfindlich ist und leicht verseift wird.

I. 0.2628 g verbrauchten 17.2 cm^3 n_{10}^1 Ba(OH)₂.

II. 0.1714 g verbrauchten 11.1 cm^3 n_{10}^1 Ba(OH)₂.

Berechnet für das Molekül $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{O}_{16}\text{N}_5$: I. 16.9 cm^3 , II. 11.0 cm^3 .

Die Titrationsen ergeben, daß eine vierbasische Säure vorliegt.

Die Substanz muß also vier veresterbare Carboxylgruppen und außerdem eine Anzahl alkylierbarer Imidogruppen besitzen. Durch Behandeln mit Diazomethan konnte man hoffen, ohne energischeren Eingriff in das Gefüge des Moleküls, alle diese Gruppen methylieren zu können.

Die Säure wurde zu diesem Zwecke in Äther suspendiert und mit einer ätherischen Diazomethanlösung längere Zeit

stehen gelassen. Die Entwicklung von Stickstoff zeigte, daß Reaktion eingetreten war. Das Reaktionsprodukt war gelblich und ließ sich nicht umkristallisieren.

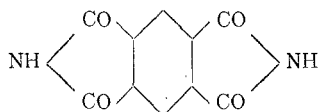
Es wurde einer Methoxyl- mit nachfolgender Methylimidbestimmung unterworfen.

0·1621 g gaben nach Zeisel 0·1923 g AgJ; berechnet als CH ₃	7·5%
0·1621 g gaben nach Herzig und Meyer 0·1578 g AgJ; berechnet	
als CH ₃	6·2%
	Summe 13·7%

Legt man dieser Analyse die vorhin diskutierte Formel C₂₄H₁₁O₁₆N₅ zugrunde und nimmt man an, daß bei der Behandlung mit Diazomethan 7 Methylgruppen eingetreten sind, so würde sich der gesamte Methylgehalt auf 14·3% Methyl berechnen, was mit der bei der Analyse gefundenen Zahl leidlich gut übereinstimmt, besonders mit Rücksicht auf die bei *n*-methylierten Säureimiden zu erwartenden, niedrigen Zahlenwerte.¹

Wir haben also in der Euchronsäure vier freie Carboxylgruppen und drei —CO—NH—CO—Reste anzunehmen. Sie enthält nach der aus der Titration hervorgehenden Molekulargewichtsbestimmung zwei Mellithsäurekerne. Daß diese Kerne vollkommen intakt sind, geht daraus hervor, daß sich die Euchronsäure durch Verseifen vollständig in Mellithsäure verwandeln läßt.

Beim starken Erhitzen wird die Euchronsäure unter teilweiser Zersetzung in Pyromellithsäureimid



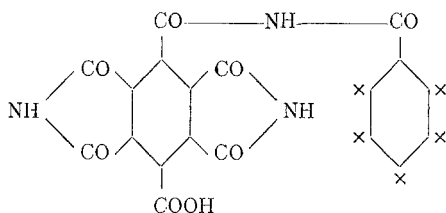
verwandelt.

Natürlich kann man aus diesem Befunde noch nicht mit Sicherheit darauf schließen, daß auch in der Euchronsäure die beiden Imidgruppen des Pyromellithsäureimids sich in gleicher Stellung befinden, denn bei der hohen Temperatur, welche zur

¹ Siehe die Mitteilung »Zur Bestimmung von Methyl am Stickstoff« von Hans Meyer und Karl Steiner.

Abspaltung der paraständigen Carboxyle aus den Mellithsäurederivaten notwendig ist, können sehr leicht Umlagerungen stattfinden. Wir haben aber einen anderen Grund, der uns für das Vorhandensein der beiden Imidgruppen in einem und demselben Kerne, und zwar in Parastellung, mit nahezu voller Sicherheit zu sprechen scheint: das ist die, von uns an vielen Beispielen erprobte Erfahrung, daß nur Substanzen mit dieser Atomgruppierung die sogenannte Euchronreaktion zeigen.

Wenn man das Gesagte zusammenfaßt, so gelangt man für die Euchronsäure zu der folgenden Formel:



in der an den mit Sternchen versehenen Stellen des Moleküls noch drei Carboxyl- und zwei Säureamidgruppen einzusetzen sind.

Was das euchronsaure Ammonium anbelangt, so ist eine verlässliche Formulierung desselben dadurch erschwert, daß es nicht gelingt, die Substanz in deutlich krystalliner Form zu erhalten.

Die Substanz steht jedenfalls der Euchronsäure sehr nahe, da letztere daraus durch einfaches Ansäuern gewonnen werden kann.

Bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet, verbrauchten 0.3246g bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 38.13 $cm^3 \frac{n}{10}$ Salzsäure.

Wenn man die von Wöhler unter den gleichen Umständen ausgeführte Elementaranalyse gelten läßt, so erhält man Zahlen, die auf ein Ammoniumsalz deuten, das sich von dem normalen um den Mindergehalt von 1 Molekül Wasser und 1 Molekül Ammoniak unterscheidet.

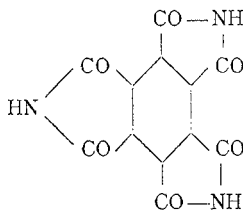
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_{15}N_8$
C	43·6	43·8
H	2·9	2·7
N	16·4	17·0

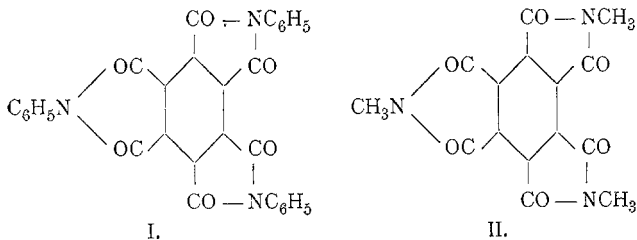
Die von Wöhler für das euchronsaure Ammonium aufgestellte Formel $C_{12}H_7O_8N_3$ würde erfordern: C = 44·9, H = 2·1, N = 13·1.

Paramid.

Der zweite Körper, der beim Erhitzen des mellithsauren Ammoniums gebildet wird und der in Wasser unlöslich ist, wurde von Wöhler Paramid genannt. Er entspricht nach Baeyer¹ dem Mellithsäuretriimid



und wurde auch von Mathews² durch Behandeln von Mellithsäure mit aliphatischen Nitrilen erhalten. Hötte³ bekam durch Kochen von Mellithsäure mit Anilin ein Triphenylparamid I, während Mumm und Bergell⁴ in neuester Zeit aus



einem Derivat des Triketopyrrolidins durch einfaches Kochen Trimethylparamid II erhielten.

¹ Ann. Suppl., 7, 13 (1870).

