

0.2106 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 170—180° 0.0576 g Wasser und hinterliessen 0.0468 g Calciumoxyd.

Ber. für $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$		Gefunden
$4H_2O$	27.69	27.35 pCt.
Ca	15.38	15.87 »

Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt der Traubensäure.

Die Bildung von Traubensäure aus Sorbinsäure lässt sich mit den bisher für die letztere aufgestellten Structurformeln<sup>1)</sup> nicht vereinbaren, findet dagegen eine ungezwungene Erklärung in der Formel



welche gleichzeitig der Analogie mit der Cinnamensäure und Piperinsäure Rechnung trägt.

Sehr wahrscheinlich erfolgt die Spaltung der Sorbinsäure im Sinne der Gleichung:



Mit der Fortsetzung der Versuche zur Begründung dieser Auffassung bin ich beschäftigt.

### 375. O. Doebner: Ueber symmetrische Alkylisophtalsäuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Unter den Reactionen, welche Uebergänge aus der aliphatischen in die aromatische Reihe vermitteln, ist die von Finckh<sup>2)</sup> aufgefundene

Bildung der Uvitinsäure  $C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{(COOH)}_2 \end{matrix}$ ; durch Erhitzen von Brenz-

traubensäure mit Barytwasser noch wenig aufgeklärt, obwohl dieselbe Gegenstand mehrfacher Untersuchungen, namentlich von Böttinger<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Fittig und Barringer, Ann. Chem. Pharm. Bd. 161, S. 321. Menschutkin, diese Berichte XIII, 163.

<sup>2)</sup> Finckh, Ann. Chem. Pharm. 122, 184; 138, 73; 164, 135.

<sup>3)</sup> Böttinger, Ann. Chem. Pharm. 172, 239; 188, 293; 208, 122.

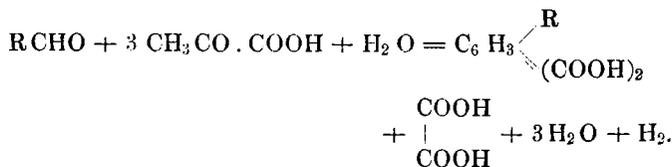
gewesen ist. Die symmetrische Structur der Uvitinsäure ist durch ihre Oxydation zu Trimesinsäure <sup>1)</sup> und ihre Bildung aus Mesitylen <sup>2)</sup> festgestellt, indess ist es nicht gelungen, Zwischenproducte der Reaction zu fixiren, welche geeignet wären, den Bildungsprocess der Säure klarzulegen. Unter den Nebenproducten der Uvitinsäure ist es namentlich die Oxalsäure, welche in erheblicher Menge auftritt, und deren Bildung für die Erforschung der Reaction von besonderer Wichtigkeit ist.

Nachdem ich durch die Synthese der  $\alpha$ -Alkylcinchoninsäuren <sup>3)</sup> aus Aldehyden, Brenztraubensäure und Anilin nachgewiesen hatte, dass die Bildung der Aniluvitoninsäure ( $\alpha$ -Methylcinchoninsäure) aus Brenztraubensäure und Anilin auf einer Spaltung der Brenztraubensäure in Acetaldehyd und Kohlensäure beruht, drängte sich der Gedanke auf, dass auch bei anderen Condensationen der Brenztraubensäure, insbesondere derjenigen zu Uvitinsäure die Spaltung derselben zu Kohlensäure und Acetaldehyd eine Rolle spiele. Es ist mir gelungen, den Beweis hierfür in ähnlicher Weise wie in dem erwähnten Falle auf synthetischen Wege zu erbringen. Durch Einwirkung von Barytwasser auf eine Mischung von Brenztraubensäure mit einem beliebigen Aldehyd RCHO lässt sich nämlich die Synthese der ganzen Reihe der Uvitinsäure homologen, symmetrischen Alkylisophtalsäuren

$C_6H_3 \begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown (COOH)_2 \end{matrix}$  ausführen. Als constantes Nebenproduct tritt auch hier stets Oxalsäure in erheblicher Menge auf.

Ich behalte mir vor, über diese Reaction und ihre Producte demnächst ausführlicher zu berichten, und erlaube mir hier nur einen kurzen Ueberblick über die seitherigen Resultate zu geben.

