Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie
der Wissenschaften zu München.

Ueber die Constitution des Benzols;
von *Adolf Baeyer*.

Siebente Abhandlung.*)

Ueber die Reductionsproducte der Phtalsäure.
Zweiter Theil.**)

Vorbemerkung.

In dieser Abhandlung ist die früher angewendete Numerirung der Kohlenstoffatome im Benzolringe beibehalten worden, so dass die Formeln der Terephthalsäure und der Phtalsäure unter Zugrundelegung des Kekulé'schen Symbols sich folgendermassen gestalten:

Das Zeichen Δ^1 bedeutet ebenfalls wieder eine doppelte Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom 1 und 2, $\Delta^{1,3}$ zwei doppelte Bindungen zwischen 1 und 2, sowie zwischen 3 und 4. Bei der Bezeichnung der geometrischen Isomerie habe ich das I' weggelassen, so dass cis $\Delta^{3,5}$ Dihydrophthalsäure die maleinoide und trans $\Delta^{3,5}$ Dihydrophthalsäure die fumaroide Form der $\Delta^{3,5}$ Dihydrophthalsäure bedeuten.

*) Die früheren Abhandlungen befinden sich diese Annalen **245**, 103; **251**, 257; **256**, 1; **258**, 1; **258**, 145; **266**, 169.

) Fortsetzung der fünften Abh. Diese Annalen **258, 145.

In der ersten Abhandlung ist eine A^3 Tetrahydrophtalsäure beschrieben worden, die sich bei näherer Untersuchung als cis A^4 Tetrahydrophtalsäure herausgestellt hat. Da keine neue Tetrahydrosäure aufgefunden worden ist, beläuft sich die Zahl derselben demnach auf vier. Von Dihydrosäuren war nur eine bekannt, hinzugekommen sind vier, so dass die Zahl der dargestellten sich auf fünf erhöht hat. Rechnet man noch die beiden Formen der Hexahydrosäure hinzu, so ergibt sich, dass von den 15 möglichen *) Hydrophtalsäuren 11 bekannt, und wie ich gleich anführen will, auch ihrer Constitution nach genau bestimmt worden sind.

Die Formeln der unbekannten vier Säuren sind folgende:

Von diesen enthalten drei, nämlich cis und trans A^β sowie $A^{2.5}$ eine doppelte Bindung isolirt, d. h. nicht benachbart an einer zweiten doppelten Bindung, in der β, γ -Stellung. Da nun die doppelte Bindung in dieser Stellung in allen Fällen sehr labil und bei der Crotonsäure sogar überhaupt nicht beobachtet ist, so wird es wahrscheinlich, dass diese drei Säuren entweder nur unter sehr günstigen Bedingungen entstehen können, oder dass sie überhaupt nicht existenzfähig sind. Sieht man daher von ihnen ab, so bleibt nur eine Hydrophtalsäure — die von der Stellung $A^{1.3}$ — noch darzustellen. Obgleich diese Säure nach mehreren Richtungen hin ein theoretisches Interesse darbieten würde, habe ich doch geglaubt meine Arbeit an diesem Punkte abschliessen zu dürfen, da einige vorläufige Versuche zur Darstellung derselben nicht zum Ziele führten und mir das Opfer an Zeit nicht im Verhältniss zu dem zu erwartenden Resultat zu stehen schien.

*) Diese Annalen **258**, 158.

Theoretischer Theil.

Cis und trans $\Delta^{3,5}$ Dihydrophthalsäure, das ursprüngliche Reductionsproduct der Phthalsäure.

Wenn man die Phthalsäure unter geeigneten Bedingungen mit Natriumamalgam behandelt, verläuft die Reduction in demselben Sinne wie bei der Terephthalsäure, indem die hinzutretenden Wasserstoffatome sich mit den α -Kohlenstoffatomen verbinden.

Die doppelten Bindungen nehmen in dem Reductionsproduct diejenigen Stellungen ein, welche disponibel bleiben.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser letzteren Formel kann mit aller Strenge geführt werden. Betrachtet man die Formeln der sieben möglichen Dihydrophthalsäuren

so sieht man, dass nur zwei in der Beziehung einer fumaroiden zu einer maleinoiden Säure stehen, nämlich die beiden $\Delta^{3,5}$ Dihydrosäuren. Wenn daher das primäre Reductionsproduct die doppelten Bindungen in den Stellungen $\Delta^{3,5}$ enthält, so muss dasselbe entweder gleich in zwei geometrisch isomeren Formen

auftreten, oder es muss sich wenigstens in eine andere umwandeln lassen. Da das primäre Reductionsproduct in sehr schwer löslichen Blättchen krystallisirt und in dieser Beziehung also der fumaroiden Hexa- und Δ^4 Tetrahydrosäure gleicht, war anzunehmen, dass es der fumaroiden Reihe angehören und durch Erhitzen des Anhydrides in die maleinoide Form übergeführt werden könne. Als nun die Säure mit Essigsäureanhydrid nur einige Minuten zum Kochen erhitzt wurde, lieferte sie ein Anhydrid, aus welchem beim Kochen mit Wasser eine neue Säure von ganz denselben chemischen Eigenschaften, aber anderer Krystallform und viel grösserer Löslichkeit in Wasser hervorging. Da diese Säure ferner durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid mit Leichtigkeit und ohne Veränderung wieder in das Anhydrid derselben Säure übergeführt wird, was bei der ursprünglichen Säure nicht möglich ist, kann kein Zweifel obwalten, dass in ihr die maleinoide Form des primären Reductionsproductes aufgefunden und damit die Constitution des letzteren bestimmt war.

Charakteristisch für die beiden $\Delta^{3,5}$ Dihydrosäuren ist die Umlagerung in die stabile $\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure, und das Verhalten gegen Silber und namentlich gegen Kupfersalze. Kocht man dieselben 9 Stunden mit Wasser oder ganz kurze Zeit mit Natronlauge, so werden sie glatt in die $\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure verwandelt.

Diese Umlagerung entspricht durchaus den Wanderungen der doppelten Bindung bei dem primären Reductionsproduct der Terephthalsäure:

In der Phtalsäurereihe konnte das Auftreten des intermediären Umlagerungsproductes nicht beobachtet werden, da beim Kochen des primären Reductionsproductes mit Wasser sogleich das stabile Umlagerungsproduct entstand. Man kann hieraus schliessen, dass die intermediäre $\Delta^{2,5}$ Dihydrophthal-säure entweder nicht existirt oder doch sehr labil ist, was mit den bisher auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen vollständig übereinstimmt. Die Unbeständigkeit der doppelten Bindung in der β, γ -Stellung rührt von der Anziehung her, welche die Carboxylgruppe auf sie ausübt. Stehen zwei Carboxylgruppen symmetrisch zu derselben, so heben sich die Anziehungen bis zu einem gewissen Grade gegenseitig auf, wie daraus hervorgeht, dass die $\Delta^{\beta-\gamma}$ -Crotonsäure bisher nicht aufgefunden werden konnte, während die symmetrisch zur doppelten Bindung constituirten Säuren, die labile Hydromukonsäure und die Δ^2 Tetrahydroterephthalsäure eine ziemlich grosse Beständigkeit zeigen.

Δ^{βγ}-Crotonsäure

Δ^{βγ}-Hydromukonsäure.

*Δ*² Tetrahydroterephtalsäure.

Diese Annahme, dass symmetrische Formen beständiger sind als unsymmetrische, erklärt auch die relative Beständigkeit des primären Reductionsproductes der Phtalsäure, welches in seiner Constitution einer Korksäure mit zwei doppelten Bindungen in der *βγ*-Stellung entspricht:

Wahrscheinlich wird diese Beständigkeit übrigens noch durch eine gegenseitige Anziehung der doppelten Bindungen vergrößert.

Eine auffallende Aehnlichkeit mit den eben besprochenen Wanderungen der doppelten Bindung bei den ungesättigten Säuren zeigen die von Faworsky*) studirten Isomerisationserscheinungen bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Faworsky fasst das Resultat seiner Studien in dem Satze zusammen (pag. 212):

„Beim Betrachten der angeführten Formeln, welche die beobachteten Umwandlungen ausdrücken, ist leicht zu sehen, dass sich in allen Fällen als Endresultat das Anreichern einiger Kohlenstoffatome mit Wasserstoff auf Kosten der andern ergibt, was die Bildung einer Methylgruppe zur Folge hat, oder wenigstens, wo solches unmöglich ist, die einer Methylengruppe.“

Dies trifft bei der Umlagerung der Säuren in der Regel ebenfalls zu, da z. B. die labile *Δ*^{3,5} keine einzige, die stabile *Δ*^{2,6} Dihydrophtalsäure dagegen zwei Methylengruppen enthält, indessen kommen bei den Säuren doch auch noch andere Umstände in Betracht, welche bisweilen zu dem umgekehrten Resultat führen. So liefert z. B. die zwei Methylengruppen

*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **44**, 208 und frühere Abhandlungen.

enthaltende $\mathcal{A}^{2,6}$ Dihydrophthalsäure beim Behandeln mit alkoholischem Kali die $\mathcal{A}^{2,4}$ Dihydrosäure mit nur einer Methylen-
gruppe, und die $\mathcal{A}^1$ Tetrahydrosäure mit 4 Methylenen beim Kochen mit Alkalien die nur 3 Methylene enthaltende $\mathcal{A}^2$ Tetrahydrosäure.

Die zweite charakteristische Reaction der beiden geometrisch isomeren $\mathcal{A}^{3,5}$ Dihydrophthalsäuren ist das Verhalten gegen Silber und Kupfersalze, welches ganz mit dem des primären Reductionsproductes der Terephthalsäure übereinstimmt.

Von letzterem habe ich angegeben:*) „In der Wärme reducirt die Säure Silbernitratlösung schon ohne Zusatz von Ammoniak mit grösster Leichtigkeit; sie unterscheidet sich dadurch von allen andern Reductionsproducten der Terephthalsäure, welche Silbersalze nur langsam oder gar nicht reduciren.“ In Bezug auf das Verhalten gegen essigsaures Kupfer ist hinzuzufügen: Die $\mathcal{A}^{2,5}$ Dihydroterephthalsäure giebt beim Erwärmen mit einer Lösung von Kupferacetat unter Kohlensäureentwicklung einen weissen aus einem Kupferoxydulsalz bestehenden Niederschlag, der sich auf Zusatz von Essigsäure bei weiterem Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxydul löst. Die Flüssigkeit enthält Benzoësäure neben Spuren von Terephthalsäure. Die andern Hydroterephthalsäuren werden von Kupferacetat nicht oxydirt. Die beiden isomeren $\mathcal{A}^{3,5}$ Dihydrophthalsäuren verhalten sich nun genau ebenso. Sie reduciren beim Erwärmen Silbernitratlösung schon ohne Zusatz von Ammoniak, und mit diesem Reagens so leicht, dass die Flüssigkeit sofort schwarz wird. Kocht man sie mit einer wässrigen Lösung von Kupferacetat; so entsteht unter starker Kohlensäureentwicklung ein weisser Niederschlag, der sich auf Zusatz von Essigsäure unter Abscheidung von Kupferoxydul zersetzt. Die Flüssigkeit enthält Benzoësäure. Auch das Verhalten der übrigen Hydrophthalsäuren stimmt durchaus mit dem der Hydroterephthalsäuren überein. Kupferacetat greift keine derselben

*) Diese Annalen **251**, 294.

an, Silbersalze werden von denselben schwächer oder gar nicht reducirt, wie folgende Zusammenstellung zeigt: Beim Aufkochen einer mit Silbernitrat und soviel Ammoniak, dass ein reichlicher weisser Niederschlag entsteht, versetzten Lösung von verschiedenen Dihydrosäuren, färben sich:

$A^{3,5}$ schwarz,
 $A^{2,6}$ und $A^{2,4}$ braun,
 $A^{1,4}$ bleibt weiss.

Der Grund dieser leichten Oxydirbarkeit ist übrigens unschwer zu finden. Die addirten Wasserstoffatome der Dihydrophthalsäuren sind überhaupt leicht durch Oxydation zu entfernen, befinden sich dieselben in der α -Stellung, so wird diese Beweglichkeit durch die Nachbarschaft der Carboxylgruppe noch weiter erhöht.

$A^{2,6}$ Dihydrophthalsäure.

Diese von Astié entdeckte und schon in der ersten Abhandlung*) beschriebene Säure entsteht durch Reduction der Phtalsäure in alkalischer Lösung und durch Kochen der $A^{3,5}$ Dihydrosäuren mit Wasser oder Natronlauge. Da sie sehr stabil ist und mit concentrirter Natronlauge bis zur Ausscheidung des Natronsalzes ohne Veränderung eingekocht werden kann, darf man annehmen, dass sie weder die in der $\beta\gamma$ -Stellung befindliche doppelte Bindung A^3 oder A^5 , noch die A^1 enthält, welche, wie später gezeigt werden wird, in den Dihydrosäuren gegenüber Natronlauge auch sehr labil ist. Das gänzlich von den äusserst charakteristischen Eigenschaften derjenigen Säuren, welche die A^1 -Bindung enthalten, abweichende Verhalten schliesst ferner das Vorhandensein dieser doppelten Bindung aus. Es bleiben demnach für diese Säuren nur die beiden Formeln

*) Diese Annalen **258**, 157.

übrig. Da die zweite Formel, wie aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten des Anhydrides der $\mathcal{A}^{2,4}$ Säure hervorgeht, einer andern Säure zukommt, so besitzt die Säure von Astié die Constitution einer $\mathcal{A}^{2,6}$ Dihydrosäure.

Eine solche Säure sollte nach den sonstigen Erfahrungen eigentlich sehr leicht von Natriumamalgam reducirt werden, da schon eine einzige Carboxylgruppe genügt, um ein damit verbundenes Paar benachbarter doppelter Bindungen in der Kälte reductionsfähig zu machen. Vergleicht man z. B. die Formeln der $\mathcal{A}^{1,5}$ Dihydroterephthalsäure und der $\mathcal{A}^{2,6}$ Dihydrophthalsäure:

so würde man gewiss von vornherein zu der Annahme geneigt sein, dass die Dihydrophthalsäure leichter reducirbar sein müsse, als die Dihydroterephthalsäure. Es ist aber gerade das Umgekehrte der Fall; während letztere von Natriumamalgam in der Kälte in $1\frac{1}{2}$ Stunde reducirt wird, bleibt erstere auch nach tagelanger Behandlung so gut wie unangegriffen. Eine Erklärung dieses auffallenden Verhaltens wird weiter unten versucht werden.

Reduction der Phthalsäure mittelst Natriumamalgam in der Kälte.

