

318. H. v. Pechmann, W. Bauer und J. Obermiller:
 Ueber eine Synthese von Benzolabkömmlingen aus
 Glutaconsäureester.

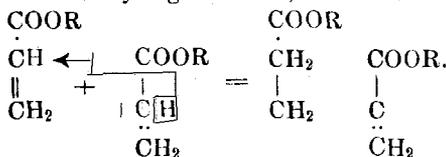
[Mitgetheilt von W. Bauer und J. Obermiller.]

(Eingegangen am 4. Mai 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vorliegende Untersuchungen wurden in den Jahren 1900/1901 im Tübinger Universitätslaboratorium ausgeführt. Durch den unerwarteten Tod v. Pechmann's hat sich die Veröffentlichung verzögert; ein kurzes Referat hierüber wurde von W. Bauer bereits in einer Sitzung der Tübinger chemischen Gesellschaft¹⁾ im Frühjahr 1902 gehalten.

Wir müssen gleich vorausschicken, dass in Folge des Uebergangs der v. Pechmann'schen Bibliothek in andere Hände ein Theil der betreffenden Manuscripte verloren ging und leider nicht mehr zu beschaffen war.

Diese Arbeit bildet eine Fortsetzung der schönen v. Pechmann'schen Untersuchungen über die Polymerisationsproducte ungesättigter, aliphatischer Säureester durch Natriumalkoholat²⁾. Wie durch diese Untersuchungen festgestellt ist, lassen sich ungesättigte, aliphatische Säuren in Form ihrer Ester durch Natriumäthylat zu höher molekularen Verbindungen condensiren, welche genau dieselbe procentische Zusammensetzung haben wie das Ausgangsproduct. Es wurde so aus der Aconitsäure die Diaconitsäure, aus der Crotonsäure die Dicrotonsäure³⁾, aus der Acrylsäure die Diacrylsäure⁴⁾ erhalten. Diese Condensation geht bekanntlich so vor sich, dass sich unter intermediär zu denkender Anlagerung und Wiederabspaltung von Natriumäthylat 2 Moleküle Ester mit Auflösung einer Doppelbindung derart aneinanderlagern, dass das α -Kohlenstoffatom des einen Moleküls mit dem β -Kohlenstoffatom des anderen Moleküls sich verbindet, wobei in den bisher beobachteten Fällen das betreffende α -ständige Wasserstoffatom an das α -Kohlenstoffatom des anderen in Reaction tretenden Moleküls wandert. Auf diese Weise ist z. B. der Uebergang der Acrylsäure in Diacrylsäure, eine α -Methylenglutarsäure, zu erklären:

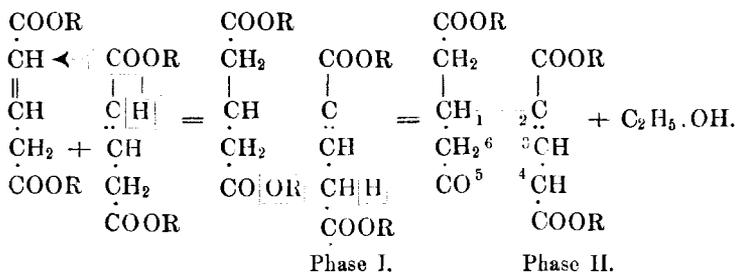


¹⁾ Chem.-Zeitung vom 8. März 1902, S. 221.

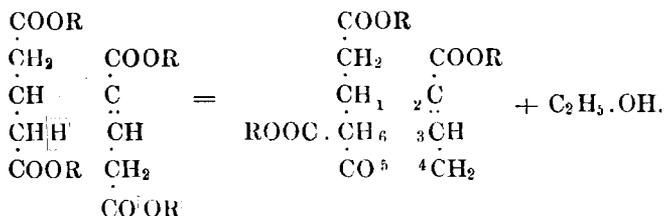
²⁾ Diese Berichte 36, 4508 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 33, 3323 [1900].

⁴⁾ Inaug.-Dissertation, Tübingen 1901. O. Röhm, Ueber Polymerisationsproducte der Acrylsäure. — Diese Berichte 34, 427, 573 [1901].

Zuerst wurde diese Reaction von v. Pechmann am Glutaconsäureester¹⁾ beobachtet, ohne dass es ihm jedoch damals gelungen wäre, die Constitution der erhaltenen vierbasischen Diglutaconsäure festzustellen. Von anderer Seite²⁾ wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Verbindung ein Cyclobutan zu Grunde liegt. Bei Wiederaufnahme dieser Versuche machten wir nun die Beobachtung, dass ganz andere Producte erhalten werden, wenn die Condensation bei gelinder Wärme ausgeführt wird³⁾. Das Hauptproduct ist ein schön krystallisirender Ester, welcher aus 2 Molekülen Glutaconsäureester unter Austritt von einem Molekül Alkohol entstanden ist. Die Reaction ging in der Weise vor sich, dass zunächst 2 Moleküle Ester nach Art der oben erklärten Diacrylsäure-Condensation zusammentraten unter Auflösung einer Doppelbindung (Phase I). Sodann erfolgt Ringschluss unter Alkoholaustritt in ähnlicher Weise wie beim Uebergang des γ -Acetylbuttersäureesters⁴⁾ in Dihydroresorcin. In beiden Fällen reagirt das ε -Kohlenstoffatom, das sich in α -Stellung zu einer sauren Gruppe befindet, mit der Carboxylgruppe. In unserem Falle entsteht so der Triäthylester einer Dihydro-5-oxyphelessigsäure-2,4-dicarbonssäure (Phase II).



