

und bei dieser niedrigen Temperatur doch wohl tiefgreifende Umsetzungen ausgeschlossen sind.

Wir werden diese Beobachtungen selbstverständlich eingehend verfolgen und versprechen uns von dem Studium dieser einfachen, so glatt entstehenden Verbindungen manche Aufklärung über die Körper der Uvinsäure- (Pyrotritarensäure-) Gruppe.

In der citirten ausführlichen Abhandlung in Liebig's Annalen habe ich S. 175 die Vermuthung ausgesprochen, dass die von uns aus Benzoylessigester und Bernsteinsäure erhaltene Phenuvinsäure auch aus dem Acetylbenzoylessigester nach Paal entstehen werde. Ich möchte bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass diese Vermuthung sich als richtig herausgestellt hat. Der aus Natriumbenzoylessigester und Monochloraceton dargestellte Ester liefert nach den Versuchen des Hrn. A. Colfax eine einbasische Säure, die in jeder Beziehung sich als identisch mit der Phenuvinsäure erwies. Die Ausbeute davon aber war eine recht geringe. F.

Strassburg, den 19. Juli 1889.

**394. S. Levy und A. Curchod: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureäther.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Genf.)

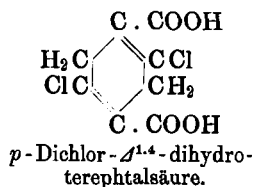
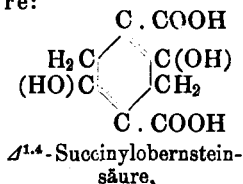
(Eingegangen am 12. August.)

Die von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Dr. A. Andreocci<sup>1)</sup> vor etwa einem Jahre ausgeführten Untersuchungen »Ueber das Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers gegen Phosphorpentachlorid« hatten eine in weissen Blättchen krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 272—275° kennen gelehrt, welche von uns als *p*-Dichlordihydroterephthalsäure,  $C_6H_4Cl_2(COOH)_2$ , angesprochen und in ihren Eigenschaften und Salzen, sowie in ihren Beziehungen zur *p*-Dichlorterephthalsäure,  $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$ , eingehend studirt worden ist. Schon in der ersten über diesen Gegenstand veröffentlichten Mittheilung wurde darauf hingewiesen, dass die in Rede stehende *p*-Dichlordihydroterephthalsäure nicht das einzige, bei der Behandlung des Succinylobernsteinsäureesters mit Phosphorpentachlorid auftretende Product sei, vielmehr entsteht dabei noch, wie neuerdings

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1463 und 1959.

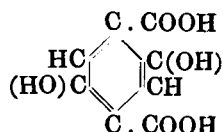
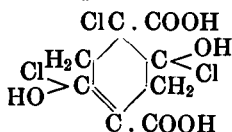
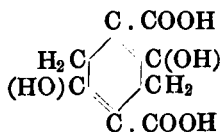
gemachte Beobachtungen erwiesen haben, eine andere, chlorfreie und aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirende Verbindung stark saurer Natur, die nichts anderes als die bereits von Herrmann<sup>1)</sup> aus Succinylobernsteinsäureäther und Brom (in Schwefelkohlenstofflösung) erhaltene *p*-Dioxyterephthalsäure,  $C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$ , ist.

Hiernach reagirt Phosphorpentachlorid in zweierlei Weise mit Succinylobernsteinsäureäther: erstens wirkt es sauerstoffziehend und dafür chlosubstituierend unter Bildung von *p*-Dichlordihydroterephthalsäure. Die Frage nach der Constitution dieser Säure in Bezug auf die Stellung der beiden doppelten Bindungen hängt natürlich eng mit derjenigen nach der Constitution des Succinylobernsteinsäureäthers zusammen; bei Zugrundelegung der für den Succinylobernsteinsäureäther wohl am wahrscheinlichsten Formel, in der die doppelten Bindungen die Stellungen  $\Delta^{1,4}$  einnehmen, folgt für die gechlorte Dihydrosäure die Zusammensetzung einer *p*-Dichlor- $\Delta^{1,4}$ -dihydroterephthalsäure:



Als gechlorte  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrosäure musste dieselbe bei der Reduction  $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure liefern, und thatsächlich ist es uns gelungen, beim Innehalten der nachstehend angegebenen Bedingungen unter den Reductionsproducten der *p*-Dichlordihydroterephthalsäure A. v. Baeyer's  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrosäure aufzufinden und als solche sicher nachzuweisen.