² Am. Soc., 20, 663 (1898).

³ J. pr. (2), 32, 238 (1885).

⁴ Berl. Ber., 45, 3154 (1912).

Die Eigenschaften des Paramids sind zum Teile schon von Wöhler beschrieben worden. Ergänzend sei das Folgende mitgeteilt.

Das Paramid, vielleicht besser Mellimid¹ genannt, bildet, wenn es nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellt wird, ein weißes, amorphes Pulver. Mit Wasser angerieben, sieht es wie feuchter Ton aus. Es ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln ganz unlöslich; selbst von hochsiedenden Körpern wird es nicht aufgenommen, Chinolin ausgenommen, in welchem es bei 200° zirka 1:2000 löslich ist. Gegen siedendes Chinolin ist es nicht ganz indifferent. Aus diesem Lösungsmittel erhält man das Mellimid in kleinen nadelförmigen Kryställchen, die merkwürdigerweise intensiv gelb gefärbt sind und diese Farbe auch nach wiederholtem Umkrystallisieren und Auskochen mit verdünnten Säuren nicht verlieren.

Ebenso wie das amorphe, farblose, von Wöhler untersuchte Paramid lieferte unser krystallisiertes, gelbes bei der Analyse die erwarteten Zahlenwerte.

- I. 0·1813 *g* gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·3406 *g* CO₂ und 0·0264 *g* H₂O.
 II. 0·1361 *g* gaben nach Dumas verbrannt 17·6 *cm*³ feuchten Stickstoff (17°, 750 *mm*).

In 100 Teilen:

	C	H	N
Berechnet für C ₁₂ H ₉ O ₆ N ₃ :	50·5	1·1	14·7
Gefunden I.:	51·2	1·6	—
Gefunden II.:	—	—	14·7

Über die Ursache der Gelbfärbung des Mellimids beim Umkrystallisieren aus dem hochsiedenden Chinolin wird späterhin gesprochen werden.

Chemisch verhalten sich beide Formen — bis auf das weiter unten beschriebene Verhalten gegen Ammoniak — vollkommen gleich.

¹ Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, II, 354 (1913).

In konzentrierter Schwefelsäure sind beide Formen, die weiße und die gelbe, löslich und fallen nach dem Verdünnen mit Wasser unverändert aus.

Das Mellimid zeigt im Vergleiche zu den übrigen Säureimididen, z. B. dem Phthalimid, ein abweichendes Verhalten. So läßt sich der Wasserstoff der Imidogruppe auf direktem Wege nicht substituieren. Es gelingt nicht, z. B. ein Kaliumsalz herzustellen, auch bildet sich keine Amidsäure, sondern es tritt sofort eine Abspaltung von Ammoniak ein, selbst in der Kälte, und als Endprodukt der Verseifung resultiert nach einigen euchronsäureartigen Zwischenstufen schließlich Mellithsäure. Das Silbersalz, das Wöhler¹ hergestellt haben will, leitet sich natürlich von irgend einem Verseifungsprodukt ab, da er Paramid zuvor mit Ammoniak in Lösung brachte. Paramid läßt sich auch mit Essigsäureanhydrid nicht acetylieren, was z. B. beim Phthalimid gelingt.² Ebenso wenig gelingt es, allen Wasserstoff der Imidogruppe durch Methyl zu ersetzen. Es gelingt also die direkte Synthese des Trimethylparamids aus Paramid nicht, wie es Mumm und Bergell³ erwartet hatten. Denn, läßt man z. B. auf Mellimid, das in Äther suspendiert ist, eine ätherische Diazomethanlösung einwirken, so tritt wohl eine geringe Stickstoffentwicklung ein, allein auch nach tagelanger Dauer der Reaktion ist keine vollständige Methylierung erreicht, wie die Analyse des gelb gefärbten, in Chlorbenzol unlöslichen Reaktionsproduktes zeigt.

0·1387 g gaben nach Herzig und Meyer 0·0903 g AgJ; berechnet als CH₃ 4·20%, während ein dreifach methyliertes Produkt 13·80% erfordern würde.

Kocht man Paramid tagelang mit Wasser, so geht es vollständig in Lösung unter Bildung saurer Salze der Mellithsäure, die in Wasser leichter löslich sind als das Neutralsalz.

Mellithsäurepentamid.

Im Folgenden wurde die Einwirkung von Ammoniak auf Paramid untersucht.

¹ Ann., 37, 278 (1841).

² Aschan, Berl. Ber., 19, 402 (1886).

³ Berl. Ber., 45, 3151 (1912).

Hierbei ist ein Unterschied zwischen der weißen und der gelben Form zu beobachten. Während die erstere Ammoniak anlagert und in ein Amid übergeht, wird die zweite sofort gelöst und geht unter vollständiger Verseifung schließlich in Mellithsäure über, was wohl nur durch einen Unterschied in der Konstitution zu erklären ist.

Zur Darstellung des Amids übergießt man fein gepulvertes Paramid mit konzentriertem, überschüssigem Ammoniak und läßt es mit diesem längere Zeit unter kräftigem Rühren reagieren. Es geht ein geringer Teil in Lösung (in dieser soll die von Schwarz¹ gefundene sogenannte Paramidsäure enthalten sein, die nicht näher untersucht wurde), während die Hauptmenge in Form eines schwach gelb gefärbten Pulvers zurückbleibt. Derselbe Körper wird erhalten, wenn man unter Ausschluß von Wasser arbeitet, z. B. das Paramid mit absolut ätherischem Ammoniak reagieren läßt. Das gebildete Amid ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich; in Wasser löst es sich unter partieller Verseifung auf. Längere Zeit dem Licht ausgesetzt, färbt es sich blau, eine Erscheinung, die auch beim Triphenylparamid beobachtet wurde² und möglicherweise mit der sogenannten Euchronreaktion in Verbindung steht. Beim andauernden Liegen im Dunkeln, in geschlossenem Gefäße, entfärbt sich die Verbindung wieder.

Beim Erhitzen spaltet sie schon unterhalb 100° Ammoniak ab und geht in Paramid über.

Die Analyse ergab, daß das Produkt nicht das erwartete Hexaamid der Mellithsäure war, sondern ein Körper, der durch Anlagerung von 2 statt 3 Molekülen Ammoniak an das Paramid entstanden gedacht werden kann, wobei also die eine Imidogruppe intakt bleibt. Tatsächlich gibt der Körper beim Erhitzen 2 Moleküle Ammoniak ab und geht wieder in Paramid über. Er ist unschmelzbar.

Zur Analyse wurde das Amid im Exsikkator über Kali in einer Ammoniakatmosphäre zur Gewichtskonstanz getrocknet.

¹ Ann., 66, 53 (1848).

² Hötte, l. c.