Die Terephthalsäure wird von Natriumamalgam im Kohlensäurestrom zu $\mathcal{A}^{2,5}$ Dihydrosäure reducirt; ohne Anwendung von Kohlensäure erhält man die stabile $\mathcal{A}^{1,4}$ Dihydrosäure, welche auch durch Kochen der $\mathcal{A}^{2,5}$ Dihydrosäure mit Natronlauge bereitet werden kann. In letzterem Falle hat also offenbar das freie Aetznatron die Umlagerung der ursprünglich entstandenen $\mathcal{A}^{2,5}$ Dihydrosäure bewirkt.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die *Phtalsäure* bei der Reduction, wenn man einerseits die Flüssigkeit mit Essigsäure sauer erhält, und andererseits das neutrale phtalsäure Natron ohne Säurezusatz reducirt. Im ersteren Fall bildet sich die der $A^{2,5}$ Dihydroterephthalsäure vollständig entsprechende trans $A^{3,5}$ Dihydrophthalsäure, im letzteren die der stabilen $A^{1,4}$ Dihydroterephthalsäure entsprechende stabile $A^{2,6}$ Dihydrophthalsäure. Da übrigens die cis $A^{3,5}$ Dihydrophthalsäure gegen Alkalien viel unbeständiger ist als die trans-Form, so ist es wahrscheinlich, dass bei Reduction in alkalischer Lösung primär die erstere Säure gebildet wird, welche dann durch das entstandene Aetznatron eine Umlagerung erfährt.

Wendet man bei der Reduction einen Kohlensäurestrom an, so erhält man auffallender Weise nur schmierige Säuren, deren Bildung wahrscheinlich einer gleichzeitigen Reduction der Carboxylgruppen zuzuschreiben ist. Noch auffallender ist das Verhalten der freien Phtalsäure gegen das Reductionsmittel. Schüttelt man fein zertheilte und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Phtalsäure mit Natriumamalgam, so zerfließt letzteres sehr schnell ohne Wasserstoffentwicklung und unter starker Erwärmung, die man durch Wasserkühlung mässigt. Wird der Brei zu dick, setzt man ein wenig Wasser hinzu, und fährt mit Schütteln und Zusatz von Natriumamalgam fort, bis alles gelöst ist und sich keine Wärmeentwicklung mehr bemerkbar macht. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Kochen scheidet sich darauf ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, der in kohlensaurem Natron nicht löslich ist, wohl aber in Natronlauge beim Erwärmen. Beim Ansäuern der letzteren Lösung fallen Oeltropfen nieder, die beim Erwärmen wieder zu den vorhin erwähnten Krystallkörnern erstarren. Es liegt hier also offenbar eine Laktonsäure und ein Lakton vor, wie sie Wislicenus bei der Behandlung des Phtalsäureanhydrides mit Eisessig und Zinkstaub erhalten und unter dem Namen „Hydrodiphtalyl“ beschrieben hat*).

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**. 2180.

Wislicenus fand den Schmelzpunkt $228-229^{\circ}$, das Präparat aus Phtalsäure schmolz bei $253-255^{\circ}$, es wurde indessen nicht untersucht, worauf die Differenz beruht, da die Eigenschaften des Körpers es unzweifelhaft machten, dass er seine Entstehung der Reduction der Carboxylgruppen verdankt. Ferner wurde ein starker Geruch nach Phtalid bemerkt, und endlich konnte die Bildung einer beträchtlichen Menge von $\text{A}^{3,5}$ Dihydrophtalsäure mittelst der Kupferacetatprobe constatirt werden. Die Reduction der Phtalsäure verläuft also wie bei der Anwendung von Essigsäure und phtalsaurem Natron, jedoch wird gleichzeitig eine beträchtliche Menge in der Seitenkette reducirt. Der Umstand, dass die freie Phtalsäure sich in letzterer Beziehung ganz anders verhält wie das saure phtalsäure Natron, dessen Vorhandensein in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung des Natronsalzes angenommen werden kann, ist höchst bemerkenswerth und lässt es als möglich erscheinen, dass die freie Phtalsäure, wie Anschütz annimmt, ein Anhydridhydrat ist, das aber schon durch Bildung des sauren Salzes in die Form mit 2 Carboxylen übergeht. Die Reduction der freien Phtalsäure wäre demnach so zu erklären, dass die freie Säure zu der Hydrodiphtalylsäure, das aus derselben entstandene saure Natronsalz dagegen zu $\text{A}^{3,5}$ Dihydrophtalsäure reducirt wird.

Die eben besprochenen Erscheinungen liefern endlich auch eine Erklärung von dem in der ersten Abhandlung im Dunkeln gebliebenen Umstande, dass die Hydrophtalsäuren von Graebe und Born und die von Astié nicht identisch sind. Graebe und Born wendeten eine Lösung von Phtalsäure in Soda an, welche nur zur Hälfte gesättigt war, im Beginn des Processes musste daher $\text{A}^{3,5}$ Dihydrophtalsäure entstehen. Derselbe Vorgang musste sich wiederholen, wenn sie im Laufe der 8 bis 14 Tage dauernden Reduction zur Beschleunigung derselben von Zeit zu Zeit eine Säure zusetzten. Ihr Product musste daher ein Gemenge der trans $\text{A}^{3,5}$ Dihydrosäure mit der Säure

von Astié $\mathcal{A}^{2,6}$ sein, womit ihre Angaben auch hinlänglich übereinstimmen.

$\mathcal{A}^{2,4}$ Dihydrophthalsäure.

Die Dihydrophthalsäuren zerfallen in zwei natürliche Gruppen, die $\mathcal{A}^{3,5}$ und die $\mathcal{A}^{2,6}$ einerseits, und die $\mathcal{A}^{2,4}$ und $\mathcal{A}^{1,4}$ Säure andererseits.

Den Ausgangspunkt für die Darstellung der $\mathcal{A}^{2,4}$ Säure bildet das Dihydrobromid der $\mathcal{A}^{2,6}$ Säure, dem die Constitution einer 3,6 Dibrom-trans-Hexahydrophthalsäure zukommt, da es bei der Reduction trans-Hexahydrophthalsäure liefert, und das Bromatom, nach den zahlreichen bei dem Studium der Hydroterephthalsäuren gemachten Erfahrungen, bei der Addition des Bromwasserstoffes an eine $\alpha\beta$ Doppelbindung stets in die β -Stellung tritt.

Die geometrische Stellung der Bromatome ist nicht bestimmt worden. Behandelt man dieses Dihydrobromid mit Silberoxyd, so wird die $\mathcal{A}^{2,6}$ Dihydrosäure regeneriert, bei Abspaltung des Bromwasserstoffes mittelst alkoholischem Kali entsteht dagegen die $\mathcal{A}^{2,4}$ Dihydrosäure. Diese an sich schwerverständliche Reaction wird erklärlich, wenn man berücksichtigt, dass die $\mathcal{A}^{2,6}$ Dihydrosäure durch sehr concentrirtes Alkali in die $\mathcal{A}^{2,4}$ Säure verwandelt wird, ein Vorgang, der allerdings den sonst beobachteten Gesetzen über die Wanderung der doppelten Bindung gradezu widerspricht, und der beweist, dass man bei der Feststellung der Constitution ungesättigter Säuren sehr vorsichtig sein muss. Bemerkenswerth ist dabei, dass die Umwandlung der $\mathcal{A}^{2,6}$ in die $\mathcal{A}^{2,4}$ Säure nie eine vollständige ist, und dass dementsprechend die $\mathcal{A}^{2,4}$ Säure durch Einkochen mit

Natronlauge zum Theil wieder in die $\mathcal{A}^{2,6}$ zurückgeführt wird. In der folgenden Uebersicht ist die Bildung der $\mathcal{A}^{2,4}$ Säure aus dem Hydrobromid, sowie der Uebergang der ersteren in die $\mathcal{A}^{2,6}$ Säure veranschaulicht:

Ein Blick auf diese Formeln zeigt, dass diese Wanderungen offenbar auf einem Beweglichwerden der sonst stabilen doppelten Bindung $\mathcal{A}^2$ oder $\mathcal{A}^4$ beruht, welche dann zwischen diesen beiden stabilen Stellungen hin und her schwanken kann. Weshalb aber bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dihydrobromid mittelst der berechneten Menge alkoholischen Kalis nur die $\mathcal{A}^{2,4}$ und nicht auch die $\mathcal{A}^{2,6}$ Säure gebildet wird, bleibt un-
aufgeklärt.

Die $\mathcal{A}^{2,4}$ Dihydrosäure ist die einzige bekannte Dihydrosäure, welche von Natriumamalgam schon in der Kälte reducirt wird. Sie liefert dabei ausschliesslich die cis $\mathcal{A}^4$ Tetrahydrosäure, welche auch durch Erhitzen des Anhydrides der trans $\mathcal{A}^4$ Tetrahydrosäure erhalten werden kann. Dass bei der Reduction der $\mathcal{A}^{2,4}$ Dihydrosäure nicht die $\mathcal{A}^3$ Dihydrosäure entsteht, wie die $\mathcal{A}^{1,3}$ Dihydroterephthalsäure die $\mathcal{A}^2$ Tetrahydroterephthalsäure liefert, erklärt sich durch das Vorkommen einer positiven Gruppe des Methylens am Ende der doppelten Bindung $\mathcal{A}^4$, da die Reduction eines Paares doppelter Bindungen α , β und γ , δ in der α , δ -Stellung immer nur dann zu erfolgen scheint, wenn auf beiden Seiten negative Gruppen vorkommen, wie bei der Mukonsäure, der Piperinsäure und der $\mathcal{A}^{1,3}$ Dihydroterephthalsäure. Ein Ver-

gleich zwischen den Formeln der $A^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure und der $A^{2,4}$ Dihydrophtalsäure zeigt dies deutlich:

Ein zweiter Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass die doppelten Bindungen in dieser Säure die Stellung $A^{2,4}$ einnehmen, beruht auf der Leichtigkeit, mit der das Anhydrid derselben beim Erwärmen in das Anhydrid der $A^{1,4}$ Säure übergeht, deren Constitution mit Sicherheit bestimmbar ist. Diese Wanderung einer doppelten Bindung entspricht genau der in der A^2 Tetrahydrosäure beobachteten:

und beweist, dass in der Dyhydrosäure $A^{2,4}$ eine doppelte Bindung in derselben Situation enthalten ist, wie in der A^2 Tetrahydrosäure. Eine Säure von der Zusammensetzung der $A^{2,6}$ Dihydrosäure kann eine solche Umlagerung nicht wohl erleiden, da wie die Formel zeigt, eine doppelte Bindung verdrängt werden müsste, wenn die andere in die A^1 -Stellung rücken soll. In der That liefert das Anhydrid der $A^{2,6}$ Dihydrosäure beim Erwärmen nicht ein Anhydrid von den charakteristischen Eigenschaften, welche die doppelte Bindung in der A^1 -Stellung bedingt, sondern unter den verschiedensten Bedingungen immer nur Phtalsäureanhydrid neben einer grossen Menge Harz.

cis- Δ^4 Tetrahydrophthalsäure.

Die Annahme, dass die bei der Reduction der $\Delta^{2,4}$ Dihydrosäure, sowie beim Erwärmen des Anhydrides der trans Δ^4 Tetrahydrosäure entstehende Säure die cis Δ^4 Tetrahydrosäure und nicht die cis Δ^3 ist, wie in der ersten Abhandlung vermuthet worden, beruht auf der grösseren Beständigkeit derselben beim Erwärmen mit Natronlauge gegenüber dem Verhalten der $\Delta^{3,5}$ Dihydrosäure, welche zwei doppelte Bindungen in der labilen Stellung enthält. Man könnte dagegen einwenden, dass die Dihydrosäuren überhaupt beweglicher sind als die Tetrahydrosäuren, indessen ist andererseits kein Grund vorhanden, welcher für eine Wanderung der doppelten Bindung aus der Δ^4 - in die Δ^3 -Stellung spräche, da dies nicht einmal bei dem Uebergange der $\Delta^{2,4}$ in die $\Delta^{1,4}$ Säure stattfindet. Die Labilität dieser Säure, welche beim Kochen mit Alkali trans Δ^4 und Δ^2 Tetrahydrosäure liefert, erklärt sich nach den neuerdings gemachten Erfahrungen hinlänglich durch die grössere Beweglichkeit der cis-Form der $\Delta^{3,5}$ Dihydrosäure bei der Gegenwart von Alkalien.

 $\Delta^{1,4}$ Dihydrophthalsäure.

Diese Säure, deren Anhydrid, wie oben angegeben, beim Erhitzen des Anhydrides der $\Delta^{2,4}$ Dihydrosäure entsteht, gleicht in allen Stücken, namentlich in Bezug auf die Leichtigkeit, mit der sich das Anhydrid schon auf dem Wasserbad bildet, der Δ^1 Tetrahydrophthalsäure so vollständig, dass man über das Vorhandensein einer doppelten Bindung in der Δ^1 -Stellung keinen Augenblick im Zweifel bleiben kann. Dagegen bleibt es von vornherein fraglich, ob die doppelte Bindung in der Stellung Δ^4 ihren Platz bewahrt oder in die Stellung Δ^3 rückt, welche in Folge der Nachbarschaft der Δ^1 -Bindung ebenfalls stabil sein müsste.

Eine Säure $A^{1,3}$ müsste nach Analogie der $A^{1,5}$ Dihydroterephthalsäure

schon in der Kälte durch Natriumamalgam leicht reducirbar sein. Da die in Rede stehende Substanz nun von diesem Reagens selbst bei gelinder Wärme nicht reducirt wird, kommt ihr die Formel $A^{1,4}$ zu. Leider ist es bisher noch nicht möglich gewesen, diesen Beweis durch die Darstellung der $A^{1,3}$ Dihydro-säure zu einem absolut strengen zu machen.

Zum Schlusse dieser Betrachtungen, welche den Zweck hatten, die Stellung der doppelten Bindungen in den neu aufgefundenen Hydrophthalsäuren festzustellen, sei noch eine Uebersicht über den Zusammenhang der 11 bekannten Hydrophthalsäuren gegeben. Daran wird sich eine Besprechung der in geometrisch oder mechanisch chemischer Beziehung interessanten Beobachtungen, sowie ein neuer Beitrag zur Lehre von der Constitution des Benzols knüpfen.

Dihydrophthalsäuren.

Trans $A^{3,5}$ bildet sich bei der Reduction der Phthalsäure bei Gegenwart von Essigsäure und wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in cis $A^{3,5}$ verwandelt. Beide liefern mit Alkalien erwärmt $A^{2,6}$. $A^{2,4}$ entsteht bei der Behandlung des Dihydrobromids von $A^{2,6}$ mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen des Anhydrids von $A^{2,4}$ resultirt das Anhydrid von $A^{1,4}$.

Tetrahydrophthalsäuren.

A^2 bildet sich bei Reduction der Phtalsäure in der Wärme, ihr Anhydrid geht beim Erhitzen in das Anhydrid von A^1 über. $\text{trans } A^4$ bildet sich neben A^2 bei der Reduction der $A^{2,6}$ Säure in der Wärme; durch Erhitzen des Anhydrides der $\text{trans } A^4$, sowie durch Reduction der $A^{2,4}$ Säure entsteht $\text{cis } A^4$.