In zweiter Linie entzieht Phosphorpentachlorid dem Succinylobernsteinsäureäther Wasserstoff; die Umwandlung des Succinylobernsteinsäureäthers in die um zwei Wasserstoffatome ärmere Dioxyterephthalsäure (*p*) mittelst Phosphorpentachlorid entspricht dem Verhalten dieses Aethers gegen Brom; auch in diesem Falle findet wahrscheinlich zuerst durch Aufnahme zweier Chloratome die Bildung eines unbeständigen Chloradditionsproductes statt, welches durch Abspaltung zweier Moleküle Salzsäure zwischen je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen in Dioxyterephthalsäure übergeht<sup>2)</sup>.



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 328.

<sup>2)</sup> Vergl. Herrmann, diese Berichte XIX, 2229 und A. von Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 245, 103.

In gleicher Weise wirkt Phosphorpentachlorid nun auch auf *p*-Dichlor-*N*<sup>1</sup>-*N*<sup>4</sup>-dihydroterephthalsäure ein, und man gelangt, gleichgültig, ob man von der freien Säure oder ihrem Methyläther ausgeht, zu Derivaten der zwei Wasserstoffatome weniger enthaltenden *p*-Dichlorterephthalsäure.

Der zu den nachfolgenden Versuchen dienende Succinylobernsteinsäureäther, dessen Darstellung aus Bernsteinsäureäther bei Anwendung von sehr fein vertheiltem Natrium und vermehrtem Alkoholzusatz auch nach neueren Beobachtungen von A. Jeanrenaud<sup>1)</sup> ohne allzu grossen Zeitaufwand durchführbar ist, und schon nach achttägigem Contact der Ingredienzien ohne Beeinträchtigung der Ausbeute erreicht wird, wurde in den früher (loc. cit.) angegebenen Mengenverhältnissen mit Fünffachchlorphosphor zusammengebracht, und das nach dem Abdestilliren der Chlorverbindungen des Phosphors restirende Oel durch Behandeln mit etwa dem 15fachen Volumen Wasser anfangs bei niedriger, schliesslich bis zur Siedehitze gesteigerten Temperatur zersetzt. Die beim Erkalten der filtrirten Lösung ausgeschiedenen und der bei weitem grössten Menge nach aus *p*-Dichlordihydroterephthalsäure bestehenden Krystallblättchen sind stets gelblich gefärbt und liefern erst nach wiederholter Krystallisation aus siedendem Wasser die seiner Zeit ausführlich untersuchte gechlorte Dihydrosäure farblos und rein.

Aus den vereinigten bräunlichgelb gefärbten Mutterlaugen isolirt man das zweite bei der Behandlung des Succinylobernsteinsäureäthers mit Phosphorpentachlorid entstehende Product, indem man dieselben stark einengt, die dabei ausfallenden dunkelgefärbten krystallinischen Massen in Alkohol, von welchem sie auch in der Siedehitze nur sehr schwer aufgenommen werden, löst, die alkoholische Lösung mit Wasser fällt, und nachdem dieses Reinigungsverfahren einige Male wiederholt ist, den aus der alkoholischen Lösung bei Zusatz von Wasser nunmehr als citronengelbes, amorphes Pulver sich absetzenden Niederschlag schliesslich aus sehr viel kochendem Alkohol krystallisirt. Bequemer und schneller gelingt die allerdings auch mit geringerer Ausbeute verbundene Reindarstellung dieses gelb gefärbten, in Sodaauslösung leicht löslichen Products, wenn man die aus den eingedampften Mutterlaugen gewonnenen krystallinischen Massen nach dem Abpressen mit wenig Eisessig in der Wärme behandelt, wobei die der Säure anhaftenden Verunreinigungen in Lösung gehen, die Säure selbst zum grössten Theil ungelöst zurückbleibt. Mit Wasser ausgewaschen und mehrere Male aus siedendem Alkohol krystallisirt, bildet sie tiefgelbe, glänzende Blättchen, die bei 300° noch nicht schmelzen. Die Sub-

<sup>1)</sup> Levy und Andreocci, diese Berichte XXI, 1464 und Jeanrenaud, ibid. XXII, 1282.

stanz erwies sich als chlorfrei und gab bei der Analyse auf die Formel  $C_8H_6O_6$  stimmende Zahlen.