0·1495 g gaben nach Dumas 29·5 cm^3 feuchten Stickstoff (20°, 746 mm).

In 100 Teilen:

Berechnet für $C_{12}H_9O_8N_5$ (= Paramid+2NH₃): N = 21·9.

Gefunden: N = 22·0.

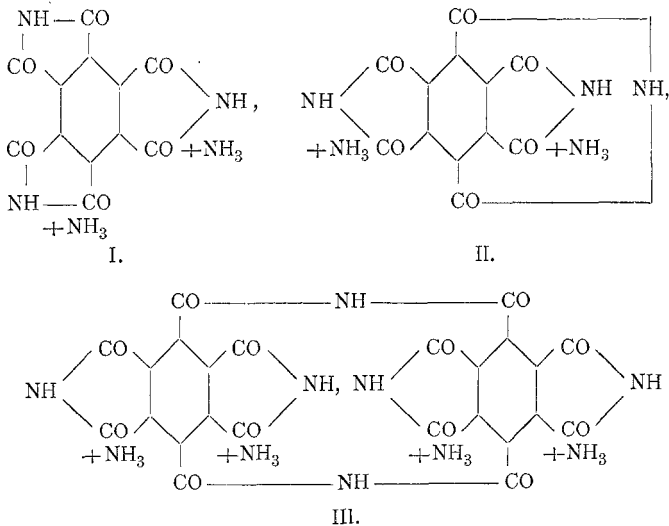
Um die Abspaltung von Ammoniak quantitativ zu messen, wurde die Substanz in einem trockenen, kohlenstofffreien Luftstrom auf zirka 150° erhitzt und das entweichende Ammoniak in titrierter Salzsäure aufgefangen.

0·3420 g verbrauchten 20·88 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl, entsprechend 0·0355 g NH₃.
Berechnete Menge 0·0340 g NH₃.

Der Rückstand zeigte die Eigenschaften des Paramids und auch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab den berechneten Wert.

0·2947 g verbrauchten 30·7 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl. Gefunden N = 14·6, berechnet N = 14·7.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Paramid und einige andere Eigenschaften lassen die Vermutung aufkommen, daß dem Paramid nicht die eingangs angeführte Konstitution zukommt (I). Denn es ist z. B. unerklärlich, warum nicht schließlich ein drittes Molekül Ammoniak angelagert werden sollte. Dagegen läßt sich die Aufnahme von 2 Molekülen gut mit einer der beiden anderen Formeln erklären (II und III).



»Sterische Behinderung« kann hier wohl nicht in Frage kommen, da ja andere sechsfach substituierte Mellithsäure-derivate, wie die Ester und das Chlorid, bekannt sind.

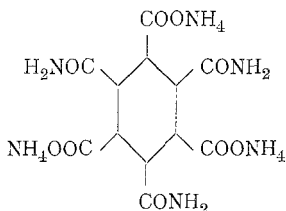
Wir haben uns übrigens — vorläufig allerdings ohne Erfolg — bemüht, von diesen Derivaten zum Mellamid, respektive dem Hexamid der Mellithsäure zu gelangen.

Auch mit dem später zu erwähnenden Trianhydrid haben wir Versuche angestellt, um durch Einwirkung von Ammoniak zum Paramid zu kommen: diese Versuche haben zur Auffindung einer Reihe neuer Substanzen, aber auch nicht zum Paramid geführt.

Erhitzt man das Anhydrid $C_{12}O_9$ in einem trockenen Ammoniakstrom, so tritt je nach der Höhe der Temperatur eine verschiedene Reaktion auf. Übersteigt sie nicht 120° , so wird ein Körper erhalten, der nach der Voraussetzung das Mellithsäuretriimid sein müßte, sich aber vom Paramid durch seine Löslichkeit in Wasser und Alkalien unterscheidet, dagegen die Euchronreaktion zeigt. Steigert man die Temperatur auf 160 bis 180° , so nimmt der Körper eine intensiv gelbe Farbe an, die beim Abkühlen nicht verschwindet.

Erhitzt man endlich im Ammoniakstrom auf zirka 200° , so tritt eine rapide Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure ein und es resultiert ein intensiv blau gefärbter Körper.

Läßt man dagegen trockenes Ammoniakgas auf feinpulvertes, in trockenem Äther oder Benzol suspendiertes Anhydrid bei Zimmertemperatur einwirken, so tritt einfach eine Anlagerung von 6 Molekülen Ammoniak ein und der resultierende Körper ist als Ammoniumsalz einer Amidsäure aufzufassen. Er ist in Wasser leicht löslich, bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver und besitzt offenbar die durch folgende Formel



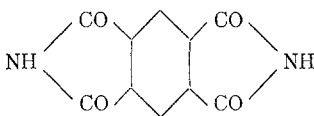
gegebene Konstitution.

0·1228 g gaben nach Dumas 22·8 cm^3 feuchten Stickstoff (16°, 742 mm).

In 100 Teilen:

Gefunden: N = 21·2. Berechnet für $C_{12}H_{18}O_9N_6$: N = 21·5.

Gegen die Baeyer'sche Formel des Paramids sprechen auch noch weitere Umstände, so z. B., daß es nicht gelingt, durch Methylierung zum Trimethylparamid, dem sicher die oben erwähnte einfache Konstitution zukommt, zu gelangen. Ferner sei darauf hingewiesen, daß Paramid in alkalischer Lösung die sogenannte Euchronreaktion gibt, die wir, wie schon erwähnt, der Gruppierung



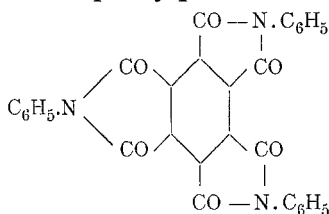
zuschreiben möchten.

Eine Molekulargewichtsbestimmung läßt sich wegen der Unlöslichkeit des Paramids nicht ausführen, daher läßt sich auch keine Entscheidung über die Molekülgröße (II und III) treffen. Wir möchten übrigens nochmals darauf hinweisen, daß bei der Verseifung des Paramids als Zwischenprodukt Euchronsäure entsteht, und an das über diese Säure Gesagte erinnern.

Bei starkem Erhitzen des Paramids entsteht Pyromellithsäureimid in geringer Menge, während ein anscheinend einheitlicher Körper von höherem Stickstoffgehalt (gefunden nach Kjeldahl N = 15·8%) zurückbleibt.

Schließlich seien noch zwei Derivate angeführt, die sich von dem Mellithsäuretriimid konstitutiv ableiten, aus dem Paramid aber nicht direkt erhältlich sind, Triphenylparamid und Trimethylparamid.

Triphenylparamid.



