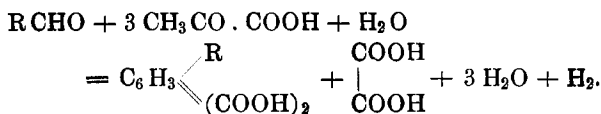


279. O. Doebner: Ueber symmetrische Alkylisophtalsäuren.
[Zweite Mittheilung.]

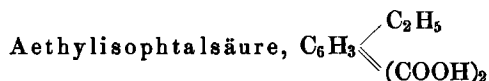
(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.)

(Eingegangen am 15. Mai.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich eine Methode zur Synthese symmetrischer Alkylisophtalsäuren beschrieben, durch welche die von Finckh beobachtete Bildung der Uvitinsäure aus Brenztraubensäure und Barytwasser aufgeklärt wird, und welche darin besteht, dass eine Mischung eines beliebigen Aldehyds mit Brenztraubensäure und Barytwasser unter Bildung einer Alkylisophtalsäure reagirt:



Diese in ihren einzelnen Stadien bereits gekennzeichnete Reaction, bei welcher als constantes Nebenproduct Oxalsäure sich bildet, ist inzwischen Gegenstand weiterer Untersuchung gewesen. Allerdings haben die Versuche, die Zwischenproducte der Reaction zu fixiren, welche ich in der ersten Abhandlung andeutete, noch nicht zum erwünschten Resultat geführt. Die damals entwickelte Anschauung über den Verlauf der Reaction, so viel Wahrscheinlichkeit sie auch für sich hat, kann deshalb noch nicht als experimentell sicher begründet angesehen werden. Auf die intermediäre Bildung solcher Zwischenproducte, durch deren Beimengung die Reindarstellung der Alkylisophtalsäuren erschwert wird, deutet die Thatsache hin, dass durch länger fortgesetztes Kochen der Mischung der Brenztraubensäure und der Aldehyde mit Barytwasser die Säuren in reinerem Zustande gewonnen werden, weil hierdurch die Zwischenproducte offenbar vollständiger in die Endproducte der Reaction übergeführt werden. In der früheren Abhandlung sind die mittelst der neuen Reaction dargestellten Säuren nur kurz beschrieben; durch die nachfolgende nähere Charakteristik der einzelnen Säuren werden die früheren Angaben vervollständigt und in einigen unwesentlichen Punkten berichtigt.



Zur Gewinnung dieser Säure ist folgendes Verfahren geeignet: Die Mischung von Brenztraubensäure (50 gr) und Propylaldehyd

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2377.

(16 g) wird mit Barytwasser (120 g krystallisirtes Baryumhydroxyd in 1 L Wasser gelöst) in einem geräumigen Kolben 15 bis 20 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Der entstandene Niederschlag von oxalsaurem und kohlsaurem Baryum wird heiss abfiltrirt, die filtrirte Lösung eingedampft und durch Salzsäure die Aethylisophtalsäure abgeschieden. Es zeigte sich, dass durch die verlängerte Einwirkung des Barytwassers die Säure sofort reiner erhalten wird, als unter den früher angewandten Verhältnissen. Die Säure wird sodann am besten aus einer Mischung gleicher Theile Aceton und Wasser umkrystallisirt. Die Eigenschaften der in Blättchen (Schmp. 263°) krystallisirenden Aethylisophtalsäure sind bereits früher beschrieben.

Von den Salzen der Alkylisophtalsäuren sind hauptsächlich die Baryum- und Calciumsalze analysirt worden. Dieselben werden durch Kochen der in Wasser suspendirten Säuren mit Baryumcarbonat resp. Calciumcarbonat erhalten. Sie sind in Wasser grösstentheils leicht löslich und krystallinisch.

Das Baryumsalz $C_{10}H_8O_4Ba + 5H_2O$

scheidet sich erst aus sehr concentrirter Lösung in nadelförmigen Krystallen aus. Es enthält in lufttrockenem Zustande 5 Mol. Krystallwasser, von denen $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser bei 140° entweichen, während die übrigen $1\frac{1}{2}$ Mol. selbst bei 200° nicht ausgetrieben werden. Die Baryumsalze der Alkylisophtalsäuren werden durch Glühen mit conc. Schwefelsäure nur sehr schwierig zersetzt, die Baryum-Bestimmungen wurden daher durch Kochen der Salze mit verdünnter Schwefelsäure und Auskochen des Baryumsulfates mit Alkohol ausgeführt.