Hexahydrophthalsäuren.

Die Hydrobromide der Di- und Tetrahydrophthalsäuren werden durch Natriumamalgam in die trans -Hexahydrophthalsäure verwandelt, deren Anhydrid beim Erhitzen das Anhydrid der cis -Hexahydrophthalsäure liefert. Bei der Reduction der A^1 Tetrahydrosäure in der Wärme entsteht ein Gemisch beider geometrisch isomeren Säuren.

Die Anhydride der Hydrophthalsäuren.

Von den elf Hydrophthalsäuren sind zehn in die Anhydride übergeführt worden. Bei der $\text{trans } A^{3,5}$ Dihydrosäure wurde nur das Anhydrid der cis -Form erhalten, wobei dahingestellt bleiben muss, ob das trans Anhydrid entweder gar nicht existirt oder sehr leicht in das cis Anhydrid übergeht. Die Anhydride sind alle sehr schön krystallisirende Körper, welche beim Kochen mit Wasser mehr oder weniger leicht die betreffende Säure regeneriren. Die Darstellung derselben erfolgt entweder mit Chloracetyl oder mit Essigsäureanhydrid, wobei zu beachten ist, dass einige Säuren die Behandlung mit Chloracetyl nicht

vertragen, z. B. die $\Delta^{3,5}$ Dihydrosäure. Es ist ferner zu bemerken, dass diejenigen Säuren, welche schwer ein Anhydrid liefern, z. B. $\Delta^{2,6}$, zuerst unverändert vom Chloracetyl gelöst und nur durch längeres Kochen vollständig in das Anhydrid verwandelt werden. Kochen mit Essigsäureanhydrid ist in vielen Fällen ein vortreffliches Mittel, um die trans- in die cis-Form überzuführen, bei der $\Delta^{2,4}$ Säure wird dadurch auch die Wanderung der doppelten Bindung aus der Δ^2 in die Δ^1 Stellung bewirkt.

In Bezug auf Regelmässigkeiten im Schmelzpunkt ist zu bemerken, dass die cis Anhydride in allen Fällen niedriger schmelzen als die trans:

	trans	cis
Hexahydrosäure	140°	32°
Δ^1 Tetrahydrosäure	140°	58°

Ferner, dass die cis Anhydride von allen 10 Anhydriden den niedrigsten Schmelzpunkt besitzen. Im Uebrigen ist keine einfache Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Constitution zu constatiren, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Schmelzpunkt	
	der Säure	des Anhydrides
trans hexahydro	221	140
trans Δ^1 tetrahydro	218	140
trans $\Delta^{3,5}$ dihydro	210	—
$\Delta^{1,4}$ dihydro	153	134—135
$\Delta^{2,4}$ dihydro	179—180	103
cis $\Delta^{3,5}$ dihydro	173—175	99—100
$\Delta^{2,6}$ dihydro	215	81—82
Δ^2 tetrahydro	215	78—79
Δ^1 tetrahydro	120	74
cis Δ^1 tetrahydro	174	58—59
cis hexahydro	192	32

Die Schmelzpunkte der Säuren können übrigens, wie schon früher angegeben, nicht mit Genauigkeit bestimmt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit der Hydrophthalsäuren.

Die neueren Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit organischer Säuren haben gezeigt, dass die Bestimmung derselben vorläufig wenigstens nur in beschränktem Maasse zur Feststellung der Constitution einer Substanz benutzt werden kann, da bei den feineren Isomerien ein einfacher Zusammenhang in vielen Fällen nicht zu erkennen ist. So hat z. B. die Messung der Hydronaphtoësäuren*) ergeben, dass die Leitfähigkeit der labilen Säuren, bei welchen die doppelte Bindung weiter von dem Carboxyl entfernt ist als bei den stabilen, grösser ist als bei letzteren, was mit den Beobachtungen Ostwald's über die Leitfähigkeit ungesättigter Säuren nicht im Einklang steht. Dasselbe hat sich nun auch bei den Hydrophthalsäuren gezeigt, mit Ausnahme der Δ^1 Tetrahydrophthalsäure, welche ein auffallend hohes K besitzt, wie man aus den Resultaten der Messungen von 8 Hydrophthalsäuren ersieht, die ich der Güte des Herrn Professor Ostwald verdanke.

Hexahydrosäure trans	K =	0,0062
cis		0,0044
Tetrahydrosäure Δ^2		0,0074
trans Δ^4		0,0118
Δ^1		0,059
Dihydrosäure $\Delta^{2,4}$		0,0155
$\Delta^{2,6}$		0,0172
trans $\Delta^{3,5}$		0,0246.

Die Constante der Hexahydrosäuren ist ungefähr so gross wie die der Bernsteinsäure, und sehr viel schwächer als die der analog constituirten σ -Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren. Bei den Hexahydrophthalsäuren ist die maleinoide Säure schwächer als die fumaroide, wie bei der Dimethylbernsteinsäure, während bei der Diäthylbernsteinsäure das Umgekehrte der Fall ist**). Von den Tetrahydrosäuren ist die Δ^1 Säure sehr viel stärker als die beiden andern, in Uebereinstimmung damit, dass die Citra-

*) Diese Annalen **266**, 175.

) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **8, 467.

consäure sehr viel stärker ist als die Itaconsäure. Die $\mathcal{A}^2$ Säure ist aber schwächer als die trans $\mathcal{A}^4$ Säure.

Bei den Dihydrosäuren sollte $\mathcal{A}^{2,6}$ am stärksten sein, sie wird aber von $\mathcal{A}^{3,5}$ übertroffen. Im Allgemeinen ist es auffallend, dass die Hydrophthalsäuren sehr viel schlechter leiten als die ähnlich zusammengesetzten Derivate der Bernsteinsäure mit offener Kette. Ferner ist bemerkenswerth, dass, mit Ausnahme der $\mathcal{A}^1$ Tetrahydrosäure, die leichter löslichen Säuren schlechter leiten als die schwerlöslichen. Es wäre indessen verfrüht, aus diesen Resultaten irgend welche Schlüsse ziehen zu wollen, nachdem Walden l. c. gezeigt hat, dass bei den Derivaten der Bernsteinsäure und verwandter Säuren mit offener Kette keine einfache Beziehung zwischen der Grösse der Leitfähigkeit und der chemischen Constitution stattfindet, und dass auch der Schmelzpunkt und die Löslichkeit nicht in demselben Sinne wie die erstere variirt.

Die Beziehungen der Hydrophthalsäuren zu den Abkömmlingen der Bernsteinsäure mit offener Kette.

Die Eigenschaften der Hydrophthalsäuren werden in hervorragendem Grade durch die Bindungsverhältnisse der den Carboxylen zunächst stehenden Kohlenstoffatome bedingt. Sie gleichen daher auch in vielen Stücken den Abkömmlingen der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure, wie schon in der ersten Abhandlung*) gezeigt worden ist.

Von den Abkömmlingen der Dimethylbernsteinsäure sind nach den dort aufgestellten Principien 5 mit den Hydrophthalsäuren vergleichbar, nämlich die fumaroide und die maleinoide Dimethylbernsteinsäure, die Dimethylmaleinsäure (Pyrocinchonsäure), die Methylmethylenbernsteinsäure und die Dimethylenbernsteinsäure. Die Methylmethylenbernsteinsäure ist noch nicht dargestellt worden, da die Methylitaconsäure von Fittig und Fränkel eine Aethylidenbernsteinsäure ist, indessen wird man wohl nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass ihr ähnliche

*) Diese Annalen **258**, 162, 165, 150.

Eigenschaften wie der Methylenbernsteinsäure — der Itaconsäure — zukommen. Ebenso ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die ebenfalls noch nicht bekannte Dimethylenbernsteinsäure die Eigenschaft der Itaconsäure — spontane **Verharzung des Aethers** und leichte Löslichkeit des Anhydrides in Wasser — in verstärktem Maasse besitzen wird, da sie die der Itaconsäure eigenthümliche Gruppe zweimal enthält.

Die Dihydrophtalsäuren ordnen sich nach diesem Gesichtspunkte in folgende 5 Klassen ein.

I. Klasse: *Fumaroide Dimethylbernsteinsäure.*

trans-hexahydro.

trans Δ^4 tetrahydro.

trans $\Delta^{3,5}$ dihydro.

II. Klasse: *Maleinoide Dimethylbernsteinsäure.*

cis-hexahydro.

cis Δ^4 tetrahydro.

cis $\Delta^{3,5}$ dihydro.

III. Klasse: *Methylmethylenbernsteinsäure.*

IV. Klasse: Dimethylenbernsteinsäure.

V. Klasse: Dimethylmaleinsäure.

I. Klasse der fumaroiden Dimethylbernsteinsäure.

Die Säuren dieser Klasse sehen sich zum Verwechseln ähnlich, sie krystallisiren aus Wasser in grossen, sehr schwer löslichen Blättchen. Die Säuren und Anhydride haben nahezu denselben Schmelzpunkt. Die Anhydride bilden sich schwer und lösen sich andererseits leicht in Wasser und kohlensauren Alkalien. Die Anhydride der fumaroiden Form gehen beim Erhitzen in die maleinoide über.

	Schmelzpunkt.		Löslichkeit der Säure in Wasser
	d. Säure	d. Anhydrides	
fum. Dimethylbernsteinsäure	192	38	schwer
fum. Hexahydrophthalsäure	221	140	434 bei 20°
fum. Δ^4 Tetrahydrophthalsäure	218	140	690 bei 6°
fum. $\Delta^{3,5}$ Dihydrophthalsäure	210	fehlt	610 bei 10°

II. Klasse der maleinöiden Dimethylbernsteinsäure.

Die drei Säuren sind in Wasser viel leichter löslich als die fumaroiden und krystallisiren daraus alle drei in grossen flächenreichen Prismen. Sie gehen leicht in das Anhydrid über, welches gegen Wasser beständiger ist als das fumaröide. Sie schmelzen niedriger als die fumaröiden Säuren, und ebenso haben die Anhydride einen viel niedrigeren Schmelzpunkt. Die Dimethylbernsteinsäure zeigt in letzterer Beziehung das umgekehrte Verhältniss, da bei ihr das fumaröide Anhydrid niedriger schmilzt als das maleinöide. Die maleinöide Hexahydrosäure geht beim Erhitzen mit Salzsäure in die fumaröide Form über, ein Versuch, den man bei der zugehörigen Tetra- und Dihydrosäure wegen Salzsäureaddition nicht anstellen kann.

	Schmelzpunkt.		Löslichkeit
	d. Säure	d. Anhydrides	der Säure in Wasser
mal. Dimethylbernsteinsäure	123	87	leicht
mal. Hexahydrophthalsäure	192	32	ziemlich leicht
mal. β^4 Tetrahydrosäure	174	58—59	108 bei 6°
mal. $\beta^{3,5}$ Dihydrosäure	173—175	99—100	93 bei 10°

III. Klasse der Methylmethylenbernsteinsäure.

Die Säuren dieser Gruppe lösen sich ziemlich leicht in Wasser und krystallisiren in kurzen dicken Prismen. Sie geben leicht Anhydride, welche leicht in Wasser löslich sind. Der Schmelzpunkt der Säuren ist bei der Tetrahydrosäure hoch, der Dihydro- mittel. Der Schmelzpunkt der Anhydride ist niedrig.

	Schmelzpunkt.		Löslichkeit
	d. Säure	d. Anhydrides	der Säure in Wasser
β^2 Tetrahydrosäure	215	78—79	114 bei 10°
$\beta^{2,4}$ Dihydrosäure	179—180	103	ziemlich leicht.

IV. Klasse der Dimethylenbernsteinsäure.

Die einzige dieser Gruppe angehörende Säure ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in gut ausgebildeten Prismen. Sie giebt sehr schwer ein Anhydrid, welches anderer-

seits äusserst leicht in Wasser und kohlen-sauren Alkalien löslich ist. Die Säure schmilzt hoch, das Anhydrid mittelhoch.

	Schmelzpunkt		Löslichkeit der Säure in Wasser
	der Säure	des Anhydrides	
A^{26} Dihydrosäure	215	81—82	506 bei 10°.

Während das Anhydrid beim Lösen in Wasser die unveränderte Säure zurückbildet, tritt beim Behandeln mit kohlen-sauren Alkalien unter gelbroth Färbung eine ganz tiefgreifende Veränderung ein, welche mit Harzbildung verknüpft ist. Dabei wird Sauerstoff mit solcher Energie aufgenommen, dass das in Soda sich lösende Anhydrid Lakmustinktur sofort bleicht. Das Anhydrid der A^{24} Dihydrosäure bleicht auch Lakmustinktur, löst sich aber in Soda farblos. Was dabei entsteht, ist nicht näher untersucht worden.

Diese merkwürdige Eigenschaft der Anhydride der A^{26} und A^{24} Dihydrosäuren Lakmus zu bleichen, welche bei keiner andern Hydrophthalsäure beobachtet wird, ist ohne Zweifel der Wirkung derjenigen doppelten Bindung zuzuschreiben, welche sich auch in der Itakonsäure vorfindet und bei dieser die spontane Verharzung des Aethers veranlasst. Zu bemerken ist dabei jedoch, dass diese Neigung zum Verharzen bei den Hydrophthalsäuren nur den Anhydriden zukommt, da der Aether der A^{26} Dihydrosäure vollkommen beständig ist.

V. Klasse der Dimethylmaleinsäure.

Die Säuren dieser Gruppe haben den niedrigsten Schmelzpunkt von allen Hydrophthalsäuren, während die Anhydride theils niedrig, theils hoch schmelzen. Die Löslichkeit der Säuren in Wasser ist ferner die grösste unter allen Hydrophthalsäuren.

Die Gruppeneigenschaft ist am deutlichsten in der Leichtigkeit der Anhydridbildung ausgeprägt.

1) Die Dimethylmaleinsäure selbst ist in fester Form nur als Anhydrid bekannt. Die wässrige Lösung enthält nach

P. Walden*) eine Polyanhydrodimethylmaleinsäure, welche ein schwacher Elektrolyt ist, $K = 0,0108$, und beim Titriren mit verdünntem Barytwasser nur langsam die dem normalen Hydrat entsprechende Menge Baryt aufnimmt.

2) Die Δ^1 Tetrahydrosäure geht auf dem Wasserbade in das Anhydrid über, welches vorübergehend in der geschmolzenen Säure gelöst bleibt. Die kalte Lösung enthält das normale Hydrat, welches beim Verdunsten auskrystallisirt. Die Leitfähigkeit ist dem entsprechend gross, $K = 0,059$.

3) Die $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure geht auf dem Wasserbade theilweise in das Anhydrid über. Die kalte Lösung enthält das normale Hydrat, welches beim Verdunsten auskrystallisirt, sie verhält sich dementsprechend beim Titriren wie eine Lösung des normalen Hydrates. Die verdünnte Lösung scheidet beim Concentriren in der Wärme das Anhydrid ab.