I. 0.2622 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.4637 g Kohlen-säure und 0.075 g Wasser.

II. 0.1533 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2729 g Kohlen-säure und 0.0418 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_6O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	48.48	48.23	48.54 pCt.
H	3.03	3.17	3.03 »
O	48.49	—	— »

Die Säure hat demnach die Zusammensetzung der Dioxyterephthalsäure, mit der sie auch in ihrem Verhalten und in allen Eigenschaften (hinsichtlich der geringen Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, der charakteristischen Fluorescenz ihrer Lösungen, der Veränderung, die sie durch Eisenchlorid erfährt) so genau übereinstimmt, dass über die Identität beider Verbindungen kein Zweifel obwalten kann. Die Ausbeute an Dioxyterephthalsäure beträgt ungefähr die Hälfte derjenigen an Dichlordihydroterephthalsäure; aus 25 g Succinylornsteinsäureäther wurden 9—10 g reine gechlorte Dihydrosäure und etwa 4 g Dioxyterephthalsäure erhalten. — Andere Verbindungen als die genannten konnten wir aus dem beim Behandeln des Succinylornsteinsäureäthers mit Fünffachchlorphosphor entstehenden Reactionsproducte nicht isoliren.

#### Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *p*-Dichlor-dihydroterephthalsäure.

Bringt man bei 100° getrocknete *p*-Dichlordihydroterephthalsäure (20 g) mit Fünffachchlorphosphor (36 g) entsprechend 1 Molekül Dihydrosäure und 2 Molekülen Phosphorpentachlorid zusammen, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction statt, Ströme von Salzsäure entweichen, und das Gemisch nimmt dünnbreiige Beschaffenheit an. Sobald die Entwicklung von Salzsäure nachlässt, erhitzt man noch einige Zeit (etwa 6 Stunden) im Wasserbade, wobei die Einwirkung von Neuem unter Freiwerden von Salzsäure beginnt; der Kolbeninhalt färbt sich gelblichbraun und wird vollständig flüssig. Man destillirt darauf die Chlorverbindungen des Phosphors ab und unterwirft das rückständige syrupartige Liquidum der Destillation. Die Temperatur steigt rasch auf 275° und zwischen 275—295° geht unter Zersetzung und Abspaltung von Salzsäure eine schwere, anfangs farblose, am Ende der Destillation röthlichgelbe Flüssigkeit über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Im Destillirkölbchen hinterblieb eine kohlige Masse. Aus 20 g *p*-Dichlordihydroterephthalsäure erhielten wir 6 g des festen Reactionsproducts, welches jedoch, wie die nähere

Untersuchung gezeigt hat, nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemenge zweier Körper besteht, nämlich dem Chlorür der *p*-Dichlorterephthalsäure und einer in Wasser und Sodalösung sehr leicht löslichen Säure; da letztere nur in sehr geringer Menge auftrat, konnte sie bisher nicht näher studirt werden.

Die Trennung beider Körper erfolgt durch Auskochen mit Ligroin, von welchem die Säure nicht aufgenommen wird, während Dichlorterephthalsäurechlorür in Lösung geht und sich beim Verdunsten der Ligroinlösung in schwach gelb gefärbten dickprismatischen Krystallen abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin werden sie leicht farblos erhalten und schmelzen dann zwischen 80.5 — 81°. Die Analyse der bei 50° getrockneten Substanz ergab der Formel  $C_8H_2Cl_4O_2$  entsprechende Werthe.