Möglicherweise verläuft der Ringschluss (Phase II) etwas anders, im Sinne der folgenden Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 32, 2301 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 34, 678 [1901].

³⁾ Diese Berichte 33, 3323 Anm. [1900].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 294, 253 [1897].

Man würde in diesem Falle statt einer 2.4-Dicarbonsäure eine solche mit 2.6-Stellung erhalten. Welche von beiden Formeln die richtige ist, können wir nicht entscheiden, doch haben wir damals der Ersteren den Vorzug gegeben.

Ob diesen Condensationsproducten die Ketoformel oder die entsprechende Enolformel zukommt, war nicht festzustellen, da es uns weder gelang, ein Oxim, noch ein Acetylproduct zu erhalten. Zwar reagirt der Ester schwach sauer und löst sich auch ohne Veränderung in Soda auf; doch ist dies kein zwingender Beweis für die Enolformel, da es denkbar ist, dass die in Stellung 4 befindliche Gruppe

>CH.COOR sich umgelagert hat in $\text{>C:C<} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OR} \end{matrix}$, wie eine ähnliche

Gruppierung für den Dicarboxylglutaconsäureester auf chemischem und physikalischem Wege von Conrad und Guthzeit¹⁾, sowie Drude²⁾ nachgewiesen ist. Eine ähnliche Ansicht vertritt auch Henrich³⁾ betreffs des Glutaconsäureesters. Mit Eisenchlorid giebt sowohl unser Dihydrobenzolderivat, wie der erwähnte Dicarboxylglutaconsäureester eine tiefblaue Färbung, was vielleicht mit eben dieser Atomgruppierung zusammenhängt. Für eine solche Annahme spricht auch wohl das merkwürdige Verhalten des Esters, beim Verseifen nur zwei Alkoholgruppen abspalten zu lassen, während sich glatt drei abspalten, nach Ueberführung in ein echtes Benzolderivat durch Wegoxydiren der beiden hydrirenden Wasserstoffe mit Brom, wobei dann die eben erwähnte Atomgruppierung nicht mehr möglich ist.

Was die Verseifung selbst betrifft, so wird durch Lösen in kaltem, alkoholischem Kali nur eine Alkoholgruppe abgespalten. Durch Kochen mit Kalilauge erfolgt die Abspaltung einer zweiten Alkoholgruppe; dagegen gelang es nicht, wie schon erwähnt, die dritte Alkoholgruppe auch noch abzuspalten. Der zuerst austretende Alkoholrest gehörte jedenfalls dem Essigsäurerest an, weil dieser nur einmal verseifte Körper beim Schmelzen keine Zersetzung erleidet, während der zweimal verseifte Ester unter Gasentwicklung (Kohlensäure) schmilzt. Dieser Essigsäurerest, der beständiger ist, bleibt nämlich auch bei der später erfolgenden Abspaltung der beiden anderen Carboxylgruppen intact.

Die Ueberführung des unverseiften Esters in ein echtes Benzolderivat gelang mit Brom. Das entstandene Product hielt hartnäckig geringe Spuren von Brom zurück. Mit Eisenchlorid geben diese echten Benzolderivate nunmehr kirschrothe Färbungen. Durch Verseifung mit Kalilauge spaltet dieser nicht mehr hydrirte Ester glatt

¹⁾ Ann. d. Chem. **222**, 249 [1884]; diese Berichte **23**, 3179 [1890].

²⁾ Diese Berichte **30**, 962 [1897].

³⁾ Diese Berichte **35**, 1663 [1902].

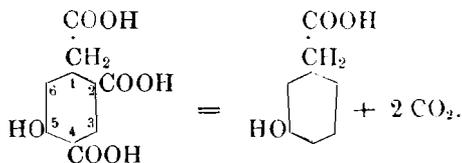
drei Alkoholgruppen ab, unter Bildung einer Tricarbonsäure, welche unter Gasentwicklung schmilzt. Beim Erhitzen derselben mit Kalk tritt starker Kresolgeruch auf.

Dass im Molekül eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, wurde sowohl durch Alkylieren wie Acetylieren derselben bewiesen. Diese Derivate geben alsdann keine Eisenreaction mehr.

Die rothe Eisenreaction spricht für die *o*-Stellung von OH zu COOH, wie sie z. B. auch die *o*-Oxyisophtalsäure zeigt.

Dass zwei COOH-Gruppen nicht in *o*-Stellung zu einander stehen können, beweist die fehlende Fluoresceinreaction.