0.5796 g verloren bei 140° 0.1026 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_8O_4Ba + 5H_2O$	Gefunden
$3\frac{1}{2} H_2O$ 15.03	15.19 pCt.

I. 0.5796 g bei 140° getrocknet gaben 0.3788 g Baryumsulfat.

II. 0.4422 g gaben 0.2893 Baryumsulfat.

Berechnet	Gefunden	
für $C_{10}H_8O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$	I.	II.
Ba 38.48	38.43	38.46 pCt.

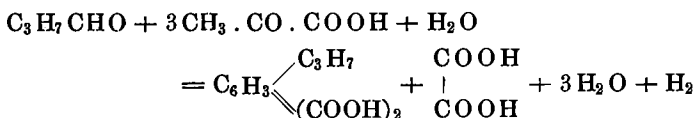
Das Calciumsalz $C_{10}H_8O_4Ca + 3H_2O$ bildet prismatische Krystalle, leicht in Wasser löslich, und enthält 3 Mol. Wasser, welche bei 130° entweichen.

I. 0.3360 g lufttrocken, verloren bei 130° 0.0657 Wasser = 19.54 pCt.
Theor. für $3H_2O$: 18.88 pCt.

II. 0.2703 g bei 130° getrocknet, gaben 0.0634 Calciumoxyd = 16.76 pCt.
Ca. Theor. für $C_{10}H_8O_4Ca$: 17.24 Ca.

Die Isopropylisophtalsäure, $C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH} < \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{(COOH)}_2 \end{matrix}$ wird nach

dem beschriebenen Verfahren aus Brenztraubensäure und Isobutylaldehyd gewonnen, entsprechend der Gleichung:



Die Ausbeute ist ungefähr die doppelte als diejenige an Aethylisophtalsäure: aus 50 g Brenztraubensäure und 20 g Isobutylaldehyd wurden 10 g der reinen Säure gewonnen. Die Säure wurde früher aus verdünntem Alkohol krystallisirt und konnte auf diese Weise von Spuren von Verunreinigungen, die den Schmelzpunkt etwas erniedrigen, kaum befreit werden. Besser gelingt die Reinigung durch mehrmaliges Krystallisiren aus verdünntem Aceton. Der Schmelzpunkt der reinen Säure, welcher früher bei 275 bis 276° beobachtet wurde, liegt bei 285°. Die Säure, welche in farblosen Blättchen krystallisirt, ist ebenso wie die Aethylisophtalsäure in kaltem Wasser kaum löslich, wenig in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, nzol, unlöslich in Petroleumäther.

Das Baryumsalz $C_{11}H_{10}O_4Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$

bildet kleine prismatische Krystalle und ist sehr hygroskopisch. Das im Exsiccator getrocknete Salz enthält $2\frac{1}{2}$ Molecül Wasser; bei 140° verliert es 2 Molecüle.

I. 0.7546 g verloren bei 140° 0.0641 Wasser = 9.16 pCt. Theor. für 2 Mol. Wasser: 9.27 pCt.

II. 0.6573 g bei 200° getrocknet, gaben 0.4370 Baryumsulfat = 39.09 pCt. Baryum.

III. 0.4898 g bei 140° getrocknet gaben 0.3248 Baryumsulfat.

	Theorie	Gefunden	
für $C_{11}H_{10}O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$	II.	III.	
Ba	38.92	39.09	38.99 pCt.

Das Calciumsalz $C_{11}H_{10}O_4Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$

bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

0.3007 g verloren bei 130° 0.0450 Wasser = 14.96 pCt. Theor. für $2\frac{1}{2}H_2O$: 15.46 pCt.

0.2567 g, bei 130° getrocknet, gaben 0.0590 Calciumoxyd.

	Theor.	Gefunden
für $C_{11}H_{10}O_4Ca$		
Ca	16.26	16.41 pCt.

Das Silbersalz $C_{11}H_{10}O_4Ag_2 + H_2O$

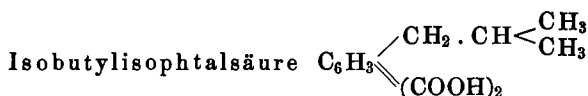
bildet ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält der Analyse zufolge 1 Molecül Wasser.