I. 0.1511 g gaben 0.194 g Kohlensäure und 0.0105 g Wasser.

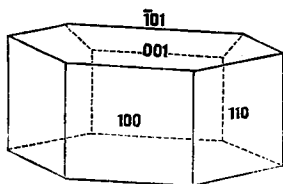
II. 0.19 g gaben mit Kalk geglüht 0.4019 g Chlorsilber = 0.0994 g Chlor.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_8H_2Cl_4$	$\begin{matrix} COCl \\ < \\ COCl \end{matrix}$	I.	II.
C	35.28	35.01	— pCt.
H	0.73	0.77	— „
Cl	52.20	—	52.31 „
O	11.79	—	— „

Die stark lichtbrechenden, beim längeren Liegen an der Luft matt werdenden Krystalle des *p*-Dichlorterephthalsäurechlorürs hatten die HH. Le Royer und Duparc die Güte zu messen. Ihren Mittheilungen zufolge krystallisirt die Verbindung im »monosymmetrischen System«.

$$a : b : c = 1.8450 : 1 : 2.4024.$$

$$\beta = 101^\circ 55'.$$



An den kleinen, durchsichtigen und farblosen prismatischen Krystallen sind die Flächen (100), (001), (110) gut entwickelt; die kleine Fläche (101) tritt nicht an allen Krystallen auf, während Fläche (101) an keinem der drei gemessenen Präparate beobachtet werden konnte.

	Beobachtet	Berechnet
(100) : (001)	$= 68^\circ 5'$ *	—
(100) : (110)	$= 60^\circ 1'$	—
(001) : ( $\bar{1}01$ )	$= 60^\circ 9'$	—
(001) : (110)	$= 84^\circ$	$84^\circ 15'$
( $\bar{1}10$ ) : ( $\bar{1}01$ )	$= 68^\circ 33'$	$68^\circ 49'$

Mit Methylalkohol in der Wärme behandelt, liefert Dichlorterephtalsäurechlorür in quantitativer Ausbeute den gut krystallisirenden Methyläther der *p*-Dichlorterephtalsäure, dessen Schmelzpunkt bei 136°, also etwas höher liegt als er früher (l. c.) von uns angegeben ist. — Ammoniak erzeugt aus dem Chlorür das entsprechende Amid  $C_6H_4Cl_2 \begin{matrix} \text{CONH}_2 \\ \text{C} \\ \text{CONH}_2 \end{matrix}$ . Dasselbe entsteht, wenn in die ätherische Lösung des Chlorürs durch Kalk getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet wird; es fällt dabei als amorphes, farbloses Pulver aus, welches auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich und von Wasser selbst in der Siedehitze nur in sehr geringer Menge gelöst wird; aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Amid in farblosen Nadelchen, die bei 300° noch nicht schmelzen.

- I. 0.1097 g gaben 0.1661 g Kohlensäure (die Wasserbestimmung ist verloren gegangen).  
 II. 0.0941 g gaben 0.1428 g Kohlensäure und 0.0237 g Wasser.  
 III. 0.1264 g gaben 0.1574 g Chlorsilber = 0.0389 g Chlor.  
 IV. 0.1524 g gaben bei 19° und 737 mm Druck 15.7 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden				
	für $C_8H_6Cl_2N_2O_2$	I.	II.	III.	IV.	
C	41.20	41.29	41.38	—	—	pCt.
H	2.57	—	2.79	—	—	»
Cl	30.47	—	—	30.77	—	»
N	12.01	—	—	—	11.53	»
O	13.75	—	—	—	—	»

Wie nicht anders zu erwarten war, zeigt der Methyläther der *p*-Dichlordihydrotereptalsäure in seinem Verhalten gegen Phosphor-pentachlorid die grösste Aehnlichkeit mit der freien Säure und wird durch dieses unter Elimination der »beiden addirten« Wasserstoffatome in den Methyläther der *p*-Dichlorterephtalsäure übergeführt. Auf 1 Molekül des gechlorten Hydroäthers (4.5 g) verwendeten wir 2 Moleküle Fünffachchlorphosphor (7 g) und leiteten die bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintretende Reaction durch Erwärmen des Gemenges im Wasserbade ein. Nach achtstündiger Digestion konnte die Einwirkung als beendet angesehen werden. Das von den Chlorverbindungen des Phosphors befreite Reactionsproduct wurde darauf destillirt, und der über 270° übergehende und in der Vorlage erstarrende Antheil aus heissem Ligoïn, in dem er nur sehr schwer löslich ist, krystallisirt. Die beim Erkalten der Ligoïnlösung ausgeschiedenen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 136° konnten leicht als *p*-Dichlorterephtalsäuredimethyläther erkannt werden. Ueberdies bestätigte noch eine Elementaranalyse, dass diese Verbindung vorlag.