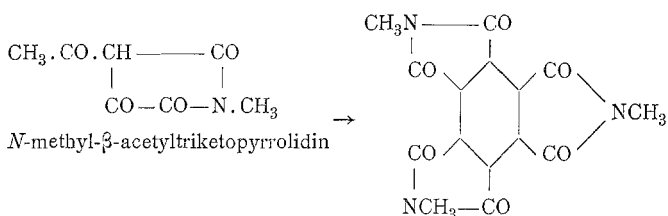
Der Körper wurde von Hötte¹ durch anhaltendes Kochen von Mellithsäure mit Anilin erhalten. Er bildet sich natürlich

¹ J. pr. (2), 32, 238 (1885).

auch, wenn das Trianhydrid mit der berechneten Menge Anilin gekocht wird. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Es ist amorph, unschmelzbar und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Trimethylparamid.¹

Ein größeres Interesse bietet das »Trimethylparamid«, weil dieser Körper von Mumm und Bergell² aus einem Derivat des Triketopyrrolidins erhalten worden war. Gelang es, diesen Körper synthetisch aus Mellithsäure herzustellen, so war damit die erste Kernsynthese der Mellithsäure bewirkt. Mumm und Bergell konnten dies nicht ausführen, da ihnen keine Mellithsäure zur Verfügung stand.



Es ist uns, wie bereits erwähnt, nicht gelungen, durch direkte Methylierung des Paramids zum Trimethylparamid zu gelangen.

Dagegen geht mellithsaures Methylamin beim Erhitzen in Trimethylparamid über. Diese Methode ist auch zur Herstellung von Methylphthalimid angewendet worden.³

Zu diesem Zwecke wird Mellithsäure mit der berechneten Menge einer 30prozentigen Methylaminlösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, wobei sich das mellithsaure Methylamin, ein in Wasser leicht lösliches Salz, bildet. Hötte wollte auf diesem Wege Trimethylparamid erhalten, was ihm leichtbegreiflicher Weise nicht gelingen konnte. Erhitzt man aber das getrocknete Salz zirka 2 Stunden lang auf 200°, so

¹ Siehe auch Hans Meyer und Steiner, Berl. Ber., 45, 3676 (1912).

² Berl. Ber., 45, 3149 (1912).

³ Graebe und Pictet, Ann. 247, 302 (1889). Sachs Berl. Ber., 31, 1228 (1898).

wird ein farbloser, krystallinischer Körper erhalten, der, von Spuren unveränderten Salzes durch Auskochen mit Chlorbenzol oder Nitrobenzol getrennt, bereits reines Trimethylparamid ist.

Der Körper zeigt die von Mumm und Bergell angegebenen Eigenschaften. Als Krystallisiermittel eignet sich am besten Chlorbenzol, aus welchem das Trimethylparamid beim Erkalten in hübschen, farblosen Nadelchen erhalten wird.

0·1695 g (bei 160° getrocknet) gaben nach Dumas 18·8 cm³ feuchten Stickstoff (16°, 753 mm).

In 100 Teilen:

Berechnet für C₁₂H₉O₆N₃: N 12·8, gefunden N 12·8.

Bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge wird das Produkt fast quantitativ zu Mellithsäure verseift.

Das entweichende Methylamin wurde in titrierter Salzsäure aufgefangen.

Einwage 0·3370 g. Verbrauchte Säure 29·6 cm³ ²⁰/₁₀ HCl, berechnet 30·9 cm³. 0·2218 g gaben nach Herzig und Meyer 0·3706 g AgJ.

Gefunden 10·70% CH₃. Berechnet für 3 CH₃-Gruppen 13·80% CH₃.

Die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure mußte bei diesem Versuche zwölfmal wiederholt werden.¹

Mumm und Bergell geben an, daß die Substanz bei 400° unzersetzt sublimiere. Dies ist nun nicht der Fall. Steigert man bei der Darstellung aus mellithsaurem Methylamin die Temperatur weit über 200°, so bildet sich unter teilweiser Verkohlung ein gelb gefärbtes, aus Nadelchen bestehendes Sublimat von anscheinend einheitlichem Charakter. Eine Stickstoffbestimmung der aus Chlorbenzol umkrystallisierten Substanz ergab einen zu niedrigen Wert:

0·1267 g gaben nach Dumas 13·8 cm³ feuchten Stickstoff (18°, 748 mm).

Berechnet für Trimethylparamid 12·80%, gefunden 12·40%.

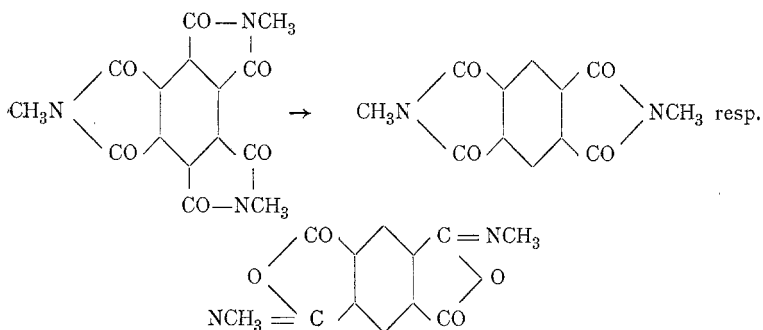
Es gelang aber durch wiederholtes, fraktioniertes Umkrystallisieren, einen schwerst löslichen Anteil zu isolieren, der

¹ Siehe die Mitteilung »Zur Bestimmung von Methyl am Stickstoff«, von Hans Meyer und Steiner. Monatshefte für Chemie, 35, 159 (1914).

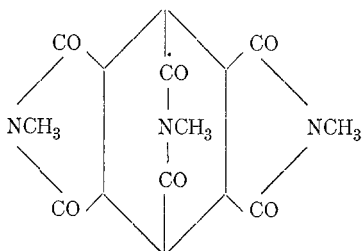
bei 370° (unkorr.) schmolz und bei der Verseifung Pyromellithsäure lieferte.

Bessere Ausbeuten an diesem Körper erhält man, wenn die Sublimation im Vakuum vorgenommen wird, wobei die Temperatur 250° nicht zu übersteigen braucht. Immer aber wird ein Teil des Trimethylparamids verkohlt.

Da nach der Molekulargewichtsbestimmung von Mumm und Bergell das Trimethylparamid die einfache Molekularformel besitzt, muß man annehmen, daß beim Erhitzen Umagerung nach dem Schema:



stattfindet, falls man es nicht vorzieht, dem Trimethylderivat die Formel



zu erteilen, gegen die nichts und für die manches spricht.

Anhydride der Mellithsäure.¹

Tertiäre Carbonsäuren, die mindestens zwei benachbarte Carboxylgruppen enthalten, gehen bekanntlich leicht in Anhydride

¹ Siehe die vorläufige Mitteilung von Hans Meyer und Steiner, Berl. Ber., 45, 3676 (1912).

