

Ueber die Molecularconstitution der Phtal- säure;

von *L. Dusart* *).

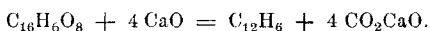
Das Benzin und das Naphtalin sind die zwei äußersten Glieder einer großen Zahl organischer Verbindungen, welche Gerhard t unter dem Namen der *Benzoë-Reihe* zusammengefaßt hat und welche ein gemeinsames Band unter einander verknüpft. In der That können alle, durch eine Folge von Reactionen welche größtentheils sehr einfache sind, Benzin oder Phenol geben, wenn sie nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, oder Anilin, wenn sie, wie dieß für die von dem Indigo sich ableitende Gruppe der Fall ist, außerdem auch Stickstoff enthalten.

Aber diese drei Producte : Benzin, Phenol und Anilin, besitzen eine sehr große Beständigkeit und müssen als die äußersten und einfachsten Glieder betrachtet werden, welche bei der Zersetzung der Substanzen aus der Benzoë-Reihe entstehen. Doch ist ihre Anwesenheit unter den Zersetzungsproducten organischer Substanzen noch kein genügender Anhaltspunkt dafür, die Substanzen, aus welchen sie entstehen können, als in diese Reihe gehörig zu betrachten. Auch Substanzen aus einer sehr weit abstehenden Reihe, wie das Aethylen und der Alkohol, können nach den Versuchen von Berthelot Phenol und Benzin geben. Andererseits läßt die Leichtigkeit, mit welcher viele unter den unbestimmten, von der Steinkohle sich ableitenden Substanzen dieselben Körper geben können, daran zweifeln, ob gewisse hoch stehende Glieder, wie das Naphtalin, wirklich mit der Benzoë-Reihe verwandt sind.

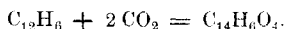
*) Compt. rend. LV, 448.

Der Zweck dieser Mittheilung ist, darzulegen, daß die Phtalsäure und somit auch das Naphtalin direct mit der Benzoë-Reihe verknüpft sind, nicht allein durch die Umwandelbarkeit zu Benzin, sondern durch Erhebung zu einem höheren Glied : der Benzoë-Gruppe.

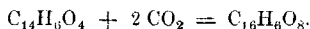
Laurent, welchem man die Entdeckung und Untersuchung der Phtalsäure verdankt, hat schon gezeigt, daß sie bei der Destillation mit einem Ueberschufs von Kalk sich zu Benzin und Kohlensäure spaltet, entsprechend der Gleichung :



Die Vergleichung der Formeln zeigt, daß das Benzin von der Benzoësäure nur um 2 Aeq. Kohlensäure verschieden ist :



und daß die Benzoësäure sich von der Phtalsäure durch dieselbe Differenz der Zusammensetzung unterscheidet :



Die Vermuthung liegt nahe, daß die Umwandlung der Phtalsäure zu Benzin in zwei Phasen vor sich gehe : Elimination von 2 Aeq. Kohlensäure unter Bildung von Benzoësäure, und dann Spaltung der letzteren Substanz zu Benzin und Kohlensäure.

Um diese Hypothese zu bestätigen, mußte man unter den Umwandlungsproducten der Phtalsäure entweder Benzoësäure oder ein von dem Benzin verschiedenes directes Derivat dieser Säure, den Benzoylwasserstoff z. B., nachweisen.

Ich habe gesucht, diese Spaltung mittelst Kali oder Kali-Kalk bei gemäßigter aber immer noch zu vollständiger Zersetzung hinreichend hoher Temperatur zu bewirken. Unter den verschiedenen Umständen, unter welchen ich operirte, habe ich niemals Benzoësäure gefunden.

Anders aber ist das Resultat, wenn man, die Form der Einwirkung abändernd, die Zersetzung in Gegenwart eines reducirenden Körpers einleitet, welcher dabei, wie das Kohlenoxyd bei dem Erhitzen des oxalsauren oder des ameisen-sauren Kalks, im Entstehungszustand einwirkt. In diesem Falle wird die Benzoëssäure, indem sie im Augenblicke ihres Entstehens einer tiefer eingreifenden Zersetzung entgeht, theilweise zu Benzoylwasserstoff umgewandelt.

Man macht ein inniges Gemenge von 1 Th. phtalsaurem Natron, 4 Th. oxalsaurem und 4 Th. gelöschtem Kalk, und unterwirft dieses der Einwirkung der Wärme. Die Reaction verläuft regelmäfsig, und es destillirt ein öliges, ziemlich dünnflüssiges, stark nach Bittermandelöl riechendes Liquidum über. Dasselbe ist ein Gemische von Benzin, einer ziemlich reichlichen Menge eines Productes von unbestimmter Natur, und einer kleinen Menge Benzoylwasserstoff. Man scheidet diesen letzteren Körper mittelst einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron ab, welche man unter wiederholtem Umschütteln längere Zeit einwirken läfst. Nach einigen Tagen giefst man die wässerige Lösung ab und neutralisirt sie mit einem Alkali; das sich ausscheidende Oel schwimmt oben auf der Flüssigkeit. Die Menge des auf diese Art zu erhaltenden Productes ist immer nur gering, und selbst bei dem Arbeiten mit einem beträchtlichen Gewichte Phtalsäure konnte ich es nicht in hinreichender Quantität für die Bestimmung des Siedepunktes erhalten. Indessen läfst, aufser der Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften und des characteristischen Vermögens, sich mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu vereinigen, die folgende Thatsache keinen Zweifel darüber, dafs diese Substanz mit Benzoylwasserstoff identisch ist: in Berührung mit der Luft absorhirt sie rasch den Sauerstoff derselben, wobei sie geruchlos

und zu einer krystallisirten, mit den Eigenschaften der Benzoësäure begabten Säure wird.

Weiter noch ist es mir gelungen, durch die Einwirkung eines energisch desoxydirenden Körpers auf die so erhaltene Säure wieder die Substanz zu erhalten, aus welcher diese Säure entstanden war. Wenn man nämlich diese Säure in innigem Gemenge mit wasserfreiem Zinnoxidul erhitzt, so geht in Folge tiefer eingreifender Zersetzung Benzin über, zugleich aber auch Benzoylwasserstoff, während ein Theil des Zinnoxiduls zu Zinnoxid wird. Es wird hierbei die Benzoësäure einfach durch Desoxydation -- Verlust der 2 Aeq. Sauerstoff, durch deren Absorption sie aus Benzoylwasserstoff entstanden war -- wieder zu Benzoylwasserstoff.

Diese letztere Reaction, welche sich auch mit der natürlichen Benzoësäure ausführen läßt, ist sehr empfindlich und verdient Empfehlung, wenn es sich um den Nachweis kleiner Quantitäten dieser Säure handelt.

Ueber die Constitution der Mellithsäure und ihrer Derivate;

von *C. Weltzien*.

Kolbe sagt in seiner Abhandlung über die chemische Constitution der Mellithsäure, der Paramidsäure und der Euchronsäure (diese Annalen CXXV, 201): „Welche die näheren Bestandtheile der Euchronsäure und der Paramidsäure sind und welcher Körperklasse dieselben zugehören, ist noch gänzlich unbekannt; es liegt bis jetzt nicht einmal ein Versuch vor, sie in einfache rationelle Beziehung zur Mellith-