	Schmelzpunkt		Löslichkeit der Säure
	der Säure	des Anhydrides	in Wasser.
Dimethylmaleinsäure	—	96	unbestimmbar
Δ^1 Tetrahydrosäure	120	74	sehr leicht
$\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure	153	134—135	59,7 bei 6°.

Es geht also aus dieser Zusammenstellung hervor, dass die Neigung der Hydrophthalsäuren dieser Gruppe zur Anhydridbildung zwar sehr gross ist, aber doch kleiner als bei der Dimethylmaleinsäure.

Beweglichkeit der Carboxyle in den Hexa-, Tetra- und Dihydrophthalsäuren.

Schon eine oberflächliche Betrachtung der Eigenschaften der Hexa-, Tetra- und Dihydrophthalsäuren lehrt, dass die ersteren die beständigsten, die letzteren die unbeständigsten sind, während die Tetrahydrosäuren in Bezug auf Festigkeit in der Mitte stehen. Dieses Verhältniss hat nichts Auffallendes, da die doppelte Bindung überhaupt einen labilen Charakter hat, der durch die gleichzeitige Anwesenheit zweier derartiger Bindungen

*) Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 498.

naturgemäss erhöht wird. Dagegen ist bemerkenswerth, dass die Festigkeit der mit dem Kohlenstoffring verbundenen Gruppen auch bei solchen Reactionen in dem angegebenen Verhältniss steht, wo die doppelten Bindungen intact bleiben, z. B. bei der Wanderung der Carboxyle aus der trans- in die cis-Form. Das Anhydrid der trans-Hexahydrosäure muss Stunden lang*) über 200° erhitzt werden, um eine vollständige Umlagerung in das Anhydrid der cis-Säure zu bewerkstelligen, während die trans A^4 Tetrahydrosäure durch $\frac{1}{4}$ stündiges, und die trans $A^{3,5}$ Dihydrosäure durch sechs Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid in das entsprechende cis-Anhydrid verwandelt wird.

Die trans-Säuren sind gegen Säuren und Alkalien beständiger als die cis-Säuren.

Während die Anhydride der cis-Säuren beständiger sind als die der trans-Säuren, ist das Verhalten der freien Säuren gegenüber Salzsäure und Alkalien ein umgekehrtes.

mal. Dimethylbernsteinsäure giebt mit Salzsäure die fumaröide Form.

mal. Hexahydrophthalsäure giebt mit Salzsäure die fumaröide Form.

mal. A^4 Tetrahydrosäure giebt beim Kochen mit Natronlauge die fumaröide Form neben A^2 Tetrahydrosäure.

mal. $A^{3,5}$ Dihydrosäure wird durch Alkalien leichter in die $A^{2,6}$ Säure umgelagert als die fumaröide Form.

Theorie der Reduction mit Natriumamalgam.

Von den Dihydrosäuren der Terephthal- und der Phthalsäuregruppe werden diejenigen, welche die beiden doppelten Bindungen in benachbarter Stellung und wenigstens mit einem Carboxyl direct verbunden enthalten, von Natriumamalgam in der Kälte reducirt mit alleiniger Ausnahme der $A^{2,6}$ Dihydrophthal-

*) Ein ähnliches Verhalten beobachtete Bischoff, Ber. **22**, 390, bei der Dimethylbernsteinsäure.

säure. Zur besseren Uebersicht sind die Formeln dieser Säuren hier zusammengestellt.

Reducirbare Säuren.

Nicht reducirbare Säure.

Der auffallende Umstand, dass bei der nicht reducirbaren $\Delta^{2,6}$ Dihydrophtalsäure die doppelten Bindungen nicht nur benachbart, sondern sogar mit zwei Carboxylgruppen direct verbunden sind, lässt sich durch folgende Theorie der Reduction erklären, welche übrigens der Natur der Sache nach sehr hypothetischer Art ist.

Eine Reduction findet nur dann statt, wenn Wasserstoffionen in das Innere des Moleküls dringen. Die Anzahl der eintretenden Ionen ist bedingt durch die Anzahl der negativen Gruppen, welche die Reduction überhaupt ermöglichen — in dem vorliegenden Fall die Carboxyle in Verbindung mit den negativen doppelten Bindungen —. Die Carboxyle wirken dirigirend auf die Ionen ein, indem sie dieselben dem α -Kohlenstoff zuführen. Ist an einem α -Kohlenstoff schon ein Wasserstoffatom vorhanden, so geht die zweite Ione an ein β -Kohlenstoffatom. Erhöhung der Temperatur bewirkt den Eintritt einer grösseren Zahl von Ionen.

Das Hypothetische in dieser Theorie, welche im Uebrigen nur eine Zusammenfassung der Thatsachen ist, liegt in der Annahme, dass die Anzahl der zur Reduction fähigen Ionen eine beschränkte ist, wodurch aber alle Erscheinungen in befriedigender Weise erklärt werden. Alle vier aufgeführten

Säuren lassen gleichzeitig zwei Ionen zu. Bei der $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephthalsäure werden dieselben an die α -Kohlenstoffatome dirigirt und reduciren daher zu der Δ^2 Tetrahydroterephthalsäure.

Bei der $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephthalsäure treten zwei Ionen ein, da aber das eine α -Kohlenstoffatom schon ein Wasserstoffatom enthält, geht die zweite Ione an das β -Kohlenstoffatom und liefert ebenfalls Δ^2 Tetrahydroterephthalsäure.

Bei der $\Delta^{2,4}$ Dihydrophthalsäure ist das Nämliche der Fall, indem die zweite Ione unter Bildung von Δ^4 Tetrahydrophthalsäure an das β -Kohlenstoffatom tritt.

Bei der $\Delta^{2,6}$ Dihydrophthalsäure treten auch zwei Ionen ein. Dieselben werden von den Carboxylgruppen zu den α -Kohlenstoffatomen dirigirt, wodurch ein Gebilde mit zwei freien nicht benachbarten Kohlenstoffvalenzen entsteht:

Die durch einen Pfeil angedeuteten freien Valenzen können sich nicht mit einander verbinden, da Parabinungen nie auf solche Weise entstehen, folglich müssen zur Wiederherstellung eines beständigen Systemes die beiden Ionen sich unter Wasserstoffbildung (H_2) wieder abspalten. Das heisst mit anderen Worten: die Säure ist nicht reducirbar.

*) Die addirten Ionen sind mit einem * bezeichnet. Ion ist als gleichbedeutend mit Wasserstoffatom im statu nascendi angenommen.

Alle diese Verhältnisse sind übrigens nur durchschnittlicher Natur, daher wird auch die A^{26} in der Kälte sehr langsam, in der Wärme schneller reducirt, wobei alle möglichen Tetrahydrosäuren entstehen. Es scheint auch, dass die isolirt in der Parastellung auftretenden Valenzen durch die sie trennenden Methylengruppen hindurch wandern können, bis sie sich in der Orthostellung treffen und eine doppelte Bindung erzeugen. So erklärt sich vielleicht die Bildung der A^4 Tetrahydrophthalsäure beim Erwärmen der A^{26} Dihydrosäure mit Natriumamalgam bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure:

Wenn man von diesen Principien ausgehend die Reduction der Phthalsäure und der Terephthalsäure betrachtet, so hat die Fixirung zweier Wasserstoffatome an den α -Kohlenstoffatomen gar nichts Auffallendes und kann mit allen möglichen Formeln des Benzols in Einklang gebracht werden, vorausgesetzt, dass man, wie es den Thatsachen entspricht, annimmt: Die sprengbaren Valenzen des Benzols sind stets im Stande doppelte Bindungen zu erzeugen, wenn sie an benachbarten Kohlenstoffatomen im freien oder disponiblen Zustand vorkommen. Ebenso wird dadurch klar, dass die Isophthalsäure viel schwieriger reducirt sein muss, weil nach Fixirung zweier Wasserstoffatome an den α -Kohlenstoffatomen zwei freie Kohlenstoffvalenzen restiren, welche sich nicht miteinander verbinden können:

was zur Folge hat, dass die Wasserstoffatome wieder abgestossen werden.

Zu beachten ist ferner noch, dass die Benzolcarbonsäuren in saurer Lösung leichter reducirt werden, als in alkalischer. Im Sinne der eben aufgestellten Theorie ist dies vielleicht so zu erklären, dass der Umstand, welcher den Eintritt der Wasserstoffionen in das Molekül ermöglicht — nämlich die negative Natur der Carboxyle — durch die Salzbildung verringert oder ganz aufgehoben wird. Dadurch wäre die Lehre von der Reduction mit der Theorie der Lösungen von Elektrolyten in einen Zusammenhang gebracht, der vielleicht für die physikalischen Chemiker von Interesse ist.

Ein physikalisches Interesse hat ferner noch die Erscheinung, dass eisenhaltiges Natriumamalgam in alkalischer Lösung zwar viel Wasserstoff entwickelt, die Phtalsäure aber nicht reducirt. Berührt man Natriumamalgam, welches sich in einer alkalischen Phtalsäurelösung befindet, mit Eisen oder Gaskohle, so tritt dieselbe Erscheinung ein; kurz alles weist darauf hin, dass die Reduction mit Wasserstoff im statu nascendi ein Vorgang ist, bei dem die Elektrizität eine hervorragende Rolle spielt.

Vorgänge bei der Oxydation der reducirten Benzolcarbonsäuren.

Die Oxydation der Hydrophthal- und Hydroterephtalsäuren kann entweder eine Sprengung des Ringes zur Folge haben, oder nicht.

I. Oxydation mit Sprengung des Ringes.

Behandelt man die Dihydro- und die Tetrahydrosäuren mit Permanganat in Sodalösung, so wird der Ring gesprengt. Nur kleine Mengen entgehen bei der $A^{2.5}$ Dihydroterephtalsäure, sowie bei mehreren Hydrophthal-säuren unter Rückbildung von Terephtalsäure resp. Phtalsäure der Zerstörung.

In einigen Fällen verläuft die Reaction in einfacher Weise, so dass man aus der Natur des Oxydationsproductes einen Schluss auf die Constitution der Hydrosäure ziehen kann, so z. B. bei der A^1 Tetrahydrophthal-säure, welche Adipinsäure

liefert. In weitaus den meisten Fällen werden indessen entweder complicirtere Substanzen erzeugt, oder es tritt vollständige Verbrennung zu Kohlensäure und Oxalsäure ein. Letzteres ist z. B. bei der Δ^{26} Dihydrophthalsäure der Fall, welche ihrer Constitution nach Bernsteinsäure liefern sollte:

Dieser Umstand, welcher die Feststellung der Constitution der Hydrophthalsäuren ausserordentlich erschwert hat, blieb lange räthselhaft, bis das Studium der Einwirkung gelinderer Oxydationsmittel die Erklärung ermöglichte. Wenn man bedenkt, dass die beiden isomeren Hydromukonsäuren

die erstere Bernsteinsäure, die letztere Malonsäure liefern, so müsste auch die Δ^{26} Dihydrophthalsäure Bernsteinsäure geben, wenn sich letztere genau wie eine aliphatische Säure verhielte. Dies ist nun aber nicht der Fall. Die Ringnatur bewirkt, dass die Wasserstoffatome der sonst so beständigen Gruppe CH_2-CH_2 sehr labil sind, und von schwächeren Oxydationsmitteln wie z. B. Braunstein und verdünnte Schwefelsäure schon in der Kälte angegriffen werden, ohne dass die doppelten Bindungen eine Oxydation erleiden. Es kann daher auch nicht auffallen, wenn diese Kohlenstoffatome von Permanganat gleichzeitig mit den doppelten Bindungen angegriffen und bis zur Bildung von Oxalsäure oxydirt werden.

II. Oxydation mit Erhaltung des Ringes.

Diese Reaction kann entweder so erfolgen, dass eine doppelte Bindung zwei Hydroxyle unter Bildung einer Oxsäure aufnimmt, oder unter Wasserstoffabspaltung und Regenerirung des Benzolkernes.

Von den Fällen der ersten Klasse ist nur einer gründlicher untersucht, nämlich die Oxydation der Δ^1 Tetrahydrophthalsäure, welche durch Einwirkung von Brom und Alkalien in die Dioxyhexahydrophthalsäure — die Tartrophthalsäure — verwandelt wird, eine Reaction, welche durchaus der Bildung von Weinsäure aus Maleinsäure entspricht.

Fälle der zweiten Klasse sind schon lange bekannt. Hierhin gehört z. B. die Oxydation der Hydrobenzolcarbonsäuren mit concentrirter Schwefelsäure, welche mir den Abbau der Mellithsäure bis zur Benzoësäure ermöglichte. Ferner kann hierzu auch die Ueberführung der Chinasäure in Benzolderivate gerechnet werden, sowie die des Succinylobernsteinsäureäthers in den Dioxyterephthalsäureäther.

Oxydationsmittel, welche in dieser Weise wirken, sind: concentrirte Schwefelsäure, verdünnte Schwefelsäure und gefällter Braunstein, sowie eine alkalische Ferricyankaliumlösung und Addition von Brom nebst Abspaltung von Bromwasserstoff u. s. w.

Diese Rückbildung von Benzolderivaten aus Hydrokörpern hat natürlich bei dem Studium der im Organismus vorkommenden oder synthetisch gewonnenen Substanzen ein grösseres Interesse, als bei den künstlich dargestellten Reductionsproducten der Benzolcarbonsäuren, indessen kommt auch hier, und zwar bei den Dihydrophthalsäuren, ein Fall vor, der die Aufmerksamkeit vom rein theoretischen Gesichtspunkt in hohem Grade verdient, nämlich der Umstand, dass die $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure bei der Oxydation Phtalsäure, die $\Delta^{2,6}$ Säure dagegen Benzoësäure liefert. Wegen der Wichtigkeit dieser Reaction für die Theorie des Benzols soll dieselbe im folgenden Abschnitt ausführlich besprochen werden.

Zur Theorie des Benzols.

Die Aufgabe, welche ich mir bei Beginn dieser Untersuchungen gestellt habe, war, auf experimentellem Gebiet die Constitution des Benzols zu ermitteln, und nicht, die Richtigkeit

irgend einer Hypothese durch das Experiment nachzuweisen. Dem zu Folge habe ich meine Ansichten mehrfach gewechselt, je nachdem mir die Summe der gemachten Erfahrungen mehr für die eine oder die andere Ansicht zu sprechen schien. Wenn ich daher jetzt eine Hypothese in den Vordergrund stelle, welche ich früher bekämpft habe, so bitte ich den Leser sich nicht darüber zu wundern, und es mir auch nicht als eine Inconsequenz anzurechnen, wenn ich etwa später wieder zu einer andern Theorie übergehe.