Die Reaction vollzieht sich, wenn man die hauptsächlichsten Endproducte derselben in Betracht zieht, allgemein im Sinne der Gleichung:

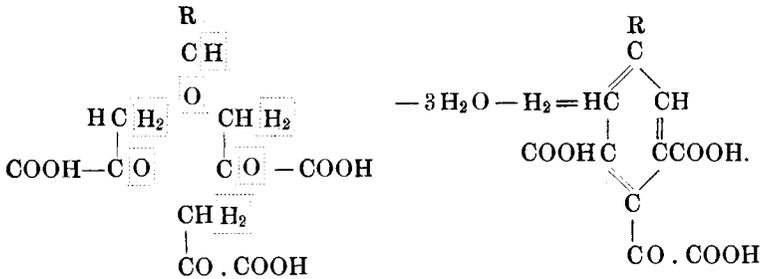


Der Aufbau der Alkylisophtalsäuren geht wahrscheinlich in zwei Stadien vor sich, deren erstes durch folgendes Schema ausgedrückt werden dürfte:

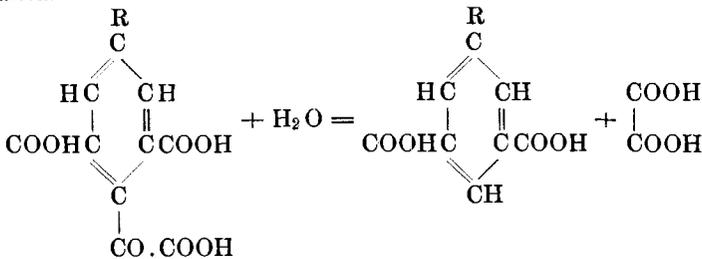
<sup>1)</sup> Baeyer, Zeitschr. für Chem. 1868, 119.

<sup>2)</sup> Fittig und Furtenbach, Ann. Chem. Pharm. 147, 295.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 265; diese Berichte XX, 273.

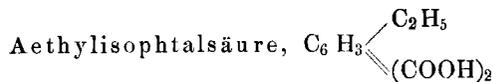


Dieses hypothetische Zwischenproduct<sup>1)</sup> dürfte sich unter der Einwirkung des Barytwassers sodann in Oxalsäure und Alkylisophtalsäure spalten.



Die symmetrische Structur der Säuren wurde bei der Isobutylisophtalsäure (aus Valeraldehyd und Brenztraubensäure) durch die Ueberführung in Trimesinsäure direct nachgewiesen.

Die Darstellung der Alkylisophtalsäuren wird in folgender Weise ausgeführt. Als Beispiel sei die Darstellung der Aethylisophtalsäure beschrieben.



120 g krystallisirtes Baryumhydroxyd werden in einem geräumigen Kolben — da beim Erhitzen starkes Schäumen eintritt — mit einer Mischung von 50 g Brenztraubensäure (3 Moleküle) und etwa 16 g Propylaldehyd (1 Molekül mit geringem Ueberschuss) versetzt, das Gemisch 8 Stunden am Rückflusskühler auf dem Gasofen im Sieden erhalten. Sehr bald tritt unter heftigem Schäumen die Abscheidung von oxalsaurem und kohlsaurem Baryum ein. Das Product wird heiss filtrirt, der unlösliche Theil mit Wasser noch wiederholt ausgekocht. Derselbe enthält ausser den erwähnten Salzen noch geringe Mengen syrupöser Producte. Im Filtrat befindet sich das Baryum-salz der Aethylisophtalsäure. Die durch Eindampfen concentrirte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, die abgeschiedene Säure

<sup>1)</sup> Vergl. Böttiger, Ann. Chem. Pharm. 172, 262.

wiederholt mit Wasser ausgekocht, wobei Verunreinigungen in Lösung gehen, sodann aus verdünntem Alkohol (ca. 50 procentig) umkrystallisirt. Die Ausbeute ist eine ziemlich geringe: etwa 5 g reiner Säure; die Menge des oxalsaurigen Baryums nach Entfernung des Baryumcarbonats mittelst verdünnter Essigsäure belief sich auf 12 g.