0.3155 g gaben 0.1570 Silber.

Theor.	Gefunden
für $C_{11}H_{10}O_4 Ag_2 + H_2O$	
Ag 49.99	49.79 pCt.

Aus der Lösung des Ammoniumsalses der Isopropylisophtalsäure werden ebenso wie das Silbersalz auch das Bleisalz, Kupfersalz und Quecksilbersalz als schwer lösliche, nicht krystallinische Niederschläge abgeschieden.

Die Isopropylisophtalsäure wird durch Erhitzen ihres Calciumsalzes und anderer Salze in Kohlensäure und Isopropylbenzol gespalten.



Zur Darstellung dieser Säure wurden auf 50 g Brenztraubensäure 25 g Isovaleraldehyd angewandt, die Menge der erhaltenen reinen Säure belief sich auf 8 g. Die aus verdünntem Aceton umkrystallisirte Säure bildet farblose Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt etwas höher, als er früher (260°) angegeben wurde, nämlich bei 269°. Die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze sind betreffs der Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln durchaus entsprechend denen der Isopropylisophtalsäure. Von den Salzen wurden das Baryumsalz, Calciumsalz und Silbersalz analysirt.

Das Baryumsalz, $C_{12}H_{12}O_4Ba + 3 H_2O$,

welches prismatische Krystalle bildet, ist leicht löslich in Wasser und sehr hygroskopisch. Das im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknete Salz enthält 3 Moleküle Wasser, von denen bei 140° nur 2 $\frac{1}{2}$ Moleküle entweichen.

0.7003 g verloren bei 140° 0.0712 g Wasser = 10.17 pCt.; Theorie für 2 $\frac{1}{2}$ H₂O = 10.95 pCt.

Die Analysen des bei 140° getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

- I. 0.5134 g gaben 0.3257 g Baryumsulfat.
- II. 0.6182 g gaben 0.3918 g Baryumsulfat.
- III. 0.5088 g gaben 0.3232 g Baryumsulfat.
- IV. 0.4978 g gaben 0.3153 g Baryumsulfat.

für $C_{12}H_{12}O_4Ba + \frac{1}{2} H_2O$	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
Ba	37.43		37.30	37.27	37.35	37.24

Das Calciumsalz, $C_{12}H_{12}O_4Ca + 2H_2O$,
krystallisirt aus sehr wenig Wasser mit 2 Molekülen Krystallwasser,
welche es bei 130° abgiebt.

0.6200 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0.0720 g Wasser
= 11.61 pCt.; Theorie für $2H_2O = 12.12$ pCt.

0.5232 g des entwässerten Salzes gaben 0.1142 g Calciumoxyd = 15.59 pCt.
Calcium; Theorie für $C_{12}H_{12}O_4Ca = 15.38$ pCt.

Das Silbersalz, $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$,
wird durch Silbernitrat aus der Lösung des Ammoniumsalzes der
Säure als schwer löslicher weisser Niederschlag gefällt.

0.3710 g, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0.1824 g
Silber = 49.16 pCt.; Theorie = 49.54 pCt.

Durch Erhitzen ihres Calciumsalzes mit Aetzkalk wird die Iso-
butylisophtalsäure in Isobutylbenzol und Kohlensäure zerlegt.

Oxydation der Isobutylisophtalsäure zu Trimesin- säure.

Durch die Oxydation der Uvitinsäure zu Trimesinsäure ist von
Baeyer die symmetrische Structur jener Säure erwiesen worden.
Zur Bestätigung der Structur der von mir dargestellten Alkylisophtal-
säuren wurde die Isobutylisophtalsäure mit einer Mischung von Ka-
liumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt ¹⁾. Die ent-
standene, aus heissem Wasser krystallisirte Säure erwies sich als
Trimesinsäure; sie bildet Prismen, welche über 300° schmelzen, in-
dess schon vorher sublimiren. Ihr Baryumsalz krystallisirt aus
Wasser in langen, seidglänzenden Nadeln.

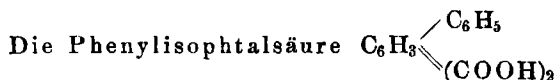
Die Analyse des aus dem Baryumsalz dargestellten Silbersal-
zes, welches kleine farblose Nadeln bildet, ergab folgende Werthe:

I. 0.3934 g gaben 0.2328 g Silber = 59.17 pCt.

II. 0.2067 g gaben 0.1230 g Silber = 59.50 pCt.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel $C_6H_3(COOAg)_3 + H_2O$,
welche 59,02 pCt. Silber erfordert.