Die Hypothese, die ich meine, ist die von Claus. Sie besteht in der Annahme, dass die Kohlenstoffatome des Benzols mit den zwei benachbarten Atomen im Verhältniss der gewöhnlichen einfachen Bindung stehen, und ausserdem ausschliesslich mit dem in Parastellung befindlichen Atom durch ein eigenthümliches Band verknüpft sind. An dieser Hypothese fand ich hauptsächlich auszusetzen, dass derartige Parabindungen bei den Reductionsproducten der Benzolcarbonsäuren nicht aufzufinden sind, ich stellte deshalb die centrische Formel auf, welche ausdrückt, dass die diagonalen Valenzen von Claus nicht mit einander verbunden, sondern frei nach innen gerichtet sind. Dabei bemerkte ich indessen schon*), dass diese Formel mit der Claus'schen identisch wird, wenn man bei letzterer annimmt, dass die Sprengung einer einzigen Parabindung zur Folge hat, dass die beiden andern in doppelte übergehen.

Ich werde nun auf Grund neuer Thatsachen den Beweis zu führen suchen, dass die Formel von Claus mit der Einschränkung, dass Parabindungen nur so lange existiren, als der Benzolkern intact bleibt, diesen Thatsachen am besten entspricht.

Vorausgeschickt wird der Nachweis, dass der Verlauf der Reduction einer Benzolcarbonsäure nicht geeignet ist, daraus Schlüsse auf die Constitution des Benzols zu ziehen, und den Schluss bildet eine Schätzung der Grösse der Veränderungen,

*) Diese Annalen **251**, 285. Identisch ist zuviel gesagt, es hätte heissen müssen „nahezu identisch“.

welche die Phtalsäure erleidet, wenn der Ring mit drei doppelten Bindungen sich in den Benzolkern umformt.

Aus dem Verlauf der Reduction eines Benzolderivates kann man keinen Schluss auf die Constitution des Benzols ziehen.

Beim Beginne meiner Arbeit stellte ich mir die Lösung des Problemes, die Constitution des Benzols auf experimentellem Wege zu bestimmen, leichter vor, als sie wirklich ist, weil ich glaubte, man brauchte nur den Ort festzustellen, wohin der Wasserstoff wandert, um zu entscheiden, ob in dem Benzol doppelte oder Parabindungen vorhanden sind.

Die erste Enttäuschung, welche ich erfuhr, war die Beobachtung, dass die $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephthalsäure bei der Reduction die Δ^2 Tetrahydroterephthalsäure liefert.

Man hätte hieraus früher den Schluss gezogen, dass zwischen den beiden α -Kohlenstoffatomen eine sprengbare Parabindung besteht. Allein das im Verein mit Herrn Rupe unternommene Studium der Reduction der Muconsäure zeigte bald, dass auch bei Annahme zweier doppelten Bindungen dasselbe Resultat erzielt werden muss.

Ebenso glaubte ich, dass die Phtalsäure bei Annahme der Formel von Claus eine $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure geben müsse:

Da nun die Phtalsäure bei der Reduction die $\Delta^{3,5}$ Dihydrosäure liefert, welche unmöglich durch Umlagerung aus der $\Delta^{2,5}$ gebildet werden kann, schien mir die Kekulé'sche oder die centriscche Formel den Vorzug zu verdienen:

Als nun aber durch Feststellung der Constitution der $\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure, wie in dem Abschnitt über die Theorie der Reduction nachzulesen ist, erkannt wurde, dass die Wasserstoffatome bei der Einwanderung in das Molekül nach dem negativsten Punkt hin dirigirt werden, fiel dieser Einwand gegen die Claus'sche Formel fort, und es liess sich die Bildung der $\Delta^{3,5}$ Dihydrosäure auf das leichteste mit derselben vereinigen:

Hiernach kann also die Reduction der Phtalsäure nicht zur Bestimmung ihrer Constitution benutzt werden.

Dagegen kann die Rückbildung des Benzolkernes aus einem Hydroderivat Aufschluss über die Natur des Benzols geben.

In dem Abschnitt „über Oxydation“ ist angeführt worden, dass drei Dihydrosäuren bei der Behandlung mit schwachen Oxydationsmitteln Benzoësäure und Kohlensäure, eine dagegen Phtalsäure liefert. Zur besseren Uebersicht stelle ich im Folgenden die Formelbilder dieser Säuren noch einmal zusammen.

Benzoësäure und Kohlensäure geben:

Phtalsäure giebt:

Die $\Delta^{3,5}$ Dihydrosäure ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie schon mit den gelindesten Oxydationsmitteln, z. B. mit Kupfersalzen — Benzoësäure und Kohlensäure liefert. Die Abspaltung der Kohlensäure rührt bei ihr offenbar von

der Erschütterung her, welche das α -Kohlenstoffatom -- der Träger des Carboxyls -- bei der Wegnahme des Wasserstoffs erleidet.

Auch bei der $\Delta^{2,4}$ Dihydrosäure erklärt das Vorkommen eines Wasserstoffatoms am α -Kohlenstoff in derselben Weise die Bildung der Benzoësäure. Bei der $\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure ist kein Wasserstoff am α -Kohlenstoff vorhanden, dagegen wird Wasserstoff an dem in der Parastellung befindlichen abgesprengt. Hieraus geht hervor, dass es für die Abspaltung der Kohlensäure den gleichen Effect macht, wenn der Wasserstoff an dem Träger des Carboxyls, und wenn er an dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom abgespalten wird. Nach der Claus'schen Formel kann man dies folgendermassen erklären. Wenn die Wasserstoffatome vom Kohlenstoff abgelöst werden, wird letzterer in starke Schwingungen versetzt. Befindet sich dieses Kohlenstoffatom in der Parastellung zum α -Kohlenstoff, so verbindet es sich mit diesem, wenn der Ring in Benzol übergeht und theilt ihm seine Schwingungen mit, wodurch die Loslösung der Kohlensäure bedingt wird. Sehr merkwürdig ist der Umstand, dass dieselbe Erschütterung des in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatoms nicht diesen Effect hat. Oxydirt man die $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure, so wird der Wasserstoff von den Kohlenstoffatomen 2 und 6 weggenommen. Dieser Vorgang vermag aber nicht die Kohlensäureabspaltung zu bewirken. Liegt dies daran, dass das α -Kohlenstoffatom nur in dem Moment in so starke Schwingungen versetzt wird, in welchem es sich mit einem stark vibrirenden Atom verbindet, oder etwa an dem Umstand, dass die gewöhnliche Bindung, welche bei der $\Delta^{1,4}$ Dihydrosäure das α -Kohlenstoffatom mit dem erschütterten verbindet, anders die Erschütterung überträgt, als die ihrer Natur nach ganz verschiedene Parabindung? In den folgenden Formelbildern sind die verschiedenen Phasen der Reaction, so wie ich sie mir vorstelle, wiedergegeben*):

*) Der Stern steht an der Stelle des vibrirenden Kohlenstoffatoms.

Ich werde jetzt zur Discussion dieser merkwürdigen Erscheinung nach der alten Kekulé'schen Formel mit abwechselnd doppelten und einfachen Bindungen, sowie nach der Oscillationsformel desselben übergehen, welche beide zweckmässig als periphere Formeln im Gegensatz zu den centralen Formeln bezeichnet werden können. Wenn das Resultat dieser Untersuchung auch weniger günstig für die peripheren Formeln ausfallen wird, so entbehrt sie doch nicht eines gewissen Interesses.

Die alte Kekulé'sche Formel lässt zwei isomere Phtalsäuren vorhersehen, von denen diejenige, welche eine doppelte Bindung zwischen den α -Kohlenstoffatomen enthält, als die bekannte angesehen zu werden pflegt.

Vor einiger Zeit hiess es, die isomere Phtalsäure sei aufgefunden. Eine Bestätigung ist aber nicht erfolgt. Wenn man nun die Constitution der $\Delta_{2,6}$ Dihydrosäure betrachtet, so ergibt sich, dass aus ihr durch Wasserstoffentziehung die isomere Phtalsäure entstehen muss, wenn eine solche überhaupt existirt.

Da nun anstatt einer Säure von der Zusammensetzung der Phtalsäure Benzoësäure gebildet wird, während diejenige Säure, die eine doppelte Bindung zwischen den α -Kohlenstoffatomen enthält, Phtalsäure liefert:

so muss man, in Anbetracht des Umstandes, dass bei der Oxydation der $\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure an der Seite des Moleküls, wo sich die Carboxyle befinden, überhaupt gar nicht gerüttelt wird, annehmen, dass die isomere Phtalsäure unbeständig ist und spontan in Benzoësäure und Kohlensäure zerfällt. Dieser Zerfall kann nur der Wanderung der doppelten Bindung zugeschrieben werden, wobei das α -Kohlenstoffatom hinreichend stark erschüttert wird, um die Kohlensäure abzustossen. Wenn diese Ansicht richtig ist, so müsste bei analogen Derivaten der Terephtalsäure auch eine Benzoësäurebildung zu beobachten sein.

Nun giebt die $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephthalsäure

bei welcher beide α -Kohlenstoffatome mit Wasserstoff verbunden sind, in der That bei der Behandlung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Benzoësäure. Die der $\Delta^{2,6}$ Dihydrophthalsäure entsprechende $\Delta^{1,4}$ Dihydroterephthalsäure, bei welcher ebenfalls einerseits kein Wasserstoff an den α -Kohlenstoffatomen befindlich, und andererseits eine Bildung von Kekulé'schem Benzol nur durch eine Umlagerung der doppelten Bindungen möglich ist,

liefert dagegen keine Benzoësäure, sondern nur Terephtalsäure.

Da die Säure wegen ihrer sehr grossen Schwerlöslichkeit von verdünnter Schwefelsäure und Braunstein selbst in der Wärme sehr langsam angegriffen wird, wurde sie mit einem Brei von concentrirter Schwefelsäure und feuchtem, gefällttem Braunstein behandelt, nachdem constatirt war, dass dieses Gemisch mit $\text{A}^{2,6}$ Dihydrophtalsäure und mit $\text{A}^{2,5}$ Dihydroterephthalsäure ebenso wie bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure reichlich Kohlensäure entwickelt. Obgleich der Braunstein sehr schnell verschwand, war keine Kohlensäureentwicklung bemerkbar, das Product der Oxydation war Terephtalsäure.

Dieser Beweis von der Unrichtigkeit der Hypothese ist zwar kein strenger, da die Phtalsäure überhaupt mehr Neigung zur Kohlensäureabspaltung zeigt, als die Terephtalsäure, er genügt aber, um diese Annahme zu einer sehr problematischen zu machen. Ganz unwahrscheinlich wird sie endlich dadurch, dass bei den zahlreichen Wanderungen der doppelten Bindung in den Hydrosäuren eine Abspaltung von Kohlensäure entweder gar nicht, oder nur als Nebenreaction beobachtet wird.

Ebenso wenig eignet sich die Kekulé'sche Oscillationsformel zur Erklärung des besprochenen Phänomens, wie ohne weitere Ausführung einleuchten wird.

Die Claus'sche Formel ist daher die einzige, welche die Bildung von Benzoësäure bei vorsichtiger Oxydation der $\text{A}^{2,6}$ Dihydrophtalsäure erklärt.

Hiermit ist indessen die Frage nach der Constitution des Benzols noch nicht erledigt, weil die Claus'sche Formel nur dann ein bestimmtes Bild von der geometrischen Beschaffenheit des Benzolmoleküls giebt, wenn man die Hypothese macht, dass die Kohlenstoffatome desselben in einer Ebene liegen, und dass die vier Valenzen derselben den Ecken eines regulären Tetraeders auch in diesem Zustande entsprechen. Welche Consequenzen die letztere Annahme mit sich bringt, habe ich schon früher*) auseinandergesetzt. Die bisherigen Erfahrungen sind derselben

*) Diese Annalen **245**, 124.

nicht günstig, das vorliegende Material ist aber noch zu dürftig, um daraus irgend eine Vorstellung über die räumliche Configuration des Benzolmoleküls ableiten zu können. Ich betrachte daher die Lösung dieses stereochemischen Problems als diejenige Aufgabe, welche zunächst in Angriff genommen werden muss, und habe deshalb die Untersuchung der Reductionsproducte der Isophtalsäure sowie der Carbonsäuren complicirterer Benzolverbindungen begonnen. Die Herren Fachgenossen würden in Anbetracht der grossen Mühe, welche eine so ausgedehnte Experimentaluntersuchung macht, mich zu Dank verpflichten, wenn sie entweder dieses Kapitel mir noch einige Zeit überlassen, oder mir wenigstens Kunde von dem Gegenstande ihrer Arbeit zukommen lassen wollten.

Zum Schlusse möchte ich noch zeigen, wie man durch die Eigenschaften der Anhydride der Hydrophthalsäuren eine Vorstellung von der Veränderung gewinnen kann, welche vor sich geht, wenn Benzol aus Hydrobenzol gebildet wird.

Die Einführung einer doppelten Bindung in die Hexahydrophthalsäure an der nicht mit Carboxylgruppen verbundenen Seite des Moleküles ändert die physikalischen Eigenschaften der Säure und des Anhydrides wenig oder fast gar nicht. Dasselbe gilt auch für die Einführung zweier doppelter Bindungen in den Stellungen $\beta^{3,5}$, welche gewissermassen in dieser Beziehung ein Aequivalent der doppelten Bindung β^4 bilden:

	Schmelzpunkt		Löslichkeit der Säure
	der Säure	des Anhydrides	in Wasser
trans hexa	221	140	sehr schwer
trans β^4	218	140	690 bei 6°
trans $\beta^{3,5}$	210	fehlt	610 bei 10°
cis hexa	192	32	leichter löslich
cis β^4	174	58—59	108 bei 6°
cis $\beta^{3,5}$	173—175	99—100	93 bei 10°

Die Einführung der Δ^4 doppelten Bindung in die trans und die cis Hexahydrosäure ändert die Eigenschaften der Säuren und der Anhydride also nur sehr wenig. Stellt man sich vor, es wäre möglich, die Δ^4 Bindung ebenso in die $\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure einzuführen, so würde die so erhaltene Säure von der Zusammensetzung der Phtalsäure Eigenschaften besitzen müssen, welche nicht sehr von denen der $\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure abweichen dürfen. Besitzt nun die wirkliche Phtalsäure einen andern Charakter, so hat man einen Massstab für die Umänderung, welche durch das mit der Einführung der dritten doppelten Bindung verbundene „Benzolwerden“ des Ringes verknüpft ist. Die hypothetische Säure soll mit der Bezeichnung $\Delta^{2,4,6}$ versehen werden.

	Schmelzpunkt		Löslichkeit der Säure
	der Säure	des Anhydrides	in Wasser
$\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure	215	83—84	506 bei 10°
$\Delta^{2,4,6}$ Phtalsäure	210	90—100	circa 500
Phtalsäure	203	128	185 bei 14°.

(Die Eigenschaften der hypothetischen $\Delta^{2,4,6}$ Phtalsäure sind so berechnet, dass dem Einfluss des Eintrittes der Δ^4 Bindung in die $\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure nach Massgabe obiger Tabelle annähernd Rechnung getragen worden ist.)