Die Aethylisophtalsäure zeigt, ebenso wie die homologen Säuren, in ihren Eigenschaften und denen ihrer Salze grosse Aehnlichkeit mit der Uvitätsäure.

Sie krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 263 bis 264°, sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung, ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, unlöslich in Petroleumäther. Die Alkalisalze, sowie das Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalz sind in Wasser leicht löslich. Schwer löslich sind das Blei-, Kupfer und Silbersalz, sowie die Salze der übrigen Schwermetalle. Durch Erhitzen ihres Calciumsalzes findet Spaltung der Säure in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff — Aethylbenzol — statt.

Die Analyse der Säure gab die der Formel  $C_{10}H_{10}O_4$  entsprechenden Zahlen:

0.2208 g gaben 0.4978 g Kohlensäure und 0.1052 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C	61.85	61.47 pCt.
H	5.15	5.29 »

Die Isopropylisophtalsäure,  $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup C_3H_7 \\ \diagdown (COOH)_2 \end{matrix}$ , in gleicher

Weise aus Brenztraubensäure und Isobutylaldehyd dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 275—276°. Die Löslichkeitsverhältnisse und die sonstigen Eigenschaften sind ganz analog denen der vorhergehenden Säure. Die Ausbeute ist eine bessere.

0.2082 g gaben 0.4823 g Kohlensäure und 0.1110 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4$	Gefunden
C	63.46	63.18 pCt.
H	5.77	5.92 »

Die Isobutylisophtalsäure,  $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup C_4H_9 \\ \diagdown (COOH)_2 \end{matrix}$ , aus Brenz-

traubensäure und Isovaleraldehyd gewonnen, krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 260°.

0.1852 g gaben 0.4388 g Kohlensäure und 0.1065 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden
C	64.86	64.62 pCt.
H	6.30	6.39 »

Um die Constitution der Alkylisophtalsäuren festzustellen wurden  $1\frac{1}{2}$  g der Isobutylisophtalsäure mit einer Mischung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure nach Fittig's Methode 4 Stunden am Rückflusskühler oxydirt, das Product mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Säure wurde mit heissem Wasser ausgezogen, wobei eine geringe Menge der unveränderten Säure zurückblieb.

Die in Lösung gegangene Säure zeigte alle Eigenschaften der Trimesinsäure  $C_6H_3(COOH)_3$ . Sie wurde in das Ammoniumsalz übergeführt, die heisse Lösung des letzteren mit Chlorbaryum versetzt. Es schied sich genau entsprechend den Angaben von Fittig und Furtenbach <sup>1)</sup> das charakteristische Baryumsalz der Trimesinsäure nach wenigen Minuten in langen, seideglänzenden Nadeln ab. Die Analyse gab die berechneten Werthe.

Es ist hierdurch die symmetrische Structur der Isobutylisophtalsäure und damit jedenfalls auch die der anderen Alkylisophtalsäuren erwiesen.

Die Phenylisophtalsäure,  $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown (COOH)_2 \end{matrix}$ , wird aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure gewonnen. In Folge der geringeren Löslichkeit ihres Baryumsalzes wird ein Theil dieser Säure aus dem in heissem Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher die Baryumsalze der Oxalsäure und Kohlensäure enthält, gewonnen.

Die Säure wird durch Auskochen mit Petroleumäther und nachheriges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, in welchem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, rein erhalten.

Die Analyse der Phenylisophtalsäure gab folgende Zahlen:

0.2833 g gaben 0.7172 g Kohlensäure und 0.1054 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_4$	Gefunden
C	69.42	69.18 pCt.
H	4.13	4.13 »

Die Säure schmilzt erst über  $310^\circ$ . Durch Erhitzen ihres Calciumsalzes wird sie glatt in Kohlensäure und Diphenyl  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$  zerlegt, welches durch seinen Schmelzpunkt ( $70^\circ$ ) und seine sonstigen Eigenschaften identificirt wurde.

Bei der Ausführung der vorstehend mitgetheilten Versuche, mit deren Fortsetzung ich beschäftigt bin, habe ich mich der sehr dankenswerthen Unterstützung des Hrn. Dr. A. Förster zu erfreuen gehabt.

<sup>1)</sup> Fittig und Furtenbach, Ann. Chem. Pharm. 147, 295.