über. Diese Wasserabspaltung findet schon beim einfachen Erhitzen statt, z. B. bei der Phthalsäure, Hemimellithsäure (1,2,3-Benzencarbonsäure),¹ Trimellithsäure (1, 2, 4-Benzencarbonsäure),² Mellophansäure³ (1,2,3,4-Benzencarbonsäure), Prehnit-säure⁴ (1, 2, 3, 5-Benzencarbonsäure) und Pyromellithsäure,⁵ also lauter Säuren, die eine der Mellithsäure ähnliche Struktur besitzen und zu ihr zum Teil auch in genetischer Beziehung stehen.

Anders verhält sich die Mellithsäure.⁶ Versucht man sie nach den gewöhnlichen Methoden zu anhydrieren, so erweist sie sich entweder als vollkommen widerstandsfähig oder sie geht bei energischer Reaktion unter Verlust von zwei Carboxylen in das Anhydrid der Pyromellithsäure über.

Dies ist z. B. bei starkem Erhitzen der Fall; bei raschem Anheizen gelingt es zwar, die Säure zu schmelzen, wobei aber ebenso wie bei langsamem Tempo des Anwärmens neben einigen Zersetzungsprodukten nur Pyromellithsäure entsteht. Dieselbe entsteht auch, wenn man ein wasserentziehendes Mittel, z. B. Schwefelsäure, anwendet, beim Erhitzen mit Glycerin dagegen wird Trimesinsäure gebildet.⁷ Es schien also fast, als ob Ephraim⁸ mit seiner Ansicht, daß das Anhydrid unbeständig sei, Recht behalten sollte.

Schließlich ist es uns doch gelungen, von den drei⁹ möglichen Anhydriden der Mellithsäure: $C_{12}H_4O_{11}$, $C_{12}H_2O_{10}$ und $C_{12}O_9$ die beiden letzteren darzustellen.

¹ Graebe und Leonhardt, *Ann.*, 290, 221 (1896).

² Baeyer, *Ann.*, 166, 340 (1873).

^{3, 4} Nach den Untersuchungen von Bamford und Simonsen, *Soc.*, 97, 1904 (1910), ist Mellophansäure die 1, 2, 3, 4- und Prehnitsäure die 1, 2, 3, 5-Carbonsäure und nicht umgekehrt, wie bisher angenommen wurde.

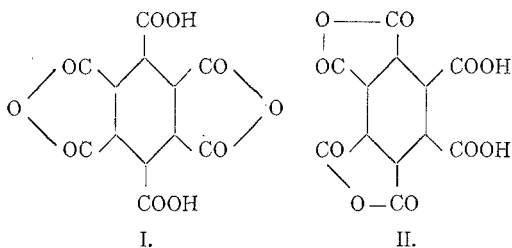
⁵ Baeyer, *Ann.*, Suppl., 7, 37 (1870).

⁶ Phthaleine und Rhodamine der Mellithsäure, deren Grundsubstanz Mellithsäureanhydride sind, hat Silberrad direkt aus Mellithsäure erhalten. *Soc.*, 89, 1787 (1906), *Proc.*, 22, 251 (1906), *Proc.*, 7, 204, 209 (1908), *Am. Soc.*, 32, 189 (1910).

⁷ Baeyer, *Ann.*, 166, 340 (1873).

⁸ Berl. Ber., 34, 2779 (1901).

⁹ Soweit die empirische Formel in Frage kommt. Von dem Anhydrid $C_{12}H_2O_{10}$ kann noch eine zweite beständige Form (II) existieren.

Mellithsäuredianhydriddicarbonsäure $C_{12}H_2O_{10}$.

Kocht man reine, getrocknete Mellithsäure zirka 6 bis 10 Stunden mit überschüssigem, gereinigtem Thionylchlorid¹ oder erhitzt man sie mit diesem Reagens einige Zeit lang unter Druck auf 150° , so erhält man die Dicarbonsäure im ersteren Falle als ein krystallinisches Pulver, im anderen Falle in Form kleiner, farbloser Krystalle, die abgesaugt und zuerst mit Thionylchlorid, hierauf mit trockenem Benzol gewaschen wurden. Lange andauerndes Erhitzen im Einschlußrohr kann zu einer spurenweisen Bildung des dreifachen Anhydrids Veranlassung geben, dessen Gegenwart durch eine weiter unten beschriebene, sehr empfindliche Reaktion erkannt wird.

Die Struktur des Anhydrids dürfte höchstwahrscheinlich der Formel I entsprechen, denn es ist nicht einzusehen, warum im Falle II nicht auch ein drittes Molekül Wasser abgespalten werden sollte. Bei starkem Erhitzen zersetzt sich der Körper, wobei teilweise Pyromellithsäureanhydrid entsteht, daneben auch etwas Trianhydrid, namentlich, wenn man ihn im Vakuum zu sublimieren versucht.

Das Anhydrid hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich, im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, gegen 300° .

Zur Analyse mußte, da sich kein geeignetes Krystallisiermittel fand, das mit Thionylchlorid und Benzol gereinigte und bei 160° getrocknete Rohprodukt verwendet werden.

¹ Anhydridbildungen bei Carbonsäuren mittels Thionylchlorid hat der eine von uns schon wiederholt ausgeführt. Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 22, 420, 437 (1901). Siehe dazu Denham, Soc., 95 1235 (1909).

0·1664 g gaben mit Kupferoxyd im Platinschiffchen verbrannt 0·2897 g CO₂ und 0·0113 g H₂O.

In 100 Teilen:

Berechnet für C ₁₂ H ₂ O ₁₀ :	Gefunden:
C 47·1	C 47·5
H 0·7	H 0·8

Das Anhydrid löst sich in kaltem Wasser nur schwer, rascher in heißem, hierbei wird Mellithsäure (Schmelzpunkt 288°) zurückgebildet.

Diese Wasseraufnahme wurde auch quantitativ durchgeführt, indem eine gewogene Menge in heißem Wasser gelöst, zur Trockene verdampft und die bei 160° getrocknete Mellithsäure wieder gewogen wurde.

0·2780 g	nahmen	0·0328 g	Wasser auf.	Berechnete Menge	0·0327 g.
0·1983 g	»	0·0252 g	»	»	0·0233 g.
0·2322 g	»	0·0286 g	»	»	0·0274 g.

Das Anhydrid läßt sich natürlich auch glatt titrieren.

0·1651 g verbrauchten 31·7 cm³ $n/_{10}$ Ba(OH)₂ (Indikator Phenolphthalein). Berechnet 32·4 cm³.