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass der Schmelzpunkt der Phtalsäure und des Anhydrides nicht sehr beträchtlich von dem Resultate der Rechnung abweicht. Dagegen ist die Löslichkeit viel grösser als sie sein sollte. In Bezug auf die Art der Anhydridbildung und die Eigenschaften desselben findet aber ein ganz durchgreifender Unterschied statt. Die $\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure liefert beim Schmelzen kein Anhydrid, erst bei stundenlangem Erhitzen mit Chloracetyl. Das Anhydrid wird von kohlen-sauren Alkalien sofort gelöst, während das Phtalsäureanhydrid bekanntlich sich nur schwierig löst, und endlich ist der Habitus des Anhydrides ein gänzlich anderer.

Ganz in derselben Weise kann man nun die Eigenschaften einer Phtalsäure berechnen, die zwischen den beiden α -Kohlen-

stoffatomen nicht eine einfache, sondern eine doppelte Bindung enthält. Aus der obigen Tabelle ersieht man, dass der Ersatz der A^4 Bindung durch die $A^{3,5}$ Bindungen den Schmelzpunkt der Säure wenig verändert, vielleicht etwas erniedrigt, den Schmelzpunkt des Anhydrides aber erhöht und die Löslichkeit ziemlich unverändert lässt. Berechnet man hiernach die Eigenschaften einer $A^{1,3,5}$ Phtalsäure, welche durch Ersatz der A^4 Bindung mittelst der $A^{3,5}$ Bindungen aus der $A^{1,4}$ Dihydrophthalsäure entstehen würde, so ergibt sich folgendes Resultat:

	Schmelzpunkt		Löslichkeit
	der Säure	des Anhydrides	der Säure in Wasser
$A^{1,4}$ Dihydrophthalsäure	153	134—135	59,7 bei 6°
$A^{1,3,5}$ Phtalsäure	150	150	circa 60
Phtalsäure	203	128	185 bei 14°.

In den Schmelzpunkten ist daher zwischen $A^{1,3,5}$ und der wirklichen Phtalsäure ein grosser Unterschied zu constatiren, ferner ist die Löslichkeit der Phtalsäure viel geringer als man erwarten sollte.

Das Resultat dieser Berechnung ist demnach, dass die Phtalsäure andere Eigenschaften besitzt, als die sind, welche sich der Analogie nach für eine Substanz mit drei doppelten Bindungen erwarten lassen, und ferner, dass man zu verschiedenen Ergebnissen kommt, je nachdem man von einer Hydrosäure ausgeht, die eine einfache und die eine doppelte Bindung zwischen den α -Kohlenstoffatomen enthält. Folgende Tabelle zeigt diesen Unterschied:

	Schmelzpunkt		Löslichkeit der Säure
	der Säure	des Anhydrides	in Wasser
$A^{1, 3, 5}$ Phtalsäure	150	150	60
$A^{2, 4, 6}$ Phtalsäure	210	90—100	500
Phtalsäure	203	128	185 bei 14°.

Ein Blick auf diese Zahlen, welche selbstverständlich nur rohe Schätzungen sein sollen, ergibt, dass die physikalischen

Constanten der Phtalsäure in der Mitte zwischen den beiden berechneten Zahlen liegen. Viel prägnanter tritt dieses Verhältniss aber noch in der Art der Anhydridbildung hervor. Die Phtalsäure liefert viel schwerer ein Anhydrid als die Säuren mit einer doppelten Bindung zwischen den α -Kohlenstoffatomen, und trägt in dieser Beziehung ein gewissermassen starrereres Gepräge. Dagegen erscheint sie mit der $\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure verglichen viel schmiegsamer, wenn man das Verhältniss der Maleinsäure zur Fumarsäure mit diesem Worte bezeichnen darf. Die Beziehung zwischen den α -Kohlenstoffatomen entspricht daher weder einer doppelten noch einer einfachen Bindung, sondern steht — wenigstens was den Einfluss auf das Verhalten der Säure betrifft — in der Mitte zwischen beiden.

Die obigen Betrachtungen, welche in vollem Einklang mit dem chemischen Verhalten der Benzolverbindungen stehen, bestätigen die schon früher ausgesprochene Ansicht, dass der Uebergang der Hexahydrosäure in die Benzolcarbonsäure durch die Tetra- und Dihydrosäure hindurch nicht ein gleichmässig fortschreitender Process ist, sondern dass bei der Bildung der Benzolcarbonsäure aus der Dihydrosäure ein Sprung stattfindet, dessen Grösse in der angegebenen Weise ermittelt werden kann.

Dieser Sprung ist nach den früheren Auseinandersetzungen dem Umstande zuzuschreiben, dass die Kohlenstoffatome, welche in der Dihydrophtalsäure nur mit den benachbarten in Verbindung stehen, im Moment der Benzolbildung auch mit den gegenüberstehenden in Beziehung treten. Hierdurch hören die doppelten Bindungen auf zu existiren, und es ändert sich demgemäss der chemische und physikalische Charakter der Substanz völlig. Zu beachten ist indessen, dass der experimentelle Beweis einer innigen Parabeziehung nur für die Phtalsäure geliefert ist, und man daher bei dem überaus verschiedenen Charakter der Benzolverbindungen nicht berechtigt ist, die Ergebnisse der Untersuchung auf alle Klassen derselben zu übertragen.

So glaube ich z. B. mit demselben Grade von Sicherheit den Nachweis geliefert zu haben*), dass das Phloroglucin ein Abkömmling des Kekulé'schen Benzols ist und drei doppelte Bindungen enthält, da es sich Phenylhydrazin gegenüber genau wie Succinylobernsteinsäureäther verhält, welcher als Dioxydihydroterephtalsäureäther zwei doppelte Bindungen besitzen muss.

Hierdurch wäre also bewiesen, dass diesen beiden Benzol-derivaten verschiedene Benzolkerne zu Grunde liegen, wenn man nicht annehmen will, dass ein Paar doppelter Bindungen in ein System von zwei Parabindungen übergehen kann, wie es Claus für wahrscheinlich hält. Wenn der Succinylobernsteinsäureäther die Constitution

besitzt, dann ist mein Beweis allerdings hinfällig. Wie will man mit dieser Hypothese aber erklären, dass sich die Dihydrosäuren genau ebenso in Bezug auf Festigkeit der Bindungen verhalten wie die Tetrahydrosäuren, und dass Brom sich stets in der Ortho- und niemals in der Parastellung addirt? Ich habe in der langen Reihe von Beobachtungen über das Verhalten der ungesättigten Hydrosäuren nicht eine einzige Thatsache aufgefunden, welche für die Existenz von Parabindungen spräche, und glaube daher bewiesen zu haben, dass der Benzolkern in zwei Zuständen existiren kann, die als tautomer zu betrachten sind, in dem Sinne, dass jedem einzelnen Derivat eine bestimmte Constitution zukommt.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2687.

Diese Auffassung drückt die bekannten Thatsachen am besten aus, und gewinnt noch weiter an Wahrscheinlichkeit, wenn man berücksichtigt, dass die Ortho- und die Parabindung im Phenanthren und Anthracen Eigenschaften besitzen, die unter sich nahezu gleich und den sprengbaren Bindungen im Benzol sehr ähnlich sind.

Phenanthren.

Anthracen.

Benzol nach Kekulé.

Benzol nach Claus.

Experimenteller Theil.

Trans-A^{3,5} Dihydrophthalsäure.

Zur Darstellung dieser Säure verwendet man eine Lösung der Phtalsäure in essigsaurem Natron, welche während der Reduction durch Zusatz von Essigsäure stets sauer erhalten wird. Folgende Vorschrift hat sich vorzüglich bewährt: Eine Lösung von 20 g Phtalsäure und 32,8 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser wird in einem Pulverglase von 800 ccm Inhalt mit Eis abgekühlt und unter starkem Umrühren mit einem Rührwerk mit 40 g 3procentigem Natriumamalgam und gleichzeitig mit 6 ccm 50procentiger Essigsäure versetzt. Wenn das Natrium verschwunden, was nach etwa 10 Minuten der Fall ist, wird das Eintragen einer gleichen Menge Amalgam und Essigsäure so oft wiederholt, bis 400 g Amalgam verbraucht sind. Die Beendigung der Operation wird daran erkannt, dass nach pag. 189 der ersten Abhandlung über Hydrophthalsäuren Phtalsäure mit Bleiacetat nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Flüssigkeit wird dann zur Abscheidung des

Glaubersalzes zuerst nur mit 50 ccm einer 20 procentigen Schwefelsäure versetzt und stehen gelassen, bis das Glaubersalz sich abgeschieden hat, und endlich mit 150 ccm derselben Schwefelsäure angesäuert. Die Dihydrosäure scheidet sich dabei in seidenglänzenden Nadelchen ab, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, das erste Mal unter Zusatz von etwas Thierkohle, gereinigt werden. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 58 pC. der angewendeten Phtalsäure. Die so erhaltene trans- $A^{3.5}$ Dihydrophtalsäure krystallisirt in flachen, langen Prismen mit Endflächen. Sie schmilzt bei 210° und löst sich in 610 Theilen kaltem Wasser von 10° , in 15—17 Theilen kochendem Wasser. Die Löslichkeitsbestimmung wurde so ausgeführt, dass fein zerriebene Säure mit Wasser bei 10° drei Tage stehen gelassen und der Gehalt der abfiltrirten Flüssigkeit durch Titration bestimmt wurde. Mit Natriumamalgam lässt sich die Säure in der Kälte nicht weiter reduciren. Bleiacetat erzeugt in der kalten Lösung einen flockigen Niederschlag, der in Essigsäure leicht löslich ist. Man kann dieses Salz sehr schön in kurzen dicken Prismen krystallisirt erhalten, wenn man zu der wässrigen Lösung der Säure eine zur vollständigen Fällung nicht genügende Menge Bleiacetat hinzusetzt und dann zum Kochen erhitzt. Die Säure ist labil und geht durch kurzes Kochen mit Natronlauge, oder neunstündiges Kochen mit Wasser quantitativ in ganz reine $A^{2.6}$ Dihydrosäure über. Sie ist ferner vor allen anderen stellungsisomeren Säuren durch ihre leichte Oxydationsfähigkeit ausgezeichnet. Permanganat wird sofort entfärbt, ammoniakalische Silberlösung färbt sich beim Erwärmen damit sofort schwarz, ja selbst Silbernitrat wird von der Säure auf dem Wasserbade in kurzer Zeit reducirt. Ganz besonders merkwürdig ist ihr Verhalten gegen Kupferacetat. Erwärmt man die Säure mit einer wässrigen Lösung von Kupferacetat, so bildet sich ein grüner Niederschlag, der sich unter starker Kohlensäureentwicklung zersetzt. Fügt man, wenn diese nachgelassen hat, etwas Essig-

säure hinzu, so wird die Flüssigkeit nach kurzem Kochen unter Abscheidung von Kupferoxydul klar. In der Flüssigkeit findet sich nur Benzoësäure vor. Noch auffallender verläuft die Reaction, wenn zu der heissen Lösung der Säure das Reagens tropfenweise zugesetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich dann unter Kohlensäureentwicklung zuerst intensiv gelb, und scheidet dann einen weissen Niederschlag ab, der durch Zusatz von etwas Essigsäure und weiteres Erhitzen in Kupferoxydul verwandelt wird. Der weisse Niederschlag scheint benzoësaures Kupferoxydul zu sein. Ist die $\Delta^{2,6}$ Dihydrosäure zugegen, so erhält man einen weissen, sehr beständigen Niederschlag, der das Kupferoxydulsalz der $\Delta^{2,6}$ Säure ist. Bemerkenswerth ist ferner, dass die Säure auch durch Kochen mit Kupfersulfat unter Kohlensäureentwicklung in Benzoësäure übergeführt wird. Die Reaction verläuft folgendermassen:

Vielleicht könnte man diese Reaction auch benutzen, um die Kupferoxydulsalze anderer organischer Säuren darzustellen.

Die Säure nimmt, im gepulverten Zustande Bromdämpfen ausgesetzt, 4 Atome Brom auf. Das Tetrabromid konnte aber nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden. Mit Zinkstaub und Eisessig erhält man die ursprüngliche Säure wieder. Es ergibt sich hieraus, dass der von Herb aufgestellte Satz*): „Bei den Dihydrotrephtalsäuren nehmen nur diejenigen 4 Atome Brom auf, welche die beiden doppelten Bindungen nicht direct mit einander verbunden enthalten“, für die $\Delta^{3,5}$ Dihydroptalsäure keine Gültigkeit hat. Der Grund hiervon ist in dem Umstand zu suchen, dass in dieser Dihydroptalsäure das direct verbundene Paar doppelter Bindungen nicht mit einer Carboxylgruppe in Verbindung steht, da die beiden isomeren Dihydroptalsäuren $\Delta^{2,6}$ und $\Delta^{2,4}$, bei denen dieses der Fall ist, sich ebenso wie die Dihydrotrephtalsäuren verhalten und nur zwei Atome Brom aufnehmen. Diese grössere

*) Diese Annalen **258**, 2.

Verwandtschaft zu den Halogenen zeigt sich bei der $\mathcal{A}^{3.5}$ Dihydrosäure auch den Halogenwasserstoffsäuren gegenüber, welche von ihr viel leichter aufgenommen werden als von den isomeren Säuren. Es gelingt z. B. nicht, den Aether der $\mathcal{A}^{3.5}$ Dihydrosäure mit Salzsäure darzustellen, da dieselbe sich sofort hinzudaddirt, ein Umstand, der für die Chemie der Terpene von besonderem Interesse ist. Betrachtet man nämlich die Formel der $\mathcal{A}^{3.5}$ Dihydrosäure, so sieht man, dass die doppelten Bindungen auf beiden Seiten mit Kohlenwasserstoffen in Verbindung stehen. Wenn nun hierdurch die Additionsfähigkeit zu Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ermöglicht wird, ist einleuchtend, dass ein Dihydrocymol oder ein ähnlich constituirter Kohlenwasserstoff diese Eigenschaft in noch höherem Grade besitzen muss.

Bromwasserstoff in kalt gesättigter wässriger Lösung addirt sich bei 100° zur $\mathcal{A}^{3.5}$ Säure hinzu unter Bildung eines gesättigten Dihydrobromids, welches aber nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Natriumamalgam verwandelt es in die Hexahydrophthalsäure, Zinkstaub und Eisessig liefert damit keine ungesättigte Säure, woraus hervorgeht, dass die Bromatome nicht in der Orthostellung stehen. Beim Kochen dieses Hydrobromids mit alkoholischer Kalilauge gelang es nicht wie bei dem krystallisirten Dihydrobromid der $\mathcal{A}^{2.6}$ Dihydrophthalsäure das Brom ganz herauszunehmen, es wurde ein bromhaltiges, nach Hydrobenzoësäure riechendes Oel erhalten.

cis $\mathcal{A}^{3.5}$ Dihydrophthalsäure.