Durch den Nachweis der Bildung von Trimesinsäure wird be-
stätigt, dass der Isobutylisophtalsäure und den analogen Säuren die-
selbe symmetrische Constitution wie der Uvitinsäure zukommt.



wird aus Brenztraubensäure und (50 g) und Benzaldehyd (30 g) durch
15 stündiges Kochen mit der angegebenen Menge Barytwasser ge-
wonnen. Die Ausbeute ist ebenfalls eine geringe; es wurden nicht

¹⁾ Vergl. die erste Mittheilung.

mehr als 8 g der reinen Säure erhalten. Da das Baryumsalz in heissem Wasser schwer löslich ist, findet es sich zum grossen Theil neben Baryumoxalat und Baryumcarbonat in dem Niederschlag, und nur zum Theil im Filtrat vor. Die Säure wird durch Salzsäure abgeschieden und zur Trennung von der gleichzeitig gebildeten Benzoëssäure mit Petroleumäther ausgekocht, in welchem sie unlöslich ist, sodann aus Eisessig umkrystallisirt. Sie bildet weisse, glänzende Blättchen, welche über 310° schmelzen, ist in Wasser, auch in der Wärme, sehr wenig löslich, löst sich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, in Eisessig ist sie in der Kälte wenig, in der Wärme leicht löslich.

Die Alkalisalze der Phenylisophtalsäure sind in Wasser leicht löslich, die Salze der alkalischen Erden und der meisten anderen Metalle schwer löslich.

Das Baryumsalz, $C_{14}H_8O_4Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$,

wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch Chlorbarium gefällt. Das im Exsiccator getrocknete Salz enthält $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und stellt kleine Nadeln dar. Bei 140° verliert es $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

0.8540 g, exsiccator-trocken, verloren bei 140° , 0.1206 Wasser = 14.12 pCt.; Theorie für $3\frac{1}{2}H_2O$: 13.75 pCt.

I. 0.7226 g, bei 200° getrocknet, gaben 0.4322 Baryumsulfat.

II. 0.6590 g gaben 0.3922 Baryumsulfat.

III. 0.6544 g gaben 0.3858 Baryumsulfat.

IV. 0.4719 g gaben 0.2790 Baryumsulfat.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{14}H_8O_4Ba + H_2O$		I.	II.	III.	IV.
Ba	34.68	35.16	34.99	34.66	34.76 pCt.

Das Calciumsalz, $C_{14}H_8O_4Ca$,

wurde ebenfalls durch Fällung erhalten und ist wie das Baryumsalz in Wasser schwer löslich. Das Salz bildet keine Krystalle.

I. 0.1750 g, bei 140° getrocknet, gaben 0.0346 Calciumoxyd.

II. 0.2582 g gaben 0.0500 Calciumoxyd.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{14}H_8O_4Ca$		I.	II.
Ca	14.28	14.12	13.83 pCt.

Das Kupfersalz, $C_{14}H_8O_4Cu$,

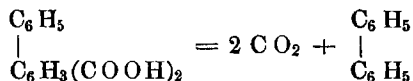
wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Kupfersulfat gefällt und stellt ein blaugrünes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. Bei 130° getrocknet ist das Salz wasserfrei.

0.1858 g gaben 0.0501 Kupferoxyd.

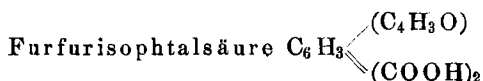
Ber. f. $C_{14}H_8O_4Cu$		Gefunden
Cu	21.92	21.54 pCt.

Das Silbersalz und Bleisalz der Phenylisophtalsäure sind weisse, schwer lösliche Niederschläge, deren Analysen keine constanten Zahlen lieferten.