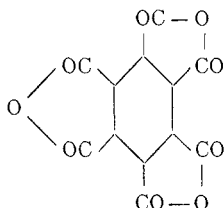
Molekulargewicht gefunden 312, berechnet 306.

Mit Alkohol reagiert es unter Bildung saurer Ester.

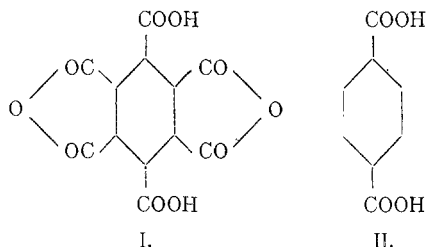
Anschließend sei auch erwähnt, daß das Silbersalz der Mellithsäure mit Thionylchlorid überaus heftig (unter Feuererscheinung) reagiert.

Verdünnt man das Reagens mit Äther, so erhält man nach Beendigung der Gasentwicklung und Abdestillieren des Äthers ein Substanzgemisch, das im wesentlichen aus Di- und Trianhydrid besteht. Denn, wenn man im Vakuum erhitzt, erhält man neben Pyromellithsäureanhydrid, dem Zerfallsprodukt der nicht sublimierbaren Mellithdianhydriddicarbonsäure, kleine Mengen des unzersetzt flüchtigen Trianhydrids, das durch seine weiter unten angegebenen Farbenreaktionen identifiziert wurde.

Es ist wichtig zu betonen, daß das reine Dianhydrid der Mellithsäure sich in den hochsiedenden Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Naphthalin, Phenanthren etc.) in der Hitze ohne Färbung löst.

Mellithsäuretrianhydrid $C_{12}O_9$.

Die Tatsache, daß es gelingt, ein Zwischenprodukt der Anhydrierung zu fassen, dem sicherlich die Konstitution einer Anhydro-*p*-dicarbonsäure I zukommt,



läßt vermuten, daß dieser Körper auch sonst entsteht, wenn man Mellithsäure zu anhydrieren versucht. Es ist klar, daß sich diese Dicarbonsäure, wenn sie einmal gebildet ist, nicht ohne weiteres, z. B. durch Erhitzen, in ein Trianhydrid verwandeln läßt, wie dies auch bei der Terephthalsäure II der Fall ist.¹

Es muß daher die Bildung dieses symmetrischen Dianhydrids verhindert werden; dies ist der Fall, wenn man als wasserentziehendes Mittel ein Säurechlorid oder ein Säureanhydrid verwendet. Hierbei bildet sich offenbar intermediär ein gemischtes Anhydrid, wie solche auch isoliert worden sind,² das hierauf in seine beiden Bestandteile gespalten wird.

¹ Bucher und Slade haben hochmolekulare Anhydride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure durch Erhitzen der Säuren auf 200° mit Essigsäureanhydrid erhalten. *Am. Soc.*, 30, 1244 (1908). *Am. Soc.*, 31, 1319 (1909).

² Bouveault, *Bull.* (3); 23, 509 (1900). *Mol. Rec.*, 26, 373 (1907). Bougault, *C. r.*, 147, 249 (1908). Siehe auch Hans Meyer, *Analyse und Konst. Best.*, 2. Aufl., 498.

Es ist auch tatsächlich beim Arbeiten mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid unter geeigneten Bedingungen gelungen, das Trianhydrid darzustellen. Diese Methode hat Anschütz¹ allgemein zur Darstellung von Anhydriden von Orthodicarbon-säuren verwendet, vor ihm aber schon Ballik,² Pilz³ und Perkin.⁴

2 g Mellithsäure wurden mit 10 cm³ Acetylchlorid 10 Stunden lang auf 160° im Bombenrohr erhitzt. Die Flüssigkeit war nach dem Erkalten mit diamantglänzenden, schön ausgebildeten, farblosen Kryställchen von tesseralem oder hexagonalem Habitus erfüllt, die abgesaugt und mit trockenem Benzol gewaschen wurden. Wird die Temperatur des Erhitzens bei 200 bis 250° gehalten, so ist das Reaktionsprodukt rosa gefärbt, Pyromellithsäureanhydrid wird aber auch in diesem Falle nicht gebildet. Selbst bei Anwendung von unreinem Ausgangsmaterial erhält man ein fast reines Produkt, so daß die Überführung in das Anhydrid auch als gute Reinigungsmethode der Mellithsäure gelten kann.⁵ Auch beim Behandeln von mellithsaurem Natrium mit Acetylchlorid unter Druck wird Anhydrid gebildet.

Kocht man Mellithsäure längere Zeit mit viel Benzoylchlorid unter Rückfluß, so geht ein Teil in Lösung, der Rest wandelt sich, anscheinend ohne gelöst zu werden, in das Anhydrid um, von dem noch eine reichliche Menge beim Erkalten der schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit in Form glänzender, farbloser Kryställchen ausfällt.

Erhitzt man dagegen Mellithsäure mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden im Einschlußrohr, so resultiert eine tief dunkel gefärbte Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten im Vakuum über Kalk einen dunkel gefärbten, krystallinischen Körper hinterläßt. Es scheint in diesem Falle die Reaktion anders zu verlaufen.⁶ Die Bildung des Anhydrids kann aber auch in

¹ Berl. Ber., 10, 325 (1877). Ann., 226, 7 (1884).

² Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 29, 26 (1858).

³ Ebenda, 44, 47, 493 (1861).

⁴ Ann. Suppl., 5, 287 (1867).

⁵ Anschütz hat auch das mit Acetylchlorid hergestellte Anhydrid der Maleinsäure zu ihrer Reinigung vorgeschlagen. Berl. Ber., 12, 2281 (1879).

⁶ Siehe auch Mol, Rec., 27, 381 (1906).

diesem Falle durch Reaktionen nachgewiesen werden; auch wenn Mellithsäure mit Phosphorpentoxyd erhitzt wird, bildet sich etwas von diesem Anhydrid, ebenso, wie schon erwähnt, aus dem mellithsauren Silber und (verdünntem) Thionylchlorid.

Zur Darstellung dieser interessanten Verbindung wird sich nur das Arbeiten mit Acetylchlorid unter Druck empfehlen, wobei das Anhydrid in reinster Form erhalten wird, so daß sich eine weitere Reinigung erübrigt.

Es löst sich in kaltem Wasser gar nicht, in heißem unter Mellithsäurebildung. Mit Alkohol reagiert es unter Esterbildung. Als Lösungsmittel, die natürlich wasserfrei sein müssen, sind zu erwähnen Eisessig, Aceton, Essigester, Chinolin, während es in Äther, Chloroform, Benzol fast ganz unlöslich ist. In Nitrobenzol löst es sich mit schön blaugrüner Farbe, die Reaktion ist ziemlich empfindlich.