Wenn eine maleinoide Form der $\mathcal{A}^{3.5}$ Dihydrosäure existirt, so hätte man erwarten sollen, dass sie sich unter den Reductionsproducten der Phthalsäure finden würde, ebenso wie bei der Reduction der Terephthalsäure die beiden geometrischen Isomeren der $\mathcal{A}^{2.5}$ Dihydroterephthalsäure gleichzeitig auftreten. Dies ist aber nicht der Fall, sowohl die ursprüngliche als auch die durch Umkrystallisiren der $\mathcal{A}^{3.5}$ Säure erhaltene Mutterlauge wurde vergeblich nach der maleinoiden Form durchsucht, welche

nach dem weiter unten beschriebenen Verhalten des Bleisalzes nicht hätte übersehen können. Dagegen gelang die Ueberführung der Säure in die maleinoide Form durch die Darstellung des Anhydrides durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Chloracetyl ist zu diesem Zweck nicht zu gebrauchen, da es, vermuthlich wegen der Bildung von Salzsäure, verharzend wirkt. Erwärmt man mit Essigsäureanhydrid nicht länger als bis zur Lösung der Säure, so wird beim Verdunsten des Lösungsmittels über Natronkalk grösstentheils die ursprüngliche Säure zurückerhalten. Kocht man aber sieben Minuten, so ist die Umwandlung in das Anhydrid der isomeren Säure eine vollständige. Hieraus geht hervor, dass die fumaroide Säure wahrscheinlich nicht im Stande ist ein Anhydrid zu bilden, und dass die Umlagerung der Carboxylgruppen daher gleichzeitig mit der Anhydridbildung erfolgt.

Zur Darstellung der maleinoiden Form der $\mathcal{A}^{3.5}$ Dihydrosäure kocht man das Reductionsproduct der Phtalsäure sieben Minuten mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid, fügt dann nach dem Abkühlen etwas mehr als das gleiche Volum Wasser hinzu und bewirkt die Zersetzung des Essigsäureanhydrides durch gelindes Erwärmen und Umschütteln. Die etwa mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Flüssigkeit wird darauf mit Bleizucker gefällt, wobei sich das Bleisalz der maleinoiden Säure fast vollständig ausscheidet, da dieses in Essigsäure fast unlöslich ist, während das Bleisalz etwa noch vorhandener fumaröider Säure sowie das der in geringer Menge gebildeten Nebenproducte gelöst bleibt. Der filtrirte und ausgewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether extrahirt.

Nach dem Verdunsten hinterbleibt eine Krystallmasse, welche möglichst schnell in heissem Wasser gelöst wird, um eine Veränderung der Säure zu vermeiden. Beim Abkühlen krystallisirt dann die Säure in grossen, farblosen, sehr flächenreichen Prismen aus.

Die cis $\mathcal{A}^{3.5}$ Dihydrosäure ist in Wasser sehr viel leichter

löslich als die trans-Form. Sie braucht 93 Th. von 10° zur Lösung, während letztere 610 Th. erfordert. Der Schmelzpunkt liegt bei 173—175°, der der fumaroiden bei 210°. Die Säure liefert sehr leicht ein Anhydrid beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid. Nach dem Verdunsten des letzteren über Natronkalk im Vacuum hinterbleibt eine Krystallmasse, welche zur Befreiung von schmierigen Nebenproducten in Chloroform gelöst wurde. Auf Zusatz von Aether fallen die Verunreinigungen heraus, und man erhält beim Verdunsten das Anhydrid in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100°. Beim Kochen mit Wasser schmilzt dasselbe, löst sich langsam auf und liefert die unveränderte maleinoide Säure. Das chemische Verhalten stimmt ganz mit dem der fumaroiden Säure überein, indem sie durch einmaliges Aufkochen mit Natronlauge oder neunständiges Kochen mit Wasser in die $A^{2,6}$ Säure übergeführt wird. Jedoch ist zu bemerken, dass sie ein wenig labiler als die fumaroide Säure ist, da sie diese Umlagerung schon beim Stehen in der Kälte mit 15procentiger Natronlauge nach zwei Tagen erleidet, während die fumaroide Säure unter diesen Umständen nicht verändert wird. Gegen Silber und Kupfersalze verhält sie sich ebenso wie die fumaroide Säure, wobei indessen zu beachten ist, dass das dunkelgrüne und in Essigsäure schwerer lösliche Kupferoxydsalz der ersteren sich bei Anwendung von wenig Essigsäure langsamer zersetzt als das der letzteren Säure.

A^{2,6} Dihydrophthalsäure.

Der Beschreibung dieser Säure in der ersten Abhandlung*) ist noch Folgendes nachzutragen. Zur Darstellung derselben eignet sich die Vorschrift von Astié am besten, nur ist dabei zu bemerken, dass das Natriumamalgam möglichst rein sein muss, da sich dasselbe sonst unter starker Wasserstoffentwicklung zersetzt und die Phtalsäure nur unvollkommen reducirt. Zur Bereitung des Amalgames wurde das Quecksilber jedesmal nach

*) Diese Annalen **258**, 187.

der vortrefflichen Methode von Lothar Meyer*) gereinigt und das in einem hessischen Tiegel dargestellte Amalgam auf Thonteller ausgegossen. Der richtige Gang der Reduction kann daran erkannt werden, dass das Amalgam ohne erhebliche Wasserstoffentwicklung langsam zerfällt. Auf 60 g Phtalsäureanhydrid werden nur 1200 g von dem reinen Amalgam verbraucht, während Astié 1500 g vorschreibt. Die Löslichkeit der Säure ist je nach der Temperatur sehr verschieden. Bei 25° braucht sie 322 Th., bei 10° dagegen 506 Th. Astié giebt ohne Temperaturangabe 208 Th. kaltes Wasser an.

Ogleich die Säure gegen wässrige Natronlauge so stabil ist, dass sie damit ohne Veränderung eingekocht werden kann, erleidet sie dennoch bei längerem Erwärmen mit sehr concentrirtem wässrigen oder alkoholischen Kali eine Umlagerung in die Δ^4 Säure, welche aber nie vollständig ist.

In der Kälte wird die Säure von Natriumamalgam nur äusserst langsam weiter reducirt, in der Wärme liefert sie, wie schon in der ersten Abhandlung pag. 210 angegeben, Δ^2 und Δ^4 Tetrahydrosäure. Behandelt man sie nach der Methode von Ossian Aschan**) auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom mit Natriumamalgam, so wird sie langsam reducirt unter Bildung von Δ^2 und von cis und trans Δ^4 Tetrahydrosäure. Aus 5 g wurden 2,3 g eines Gemisches von Δ^2 und trans Δ^4 Säure erhalten, die Mutterlauge lieferte 0,5 g der cis Δ^4 Säure, dazu musste aber 21 Stunden unter Verbrauch von 800 g Amalgam erwärmt werden. Das Ende der Operation wurde daran erkannt, dass das Silbersalz sich beim Erwärmen kaum noch bräunte.

Die Oxydation der Säure mit Permanganat lieferte stets nur Oxalsäure und Phtalsäure. Der auffallende Umstand, dass hierbei nicht Bernsteinsäure entsteht, fand seine Erklärung durch das Verhalten dieser Säure gegen andere Oxydations-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 437.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24, 1864.

mittel. Kocht man die Säure nämlich mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung, so wird eine reichliche Menge Benzoëssäure gebildet. Lässt man die fein vertheilte und in verdünnter Schwefelsäure suspendirte Säure in der Kälte mit frisch gefälltem Braunstein stehen, so findet unter allmäliger Kohlensäureentwicklung ebenfalls die Bildung von Benzoëssäure statt. Die Oxydation hat sich also in diesen Fällen zuerst auf die Wasserstoffatome der beiden Methylengruppen erstreckt, wonach es nicht mehr auffallend ist, dass bei der Oxydation mit Permanganat diese Methylengruppen gleichzeitig mit den doppelten Bindungen angegriffen werden.

Anhydrid der A^{2,6} Dihydrophthalsäure.

Die Säure liefert beim Kochen mit Acetylchlorid ein schönes Anhydrid. Wenn diese Thatsache in der ersten Abhandlung*) nicht erkannt wurde, so lag dies daran, dass ich das Acetylchlorid damals in der Wärme verjagte, wodurch eine Verharzung herbeigeführt wird. Zur Darstellung des Anhydrides kocht man die fein vertheilte Säure mit der sechsfachen Menge Acetylchlorid bis Alles gelöst ist und dann noch weitere zwei Stunden, weil die Säure sich anfangs ohne Veränderung löst und erst allmähig in das Anhydrid übergeht. Die Lösung wird dann in flachen Schalen im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure verdunstet. Das Anhydrid krystallisirt dabei in grossen rhombischen Tafeln oder Prismen, die in Aether schwer, in Chloroform leicht löslich sind. Zur Reinigung filtrirt man die Chloroformlösung und lässt sie über Paraffin und Schwefelsäure verdunsten. Die Krystalle, welche denselben Habitus besitzen, wie oben beschrieben, schmelzen bei 83—84° und lösen sich sehr leicht in heissem Wasser unter Rückbildung der reinen A^{2,6} Säure. Von kohlensaurem Natron wird das Anhydrid sehr leicht mit orangerother Farbe gelöst. Bringt

*) Diese Annalen **258**, 196.

man Lakmuspapier dazu, so wird es gebleicht, die blaue Farbe kehrt aber nach Kurzem wieder. Diese Erscheinung, welche auf einer Reduction des Lakmusfarbstoffes beruht, lässt sich am besten beobachten, wenn man eine stark mit Wasser verdünnte Lakmustinktur mit einigen Tropfen Sodalösung versetzt und einige Körnchen des Anhydrides einträgt. Die blaue Farbe verschwindet beim Umschütteln, kehrt aber wieder, wenn Alles gelöst ist. Da dieses eigenthümliche Verhalten der Säure weder im freien Zustande noch auch in alkalischer Lösung zukommt, rührt es von der Einwirkung des Anhydridringes her. Beim Ansäuern der Lösung des Anhydrides in Soda scheidet sich viel Harz ab. Ebenso verharzt das Anhydrid sehr leicht schon beim Erhitzen auf dem Wasserbad, indem zugleich Phtalsäureanhydrid sublimirt. Bei 150° und in einer Kohlensäureatmosphäre findet derselbe Vorgang statt.

Beim Erhitzen des Anhydrides auf dem Wasserbade verharzt es grossentheils unter gleichzeitiger Bildung von Phtalsäureanhydrid. Bei 150° sublimirt Phtalsäureanhydrid, während ein beträchtlicher Theil in eine gelbe harzige Masse verwandelt wird. Eine Umlagerung der doppelten Bindungen konnte hierbei trotz vieler Bemühungen nicht constatirt werden. Die eben beschriebene Rückbildung der Phtalsäure aus der $A^{2,6}$ Dihydrosäure erinnert sehr an das Verhalten des Aethers der $A^{2,5}$ Dihydroterephthalsäure, welcher ebenfalls schon auf dem Wasserbade durch den Sauerstoff der Luft zu Terephthalsäureäther oxydirt wird.

Dihydrobromid der $A^{2,6}$ Dihydrophthalsäure.

Die Addition von Bromwasserstoff an die Hydroterephthalsäuren, welche eine doppelte Bindung in der α, β -Stellung enthalten, erfolgt immer so, dass das Bromatom in die β -Stellung tritt. Da nun die $A^{2,6}$ Säure zwei doppelte Bindungen in der α, β -Stellung enthält, ist auch anzunehmen, dass die beiden Bromatome in dem l. c. pag. 193 beschriebenen Dihydrobromid

die β -Plätze einnehmen, wonach dasselbe als 2,6 Dibromtrans-hexahydrophthalsäure zu bezeichnen wäre.

Da die gebromte Säure mit Natriumamalgam die trans-Hexahydrosäure liefert, ist sie nämlich als ein Derivat der letzteren anzusehen. Die geometrische Stellung der Bromatome bleibt dagegen unbestimmt, da sich von der trans-Hexahydrosäure drei geometrisch isomere 2,6 Dibromsubstitutionsproducte ableiten. Die Ausbeute an krystallisiertem Dihydrobromid betrug nur 41 pC., während der Rest eine ölige Säure bildete, die wahrscheinlich aus einem Gemisch geometrisch isomerer 2,6 Dibromtranshexahydrosäuren bestand, da daraus mit Natriumamalgam ebenfalls trans-Hexahydrosäure erhalten wurde. Das Anhydrid der Säure wurde durch Erwärmen mit Chloracetyl und Verdunstenlassen des letzteren als Krystallmasse erhalten, die beim Umkrystallisiren aus heissem Chloroform schon bei 157° schmelzende Tafeln lieferte.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dieser Säure erfolgt leicht, aber in verschiedenem Sinne, je nachdem man Silber oder alkoholisches Kali anwendet. Erwärmt man das durch Füllen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat erhaltene und gut ausgewaschene Silbersalz mit Wasser 8 Minuten auf dem Wasserbade, so färbt sich die Masse chocoladebraun, während der Geruch nach Bromoform auftritt. Das Filtrat wird mit Salzsäure von Silber befreit und liefert beim Extrahiren mit Aether eine ziemlich schwer lösliche Säure, welche nach dem Behandeln mit Thierkohle in den Formen der A^{26} Säure krystallisirte, mit Kupferacetat den charakteristischen grünen Niederschlag gab und den Schmelzpunkt 215° zeigte. Es kann also nicht zweifelhaft sein, dass die Bromwasserstoffabspaltung

wieder zu der ursprünglichen Säure — der $\mathcal{A}^{2,6}$ Dihydrosäure — zurückgeführt hat. Durch alkoholisches Kali wird dagegen das Dihydrobromid in die stellungsisomere $\mathcal{A}^{2,4}$ Dihydrosäure verwandelt.

$\mathcal{A}^{2,4}$ Dihydrophthalsäure.

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man am besten folgendermassen. 20 g Dihydrobromid werden mit einer 4 Moleküle Kali enthaltenden methylalkoholischen Kalilauge von der Concentration 1 : 2 $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die Flüssigkeit wird darauf mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf behandelt, bis der Alkohol abdestillirt und die nicht unbeträchtliche Menge von nebenher entstandenen flüchtigen Säuren — wahrscheinlich Hydrobenzoësäuren — abgetrieben ist. Die noch stärker angesäuerte und von abgeschiedenem Kaliumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit Kochsalz ausgesalzen, wobei die neue Säure sich in weissen Flocken abscheidet, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 30 pC. des angewendeten Hydrobromids. Zur vollständigen Reinigung führt man die Säure am besten in das Anhydrid über. Zu diesem Zwecke übergiesst man die fein gepulverte Säure mit Essigsäureanhydrid und lässt 12 Stunden, oder so lange bis Lösung eingetreten ist, stehen. Beim Verdunsten des Essigsäureanhydrides über Natronkalk bei gewöhnlicher Temperatur und im Vacuum hinterbleibt eine etwas schmierige Krystallmasse, die auf Thonscherben gestrichen und der Wirkung einer Benzolatmosphäre ausgesetzt wird, bis sie körnig geworden. Durch Auflösen in Chloroform und Verdunstenlassen über Paraffin erhält man das Anhydrid in schönen, farblosen Würfeln, die bei 102—104° schmelzen. Das Anhydrid schmilzt beim Erwärmen mit Wasser und löst sich leicht darin auf unter Rückbildung der ursprünglichen Säure, welche beim Abkühlen in kurzen, rosettenförmig gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 179—180° auskrystallisirt. Die nicht durch Darstellung des

Anhydrides gereinigte Säure krystallisirt in Warzen, welche durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser auch in diese Formen übergeführt werden können.