0.1355 g gaben 0.2275 g Kohlensäure und 0.0393 g Wasser.

Ber. für $C_6H_2Cl_2(COOC H_3)_2$		Gefunden
C	45.62	45.79 pCt.
H	3.04	3.25 »
Cl	26.99	— »

#### Reduction der *p*-Dichlordihydroterephthalsäure.

Dichlordihydroterephthalsäure wird von Natriumamalgam augenblicklich reducirt; dabei färbt sich die Flüssigkeit aber in Folge der Oxydation durch die Luft braun. In Folge dessen wurde der Versuch unter Einleiten von Kohlensäure und zwar in folgender Weise ausgeführt.

10 g Dichlordihydroterephthalsäure wurden in der gerade nöthigen Menge Natronlauge vom specifischen Gewicht 1.2 g gelöst, die Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt und unter häufigem Umschütteln 170 g 4 procentiges Natriumamalgam in grösseren Portionen und nicht zu grossen Zwischenräumen eingetragen, während gleichzeitig ein Kohlen säurestrom durch die Flüssigkeit geleitet wird. Auch unter diesen Umständen verschwindet die gechlorte Hydrosäure sehr schnell, und nach Verlauf einiger Stunden war eine gewisse Menge einer in Wasser sehr schwer löslichen Säure gebildet, die auf Zusatz von Salzsäure zu der vom Quecksilber abgegossenen und filtrirten Flüssigkeit als fast farbloser flockiger Niederschlag ausfällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei  $110^0$  bildet die Säure ein weisses amorphes Pulver, das bei  $310^0$  noch nicht schmilzt. Bei der Prüfung mit Silberlösung erwies sie sich frei von Chlor und gab bei der Elementaranalyse auf die Formel  $C_8H_8O_4$  scharf stimmende Zahlen.

0.1214 g gaben 0.254 g Kohlensäure und 0.0508 g Wasser.

Ber. für $C_8H_8O_4$		Gefunden
C	57.14	57.06 pCt.
H	4.76	4.62 »
O	38.1	— »

Die so erhaltene Dihydroterephthalsäure zeigt in allen ihren Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit der von A. v. Baeyer aus Terephtalsäure gewonnenen und als  $\Delta_{1.4}$  erkannten Dihydrosäure; um die Identität unseres Reductionsproducts mit  $\Delta_{1.4}$  Dihydroterephthalsäure vollkommen sicher zu erweisen, wurde noch der Methyläther nach den Angaben A. v. Baeyer's dargestellt. Derselbe bildet sich leicht beim Erhitzen der getrockneten Säure (0.16 g) mit Fünffachchlorphosphor (0.4 g) und darauf folgendem Zersetzen der entstandenen klaren Lösung mit Methylalkohol. Durch Krystallisation aus Holzgeist gereinigt, besass der Aether sogleich den von A. v. Baeyer angegebenen Schmelzpunkt  $130^0$  und auch eine, allerdings nur mit wenig Substanz ausgeführte Elementaranalyse lieferte Zahlen, die zur Formel des Dihydroterephthalsäuremethyläthers stimmen.

0.095 g gaben 0.2118 g Kohlensäure und 0.0523 g Wasser<sup>1)</sup>.

	Ber. für $C_8H_6(COOCH_3)_2$	Gefunden
C	61.22	60.84 pCt.
H	6.12	6.11 »
O	32.66	— ,

Was die Ausbeute an  $\Delta$ 1.4-Dihydrosäure betrifft, so ist dieselbe keine günstige und hängt nach unseren Erfahrungen wesentlich von dem schnelleren oder langsameren Verlauf der Reduction ab. Trägt man die oben angegebene Menge Natriumamalgam auf einmal in die in Natronlauge gelöste Dichlordihydroterephthalsäure ein und kürzt die Dauer der Einwirkung möglichst ab, so erhält man etwa den sechsten Theil der angewendeten Dichlordihydroterephthalsäure an  $\Delta$ 1.4-Dihydrosäure; ändert man die Versuchsbedingungen derart, dass man das Amalgam nur allmählich zur Wirkung bringt, so verringert sich der Ertrag an Dihydrosäure erheblich und macht nur einige Decigramme aus (bei sechsstündiger Einwirkung des Amalgams gaben 10 g Dichlordihydroterephthalsäure nur 0.73 g  $\Delta$ 1.4-Dihydrosäure).