Die Verbindung läßt sich aus viel siedendem Benzoylchlorid umkrystallisieren, auch aus Acetylchlorid unter Druck, da es in letzterem unter den gewöhnlichen Bedingungen zu schwer löslich ist.

Das Anhydrid läßt sich im Vakuum der Ölluftpumpe (3 bis 4 *mm*) bei 200° unersetzt sublimieren, unter gewöhnlichem Druck wird es zum Teile zersetzt. Diese Tatsache ist hervorzuheben, weil es das einzige Mellithsäurederivat ist, das sich so verhält. Es ist unschmelzbar, während die Säure bei 288° schmilzt.

Erwähnt sei an dieser Stelle, daß die Anhydride der Benzolpolycarbonsäuren einen höheren Schmelzpunkt zeigen als die zugehörigen Säuren, so schmilzt z. B. auch das Pyromellithsäureanhydrid höher als Pyromellithsäure (286, beziehungsweise 275°).¹

Auf dem Platinspatel erhitzt, versprüht es unter Erglühen und verbrennt schließlich mit rußender, dunkelroter Flamme.

Bei der Elementaranalyse verbrennt das Anhydrid in vollständig normaler Weise. Dieselbe wurde sowohl mit einem

¹ Im allgemeinen schmelzen Anhydride bekanntlich niedriger als die zugehörigen Säuren. Ausnahmen z. B. einige chlorierte Phthalsäuren (3, 6-Dichlorphthalsäure), Kampfersäure; vgl. auch Auwers, Berl. Ber., 23, 1130 (1895).

Rohprodukt, das noch Spuren von Essigsäure enthielt (I), als auch mit der gereinigten und bei 160° getrockneten (II) und mit der im Vakuum sublimierten Verbindung (III) vorgenommen.

Das Mellithsäureanhydrid ist stöchiometrisch bemerkenswert dadurch, daß es genau 50% C und 50% O enthält.

- I. 0·1915 g gaben mit Kupferoxyd im Platinschiffchen verbrannt 0·3551 g CO₂ und 0·0145 g H₂O.
 II. 0·2288 g gaben mit Kupferoxyd im Platinschiffchen verbrannt 0·4197 g CO₂ und 0·0058 g H₂O.
 III. 0·2330 g gaben mit Kupferoxyd im Platinschiffchen verbrannt 0·4265 g CO₂ und 0·0065 g H₂O.

In 100 Teilen:

Berechnet:	Gefunden:	
C = 50·0	C	H
	I. 50·6	0·80
	II. 50·0	0·28
	III. 49·9	0·29

Das Anhydrid geht, wie schon erwähnt, beim Erhitzen mit Wasser unter Aufnahme dreier Moleküle in Mellithsäure über. Dies wurde quantitativ durchgeführt und die entstandene Säure bei 160° getrocknet

0·3141 g nahmen 0·0564 g H₂O auf. Berechnete Menge 0·0588 g.

Die Verbindung läßt sich auch glatt titrieren:

- I. 0·2681 g verbrauchten 54·9 cm³ n_{10} NaOH, berechnete Menge 55·9 cm³.
 II. 0·1630 g verbrauchten 33·4 cm³ n_{10} Ba(OH)₂, berechnete Menge 34·0 cm³.
 Molekulargewicht berechnet 288, gefunden I., II. 292·8.

Löst man etwas Anhydrid in einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff auf, so entstehen intensiv gefärbte Lösungen, die ihre Farbe auch beim Abkühlen behalten. Diese Reaktion ist überaus empfindlich und kann dazu dienen, um Spuren des Anhydrids nachzuweisen. Pyromellithsäure- und Phthalsäureanhydrid geben keine solchen Färbungen, auch nicht das Mellithsäuredianhydrid. Diphenyl gibt eine gelbrote, Naphthalin und Phenanthren eine rote, Reten und Fluoren eine violettrote, Anthrazen eine in der Kälte grüne, in der Hitze dunkelrote Färbung.

Es dürften wohl Molekülverbindungen vorliegen von der Art, wie sie die Nitrophenole mit Kohlenwasserstoffen geben. Leider ist es vorläufig nicht gelungen, dieselben in reinem Zustande zu isolieren, da keine Möglichkeit gefunden wurde, die beiden Komponenten in einem indifferenten Lösungsmittel aufeinander einwirken zu lassen und da die Additionsprodukte sehr zersetzlich sind. Kocht man ein solches aus überschüssigem Kohlenwasserstoff und Anhydrid entstandenes Produkt mit absolutem Äther aus, so hinterbleibt ein gelbrot gefärbter Körper, der jedoch bei weiterem Extrahieren immer mehr Kohlenwasserstoff verliert, bis schließlich Anhydrid zurückbleibt. Der gelbrote Körper färbt sich beim Erhitzen weiß, wobei er zerlegt wird. Mit Wasser, Alkohol, Ammoniak tritt natürlich sofort Zersetzung in die beiden Bestandteile ein. Bringt man die beiden Komponenten in acetonischer Lösung zusammen, so tritt eine rote Färbung auf, die alsbald verschwindet, weil wahrscheinlich die entstandene Verbindung wieder zerlegt wird.

Ester der Mellithsäure.

Mellithsäure hat als ein Beispiel des Viktor Meyer'schen Esterifizierungsgesetzes gegolten, da die allseitige Substitution jedes Carboxyl zu einem sterisch behinderten macht. Es ist auch Wöhler und Schwarz,¹ sowie Kraut,² V. Meyer³ und van Loon⁴ nicht gelungen, die Säure mit Alkohol und Mineralsäuren zu alkylieren. Kraut⁵ hat daher den Neutralester durch Umsetzung aus dem Silbersalz und Jodmethyl hergestellt. Wir möchten erwähnen, daß die Umsetzung am besten in acetonischer Lösung vorgenommen wird, da die Reaktion überaus energisch verläuft.

Nach Werner⁶ ist das Verhalten der Mellithsäure anormal, da das Verhalten der anderen Polycarbonsäuren die Bildung

¹ Ann., 66, 49 (1847).

² J. pr. (1), 87, 64 (1862).

³ Berl. Ber., 27, 1589 (1894).

⁴ Berl. Ber., 28, 1270 (1895).

⁵ J., 1862, 281.