Durch Abspaltung von Kohlensäure aus Phenylisophtalsäure war Diphenyl zu erwarten:



Um diese Zerlegung auszuführen, wurde 1 g des Calciumsalzes, mit Aetzkalk gemischt, in einem kleinen Siedekolben erhitzt. Als bald gingen die Dämpfe des Kohlenwasserstoffs Diphenyl über, an ihrem charakteristischen Rosengeruch kenntlich. Der erstarrte Kohlenwasserstoff wurde aus wenig Benzol krystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt des Diphenyls von 70° C. Die Spaltung erfolgt nahezu quantitativ. Die Phenylisophtalsäure ist isomer mit den vier bereits bekannten Diphenyldicarbonsäuren, welche die Carboxylgruppen in den beiden Phenylgruppen vertheilt enthalten. Eine Säure von dieser Zusammensetzung, welche beide Carboxylgruppen in demselben Benzolkern enthält, war bisher nicht bekannt.



Durch Einwirkung von Barytwasser auf eine Mischung von Furfurol (28 g) und Brenztraubensäure (50 g) wird die Furfurisophtalsäure erhalten, indess sinkt die Ausbeute hier auf ein Minimum herab (1 g). Das Baryumsalz der Säure ist in heissem Wasser löslich. Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene rohe Säure wurde aus verdünntem Aceton mehrmals umkrystallisirt. Sie bildet derbe, glänzende Nadeln, welche etwa bei 290° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist schwer löslich in Wasser, wird dagegen von Alkohol, Aether, Aceton, Benzol leicht aufgenommen.

0.2420 g gaben 0.5457 Kohlensäure und 0.0772 Wasser.

	Ber. f. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5$	Gefunden
C	62.07	61.49 pCt.
H	3.45	3.55 >

Das Bleisalz, Silbersalz und Kupfersalz sind schwer lösliche Niederschläge.

Die geringe zur Verfügung stehende Menge der Säure hat eine eingehendere Untersuchung derselben vorläufig verhindert. Es war von besonderem Interesse, aus derselben das noch nicht bekannte Furfurbenzol ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$). C_6H_5 abzuspalten. Die zu diesem Zweck gewöhnlich angewandte Methode, Erhitzen des Calciumsalzes mit Aetz-

kalk lieferte ein negatives Resultat in Folge eintretender tieferer Zersetzung. Erhitzt man dagegen das trockene Silbersalz oder Bleisalz, so tritt ein dem Diphenyl im Geruch ähnlicher öliger Körper auf, der die gesuchte Substanz zu sein scheint.

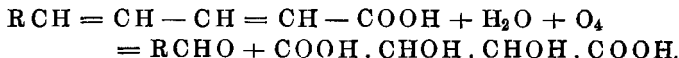
Hrn. Dr. A. Förster bin ich für die Unterstützung bei den beschriebenen Versuchen zu bestem Dank verpflichtet.

280. O. Doebner: Ueber die Bildung inactiver Weinsäure durch Oxydation des Phenols mit Permanganat.

(Eingegangen am 15. Mai.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Halle.]

Durch eine vor Kurzem mitgetheilte Untersuchung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass eine Reihe ungesättigter Säuren von der allgemeinen Formel $RCH=CH-CH=CH-COOH-$ die Cinnamencylacrylsäure, Piperinsäure und Sorbinsäure — durch Permanganat bei niederer Temperatur in Traubensäure und einen Aldehyd gespalten wird im Sinne der Gleichung:



Diese Zerlegung lässt über die Structur jener Säuren keinen Zweifel, sie deutet das Vorhandensein zweier doppelt gebundener Kohlenstoffpaare $-CH=CH-$ an, von denen das eine gespalten, das andere durch Anlagerung von Hydroxylgruppen in die Gruppe $-CHOH.CHOH-$ übergeführt wird.

Da die Traubensäure nach Kekulé und Anschütz²⁾ durch Oxydation der Fumarsäure mittelst Permanganat entsteht, während die Maleinsäure bei gleicher Behandlung in inactive Weinsäure übergeht, so erscheint der Schluss berechtigt, dass die Kohlenstoffkette $=CH-CH=CH-COOH$, aus welcher die Traubensäure gebildet wird, in jenen Säuren dieselbe Atomlagerung, wie die Fumarsäure besitzt. Die partielle Zerlegung durch Oxydation mit Permanganat ist demnach nicht nur ein sehr brauchbares Mittel zum Nachweis von Doppelbindungen, sondern sie dürfte auch Aufschlüsse über stereochemische Structurfragen liefern. Dieser Gedanke gab mir zu Versuchen Anlass, mittelst dieser Methode eine Spaltung des Benzolkerns

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2372.

²⁾ Kekulé und Anschütz, diese Berichte XIII, 2150; XIV, 713.