Diese ungemein geringe Ausbeute an  $\Delta$ 1.4-Dihydrosäure hat wahrscheinlich ihren Grund in der Bildung von  $\beta$ -Lactonen und anderen in Wasser leicht löslichen Producten, zu der die Anwesenheit der Chloratome Veranlassung giebt. (Vergl. A. v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 245, 167.) Und dann wird die  $\Delta$ 1.4-Dihydroterephthalsäure ja auch, wie es die kürzlich veröffentlichten Versuche A. v. Baeyer's dargethan, wenn auch nur langsam weiter reducirt und in die leicht lösliche  $\Delta$ 2-Tetrahydrosäure umgewandelt.

Unter den in Wasser löslichen Verbindungen, die bei der Reduction der *p*-Dichlor- $\Delta$ 1.4-Dihydrosäure auftreten, haben wir mit Sicherheit »Salicylsäure« nachgewiesen, aber es entstehen dabei noch andere, zum Theil chlorhaltige Körper, die wir noch nicht in reinem Zustande isoliren konnten. — Der in Wasser lösliche Theil des Reductionsproducts der *p*-Dichlor- $\Delta$ 1.4-Dihydroterephthalsäure lässt sich den salzsauren Mutterlaugen durch Ausschütteln mit Aether entziehen und bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, das im Exsiccator über Schwefelsäure zum grössten Theil fest wird. Das auf Thonplatten gut abgepresste, krystallinische Product, welches noch Chlor enthält, erwies sich bei näherer Prüfung als nicht homogen und schmolz erst innerhalb eines Intervalls von 10 Graden (zwischen 145 — 155°). Verschiedene Versuche, demselben durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Wasser eine einheitliche und scharf schmelzende Verbindung

<sup>1)</sup> Diese wie die vorhergehende Analyse hatte Hr. Dr. Andreocci die Freundlichkeit für uns auszuführen.



zu entziehen, hatten einen negativen Erfolg, und die aus der wässrigen Lösung abgeschiedenen Krystallnadelchen zeigten ebenso wie das ursprüngliche Gemenge keinen constanten Schmelzpunkt. Bei vorsichtiger Sublimation dieses Gemenges auf dem Sandbade verflüchtigte sich ein Theil in Form farbloser Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind und beim Erkalten der Lösung in langen, haarfeinen Nadeln ausfallen. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmolzen dieselben glatt zwischen  $155-156^{\circ}$  und waren analysenrein; sie erwiesen sich frei von Chlor und zerlegten Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt und Brom erzeugt in derselben sofort einen weissen Niederschlag. Bei der Analyse wurden Zahlen gefunden, die zur Formel  $C_7H_6O_3$  führten.

I. 0.1208 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0.2665 g Kohlensäure und 0.0496 g Wasser.

II. 0.1295 g gaben 0.2888 g Kohlensäure und 0.051 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_6O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	60.87	60.16 <sup>1)</sup>	60.86 pCt.
H	4.34	4.56	4.40 »
O	34.79	—	— »

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass eine Oxybenzoësäure, und zwar mit Rücksicht auf den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften »Salicylsäure« vorliegt.

Von einer genaueren Untersuchung der bei der Reduction der *p*-Dichlor- $\Delta_{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure entstehenden Nebenproducte haben wir bei der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials Abstand genommen; bei unseren Versuchen lag uns hauptsächlich daran festzustellen, welche von den Dihydrosäuren A. v. Baeyer's der aus dem Succinylobernsteinsäureäther mittelst Fünffachchlorphosphor dargestellten *p*-Dichlordihydroterephthalsäure entspricht, und dieser Nachweis ist mit Aufindung der  $\Delta_{1,4}$ -Dihydrosäure erbracht.

Genf, im Juli 1889.

<sup>1)</sup> Etwas zu schnell gegangen.