Das Anhydrid löst sich in kalter Sodalösung farblos, bleicht aber dabei Lakmustinktur wie das Anhydrid der A^{26} Säure. Die A^{24} Dihydrosäure ist in Wasser viel leichter löslich als die A^{26} Säure und zeigt die Neigung übersättigte Lösungen zu bilden.

Sie kann ferner von dieser Säure leicht durch ihr Verhalten gegen Kupforacetat unterschieden werden, da eine nicht zu concentrirte Lösung derselben beim Erwärmen ein weisses amorphes Salz ausscheidet, welches sich beim Erkalten wieder löst, was bei dem tiefgrünen Kupfersalz der A^{26} Säure nicht der Fall ist.

Gegen Oxydationsmittel verhalten sich dagegen beide Säuren völlig gleich. Permanganat wird durch die in Soda gelöste Säure sofort entfärbt, als Producte der Oxydation konnte nur Oxalsäure neben etwas Phtalsäure nachgewiesen werden. Mit Silbernitrat und wenig Ammoniak versetzt liefert sie einen weissen Niederschlag, der sich beim Erhitzen ebenso bräunt, wie der der A^{26} Säure. Mit verdünnter Schwefelsäure und gefälltem Braunstein in der Kälte behandelt liefert sie ebenfalls unter Kohlensäureentwicklung nur Benzoösäure, und dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung.

Die A^{24} nimmt ebenso wie die A^{26} Säure zwei Moleküle Bromwasserstoff auf. 2 g Säure wurden mit 20 ccm bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig 10 Stunden auf 100° erwärmt. Der Röhreninhalt wurde darauf zur Hälfte mit calcinirter Soda neutralisirt, mit Aether extrahirt, und der mit Wasser gewaschene Aether in einer Schale verdunstet. Es scheidet sich dabei ein weisses Pulver ab, das sich beim Anrühren mit Wasser und Stehen stark vermehrt. Nach dem Waschen mit Wasser bildet es ein weisses, gegen Permanganat sehr beständiges Pulver vom Schmelzpunkt $189-190^{\circ}$, das durch Umkrystallisiren

aus Aether in rhombische Blättchen verwandelt wird. Da Natriumamalgam die Substanz zu trans-Hexahydrosäure reducirt, liegt hier ein Substitutionsproduct dieser Säure vor, in welchem die Bromatome nicht in der Orthostellung stehen. Es kommt ihm also die Bezeichnung 2,4 Dibromtranshexahydrophthalsäure zu. Weitere Versuche wurden mit diesem Körper nicht angestellt.

Auffallender Weise entsteht die Δ^{24} Säure auch durch Erwärmen der Δ^{26} Säure mit concentrirtem wässrigen oder alkoholischen Kali oder Natron. Betrachtet man die Formeln dieser beiden Säuren

so ergibt sich, dass dabei eine Wanderung der doppelten Bindung in dem umgekehrten Sinne stattfindet, wie es gewöhnlich der Fall ist, indem sie sich von dem Carboxyl entfernt. Man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass das concentrirte Alkali die doppelten Bindungen überhaupt beweglicher macht und eine derselben in die $\beta\gamma$ -Stellung treibt, aus der sie dann zum Theil unter Rückbildung der Δ^{26} Säure wieder zum Carboxyl zurückkehrt, zum Theil in die ebenfalls beständige $\gamma\delta$ -Stellung, wobei eine anziehende Wirkung der einen doppelten Bindung auf die andere mit von Einfluss sein könnte. Die Reaction verläuft in Uebereinstimmung hiermit nie vollständig und vollzieht sich auch ebenso im umgekehrten Sinne, da die Δ^{24} Säure beim Einkochen mit Natronlauge Δ^{26} Säure erzeugt. Es liegt hier also ein Fall des Pendelns einer doppelten Bindung zwischen zwei stabilen Stellungen vor, ähnlich wie die Citrakonsäure nach einer Beobachtung von Alfred Delisle*) beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge zum Theil in Mesakonsäure übergeht, welche

*) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **24**, 3620.

andererseits unter denselben Bedingungen theilweise Citrakonsäure zurückbildet.

Da man auf diesem Wege immer nur geringe Mengen der $A^{2,6}$ Säure in die $A^{2,4}$ Säure überführen kann, sei daher auch nur einer von den vielen in dieser Richtung angestellten Versuchen mitgetheilt. 5 g $A^{2,6}$ Säure wurden mit 10 g festem Kali und 5 g Wasser $4\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und die Masse nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt. Die so erhaltene Säure wurde mit Chloracetyl in der Kälte behandelt, wobei sich das Meiste löste. Das über Natronkalk verdunstete Filtrat lieferte eine schmierige Krystallmasse, die nach dem Waschen mit Benzol den Schmelzpunkt 105^0 zeigte. Beim Auflösen in Wasser wurde eine in Warzen krystallisirende Säure erhalten, welche durch Behandlung mit Natriumamalgam in die weiter unten beschriebene cis A^4 Tetrahydrosäure überging, und somit als $A^{2,4}$ Dihydrosäure charakterisirt ist.

Der Beweis, dass die durch Behandlung des Dyhydrobromids der $A^{2,6}$ Säure mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Säure die doppelten Bindungen in der $A^{2,4}$ Stellung enthält, kann auf zwei Wegen geführt werden, nämlich durch Reduction derselben zur cis A^4 Tetrahydrosäure und durch Umlagerung des Anhydrides in das Anhydrid der $A^{1,4}$ Dihydrosäure.

cis A^4 Tetrahydrophthalsäure.

Versetzt man eine mit Soda neutralisirte Lösung der $A^{2,4}$ Dihydrosäure mit Natriumamalgam, so zerfließt letzteres sehr schnell ohne die geringste Wasserstoffentwicklung. Zweckmässig operirt man im Kohlensäurestrom unter Eiskühlung, weil das gebildete Product Erwärmen mit Alkali nicht verträgt. Wenn das Amalgam nicht mehr sichtlich angegriffen wird und das Silbersalz sich beim Kochen mit Wasser nicht mehr bräunt, ist die Reduction beendet, welche bei Anwendung von 1 g Säure und 20 g Amalgam circa 2 Stunden in Anspruch nimmt. Die mit Aether extrahirte und unter Anwendung von Thier-

kohle aus Wasser umkrystallisirte Säure wird in grossen, gut ausgebildeten Prismen erhalten, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. 1 Theil der Säure löst sich bei 6° C. in 108,1 Th. Wasser, während für die trans Δ^4 Säure bei 6° C. 690 Th. Wasser zur Lösung erforderlich sind. Sie schmilzt bei 174° und liefert mit Essigsäureanhydrid aufgeköcht nach dem Verdunsten des letzteren über Natronkalk ein Oel, welches zum Zwecke der Reinigung in ätherischer Lösung mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat geschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb das Anhydrid in schönen quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt 58—59°, welches beim Kochen mit Wasser die ursprüngliche Säure regenerirte. Diese Säure hat sich als identisch mit der in der ersten Abhandlung*) als Δ^3 Tetrahydrosäure beschriebenen erwiesen, welche durch Erhitzen des Anhydrides der trans Δ^4 Tetrahydrosäure erhalten worden war. Zur Darstellung der Säure auf dem letzteren Wege verfährt man zweckmässiger so, dass man die trans Δ^4 Tetrahydrosäure mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid $\frac{1}{4}$ Stunde lang kocht und dann das letztere in der Wärme verjagt. Das entstandene Oel wird in heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelöst und liefert dann nach dem Erkalten die schon erwähnten schönen Krystalle, welche sich in jeder Beziehung identisch mit dem Reductionsproduct der Δ^{24} Dihydrosäure zeigten. Die Säure wird wie l. c. angegeben durch Kochen mit Natronlauge in ein Gemenge von trans Δ^4 und Δ^2 Tetrahydrosäure umgelagert, woraus ich damals den Schluss zog, dass sie die doppelte Bindung in der labilen Δ^3 -Stellung enthielte. Für die Erklärung dieser Umlagerung war nöthig anzunehmen, dass die doppelte Bindung bei der hohen Temperatur aus der Δ^4 in die Δ^3 -Stellung wandert, wofür in der Wanderung der doppelten Bindung aus der Δ^2 in die Δ^1 -Stellung beim Erhitzen des Anhydrides der Δ^2 Tetrahydrosäure ein Analogon angeführt werden konnte. Ein genaueres Studium

*) Diese Annalen **258**, 212.

hat aber, wie in dem theoretischen Theil dargelegt worden, zu der Ueberzeugung geführt, dass eine solche Wanderung nicht eintritt. Die Thatsachen, auf welche sich diese Beweisführung stützt, sind folgende:

1) Kocht man $A^{3.5}$ Dihydrosäure mit 4 procentiger Natronlauge 15 Secunden, so wird sie in $A^{2.6}$ Dihydrosäure umgelagert. Die cis A^4 Tetrahydrosäure erfordert eine viele stärkere Natronlauge und längeres Kochen zur Umlagerung.

2) Die cis $A^{3.5}$ Dihydrosäure wird schon in der Kälte von Natronlauge umgelagert, was bei der trans-Form nicht der Fall ist. Es kann daher auch nicht auffallen, dass die cis A^4 Tetrahydrosäure gegen Alkalien viel unbeständiger ist als die trans-Form.

$A^{1.4}$ Dihydrophthalsäure.

Zur Darstellung dieser Säure erhitzt man die $A^{2.4}$ Säure mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid 6 Minuten bis zum Kochen und lässt das Lösungsmittel im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure verdunsten. Die so erhaltene blättrige Krystallmasse wird auf einem mit Platinconus versehenen Trichter mit einigen Tropfen Benzol angefeuchtet, abgesaugt und dies so oft wiederholt, bis sie farblos geworden ist. Das Anhydrid wird darauf in so viel heissem Wasser gelöst, dass sich beim Abkühlen nichts ausscheidet, mit Thierkohle aufgekocht und filtrirt. Bei dem Verdunsten des Wassers über Schwefelsäure scheidet sich die Säure in schönen, grossen, flächenreichen Krystallen aus, die kein Krystallwasser enthalten. Die Säure schmilzt bei 153° , bei längerem Erwärmen auf 100° beginnt indessen schon die Anhydridbildung. Ebenso wird beim Concentriren einer wässrigen Lösung in der Wärme aus der Flüssigkeit das Anhydrid in Form von perlmutterglänzenden Blättchen abgeschieden. Dagegen gelingt die Ueberführung der Säure in das Anhydrid auf dem Wasserbade nicht vollständig wie bei der A^1 Tetrahydrosäure, was ohne Zweifel dem höheren

Schmelzpunkte des Anhydrides, sowie der grösseren Krystallisationsfähigkeit der Säure zuzuschreiben ist. Die Säure ist bei 6° in 59,7 Th. Wasser löslich, beim Schmelzen oder beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird sie sofort in das Anhydrid verwandelt, welches sich durch eine grosse Krystallisationskraft und Beständigkeit auszeichnet. Dasselbe stellt glänzende Blättchen dar, die bei 134—135° schmelzen und ausserordentlich leicht wie Benzoësäure in der Wärme in federförmigen, voluminösen Blättchen sublimiren, ein Verhalten, welches keine andere der bekannten Hydrophthalsäuren zeigt. Das Anhydrid bleicht Lakmustinctur nicht. Die Säure giebt wie die cis $\Delta^{3,5}$ Dihydrosäure ein in Essigsäure sehr schwer lösliches Bleisalz, mit Kupferacetat ein grünes, ebenfalls in Essigsäure schwerlösliches Salz. Das Silbersalz ist auffallender Weise beim Kochen mit Wasser ganz beständig und kann sogar durch Wegkochen des Ammoniaks aus der ammoniakalischen Lösung in concentrisch gruppirten Blättchen krystallisirt erhalten werden, während alle andern Dihydrosäuren Silber mit Leichtigkeit reduciren. Von Natriumamalgam wird die Säure auch bei gelindem Erwärmen nicht reducirt. Permanganat wird fast sofort entfärbt. Behandelt man sie mit gefälltem Braunstein und verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme, so wird ohne Kohlensäureentwicklung Phthalsäure gebildet. Ebenso liefert sie mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium gekocht nur Phthalsäure.

Kocht man die Säure mit 10 procentiger Natronlauge eine halbe Stunde, so erhält man eine in Warzen krystallisirende Säure, welche ein Gemenge von $\Delta^{2,6}$ und $\Delta^{2,4}$ Dihydrosäure ist. Dasselbe konnte zwar nicht direct getrennt werden, der Beweis für die Anwesenheit der $\Delta^{2,4}$ Säure war aber leicht zu führen, da die Säure von Natriumamalgam theilweise reducirt wird unter Bildung der cis Δ^4 Tetrahydrosäure, die durch Behandlung des trocknen Säuregemisches mit Aether isolirt werden konnte. Die $\Delta^{2,6}$ Säure wurde durch das Kupfersalz erkannt.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass die Versuche die zwölfte $\Delta^{1,3}$ Dihydrosäure darzustellen nicht zum Ziele geführt haben. Es war denkbar, dass sich das Anhydrid der $\Delta^{2,6}$ Säure beim Erhitzen durch ein Verschieben der doppelten Bindungen in das Anhydrid der $\Delta^{1,3}$ Säure verwandeln würde. Bei den unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuchen wurde indessen nur Phtalsäure neben harzigen Substanzen erhalten.

Ferner liegt der Gedanke nahe, aus dem gebromten Anhydride der Δ^1 Tetrahydrosäure durch Bromwasserstoffabspaltung die gesuchte Säure zu erhalten. Ein solches kann aus dem Dihydrobromid der $\Delta^{2,6}$ Säure durch Erhitzen dargestellt werden, wie vorläufige Versuche zeigten. Ob aber Bromwasserstoffabspaltung ohne eine Umlagerung der in der Stellung Δ^1 befindlichen doppelten Bindung möglich ist, erscheint bei der Festigkeit der Bindung des Bromatoms und der Labilität der Δ^1 -Bindung so unwahrscheinlich, dass die weitere Verfolgung des Gegenstandes aufgegeben wurde.

Zum Schlusse sage ich Herrn Dr. Stolz, welcher mich bei der ersten Arbeit über Hydrophthalsäuren, und Herrn Dr. Rupe, der mich bei der vorliegenden unterstützt hat, für ihre unermüdliche und treue Hülfe meinen besten Dank.