⁶ Lehrbuch der Stereochemie, p. 394 (1904).

saurer Ester erwarten ließe. Tatsächlich haben schon Erdmann und Marchand¹ schwefelsäurehaltige Mellithsäure esterifizieren können und Hans Meyer² hat bei der Veresterung von Mellithsäure mit konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol bei 80° die Bildung saurer Ester, worunter der Pentamethylester isoliert werden konnte, konstatiert, während bei höherer Temperatur vorwiegend der Neutralester entsteht. Auch Rosanoff und Prager³ haben bei 96stündigem Erhitzen von Mellithsäure mit Alkohol auf 183° 60·5% der angewandten Säure verestert. Silberrad⁴ will den *p*-Diäthylester, den er in seiner Arbeit über die Phthaleine der Mellithsäure erwähnt, durch anhaltendes Kochen von getrockneter Mellithsäure mit absolutem Alkohol erhalten haben.

Wir können bestätigen, daß die getrocknete Säure bei anhaltendem Kochen mit absolutem Alkohol verestert wird, und zwar merkwürdigerweise um so leichter, je unreiner sie ist.⁵ Ein einheitliches Produkt konnte jedoch nicht erhalten werden. Auch die Versuche, einen solchen Ester aus einem Dinatriumsalz mit Jodmethyl herzustellen, schlugen fehl.

Bei der Veresterung der Anhydride der Mellithsäure entstanden in beiden Fällen höher alkylierte Produkte, als man hätte erwarten sollen. Es dürfte eben die Mellithsäure, die ja eine ziemlich starke Säure ist, ihre Veresterung autokatalytisch beschleunigen, übrigens bildet sich ja bekanntlich bei der Veresterung der Anhydride von Dicarbonsäuren meist auch etwas Neutralester.

¹ Ann., 68, 331 (1848).

² Monatshefte für Chemie, 25, 1209 (1904). Berl. Ber., 37, 4144 (1904).

³ Am. Soc., 30, 1895 (1908). Rosanoff und Prager haben übrigens in ihren »Studien über Esterifizierung«, Ph., 66, 275, 292 (1909), bewiesen, daß die V. Meyer'sche Hypothese der sterischen Hinderung unhaltbar ist und dem Esterifizierungsgesetz nur die Bedeutung einer empirischen Regel von beschränktem praktischen Wert zukommt. Vgl. Michael, Berl. Ber., 42, 310, 317 (1909).

⁴ Privatmitteilung.

⁵ Diese Erfahrung hat beim Verestern mit Schwefelsäure der eine von uns schon vor längerer Zeit gemacht. Siehe Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 25, 1209 (1904).

Durch mehrstündiges Kochen des Dianhydrids mit absolutem Methylalkohol wurde ein Estergemisch erhalten, dessen Trennung nicht gelang und das, wie die Analyse zeigte, vorwiegend einen Dimethylester enthielt. Es war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und zeigte den Schmelzpunkt 130° .

$0\cdot1817\text{ g}$ des Gemisches gaben nach Zeisel $0\cdot2562\text{ g}$ AgJ, entsprechend $18\cdot6\%$ CH_3O . Berechnet für einen Dimethylester $16\cdot8\%$ CH_3O .

$0\cdot1573\text{ g}$ verbrauchten $15\cdot25\text{ cm}^3$ n_{10} KOH. Berechnet $17\cdot0\text{ cm}^3$.

Einem Trimethylester würden $24\cdot2\%$ CH_3O und $12\cdot3\text{ cm}^3$ KOH entsprechen.

Das Trianhydrid löste sich in absolutem Methylalkohol unter starker Erwärmung auf, ergab aber bei mehrstündigem Kochen eine ziemlich schlechte Ausbeute an sauren Estern, die durch das Arbeiten im Einschlußrohr verbessert wurde. Das Estergemisch bestand aus alkylreichen Produkten, unter denen nur ein Tetramethylester isoliert werden konnte.

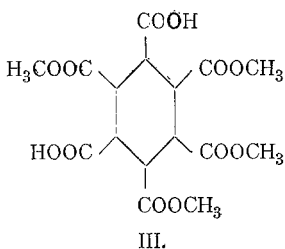
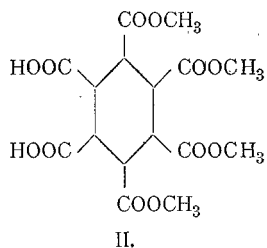
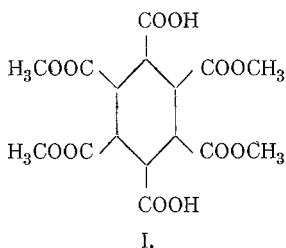
3 g Anhydrid wurden mit 20 cm^3 absolutem Methylalkohol 6 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt, der Alkohol verdunstet, dann in ganz verdünnter Sodalösung gelöst und mit Chloroform ausgeschüttelt, das nach dem Eindampfen eine Spur Neutralester hinterließ. Aus der Sodalösung krystallisierte nach dem Ansäuern ein Ester aus, der, wie die Analyse zeigte, ein Tetramethylester war. Ausbeute $0\cdot4\text{ g}$.

$0\cdot1204\text{ g}$ gaben nach Zeisel $0\cdot2810\text{ g}$ AgJ, entsprechend $30\cdot8\%$ CH_3O . Berechnet für einen Tetramethylester $31\cdot2\%$.

Der Körper bestand aus wohlausgebildeten, einheitlichen Krystallen, zeigte aber einen auffallend niedrigen und ganz unscharfen Schmelzpunkt (70 bis 110°), der offenbar auf Alkoholabspaltung zurückzuführen ist.¹

Über die Konstitution läßt sich nichts sagen, es sind drei Isomere möglich, am wahrscheinlichsten ist die symmetrische Formel (I):

¹ Auch die sauren Phthalsäureester zeigen dieses Verhalten.



Weitere Fraktionen, die aus der Sodalösung krystallisierten, erwiesen sich als Gemische. Der Vollständigkeit halber seien hier die Analysen angeführt.

Zweite Fraktion, dem Aussehen der ersten ähnlich, 0·3 g.

0·1402 g verbrauchten 5·3 cm^3 n_{10} Ba(OH)₂. Berechnet für Tetramethylester 7·0 cm^3 , berechnet für Pentamethylester 3·4 cm^3 .

Dritte Fraktion, Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. 0·5 g Ausbeute.

0·0975 g gaben nach Zeisel 0·2170 g AgJ, entsprechend 29·38% CH₃O. Berechnet für Tetramethylester 31·2%, für Trimethylester 24·2% CH₃O.

0·3237 g verbrauchten 18·1 cm^3 n_{10} Ba(OH)₂. Berechnet für den Tetramethylester 16·3 cm^3 , Trimethylester 25·2 cm^3 .

Die Mutterlauge wurde ausgeäthert; nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein bei Wasserbadtemperatur schmelzendes Estergemisch zurück.

0·4963 g verbrauchten 36·4 cm^3 n_{10} NaOH. Berechnet für den Trimethylester 24·9 cm^3 .

Das Produkt der Veresterung des Anhydrids scheint also vorwiegend ein Tetramethylester zu sein.