Der Nachweis für die *m*-Stellung der OH-Gruppe zum Essigsäurerest gelang durch Abspaltung der beiden anderen COOH Gruppen mit Salzsäure im Rohr, wobei in guter Ausbeute die bekannte *m*-Oxyphenylessigsäure erhalten wurde:



Wie oben erwähnt, kann die COOH-Gruppe in 4-Stellung möglicherweise auch in 6-Stellung stehen, doch ändert dies am Endresultate nichts. Der Beweis für die Stellung dieser Carboxylgruppe wäre vielleicht dadurch möglich, dass man nach Methylirung der OH-Gruppe, welche mit Diazomethan sehr gut gelingt, den Essigsäurerest zur Carboxylgruppe oxydirt und auf diese Weise zu einer der bekannten Phenoltricarbonsäuren gelangt. Diesbezügliche Versuche konnten leider nicht zu Ende geführt werden.

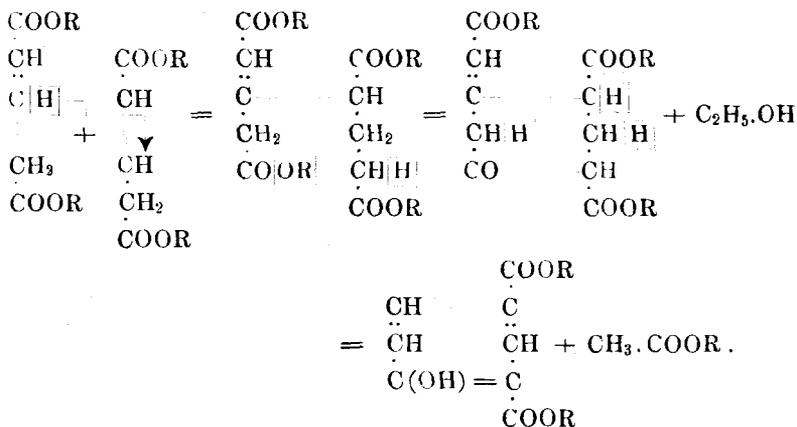
Eine andere Abspaltung der beiden Carboxylgruppen gelingt auch mit Bromwasser. Es entsteht hierbei eine Tribrom-*m*-oxyphenylessigsäure,



unter Entweichen von Kohlensäure. Dieselbe Säure erhält man auch durch Bromiren von *m*-Oxyphenylessigsäure.

Neben diesem Dihydrobenzolderivat entsteht bei der Condensation des Glutaconsäureesters mit Natriumäthylat ausserdem noch ein echter Benzolabkömmling, welcher sich aus der alkoholischen Mutterlauge des Hauptcondensationsproductes mit Wasserdampf in geringer Menge isoliren lässt. Dieser Körper ist in Soda unlöslich und giebt tiefrothe

Eisenreaction Durch Verseifen mit Kalilauge spalten sich zwei Alkoholgruppen ab, und es entsteht eine zweibasische Oxysäure, die beim Destilliren mit Kalk einen Geruch nach Phenol entwickelte und durch Analyse und sonstiges Verhalten sich als identisch erwies mit 4-Oxyisophthalsäure. Die Ausbeute an diesem 4-Oxyisophthalsäurediäthylester steigerte sich, als zur Condensation ein nicht ganz frisch bereitetes Aethylat verwendet wurde. Denselben Körper erhielten auch Perkin und Lawrence¹⁾ durch Erhitzen von Natriumglutaconsäureester mit Alkohol unter Druck auf 150° als Hauptproduct. Eine Erklärung über die Bildung dieses Esters führen die Autoren nicht an. Ohne Zweifel verläuft die Reaction ganz ähnlich wie oben, nur mit dem Unterschiede, dass jetzt das Wasserstoffatom des β Kohlenstoffatoms, das an der Condensation theilnimmt, zum β Kohlenstoffatom des anderen Moleküls wandert, was sich durch eine im umgekehrten Sinne zu denkende Anlagerung von Natriumäthylat leicht erklären liesse. Der Ringschluss erfolgt in der gleichen Weise, nur entsteht jetzt statt des Essigsäureabkömmlings ein unbeständiges Methylencarbonsäurederivat, welches unter Selbstoxydation (des Rings) Essigester abspaltet und dabei in 4-Oxyisophthalsäureester übergeht:



Spezieller Theil.

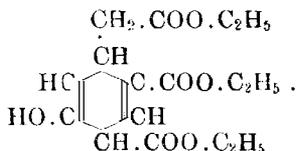
Condensation des Glutaconsäureesters mit Natriumäthylat.

18.25 g scharf getrocknetes Natriumäthylat wurden mit 200 g absolutem, natriumtrocknem Aether übergossen und unter Umschwenken mit einer Mischung von 50 g Glutaconsäureäthylester und 50 g abso-

¹⁾ Proc. chem. Soc. 17, 47 [14. 3. 1901].

lutem Aether in kleinen Portionen ohne äussere Kühlung versetzt. Die Masse verwandelte sich unter Selbsterwärmung in einen dicken, weissen Brei. Nun wurde 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten Wasser zugesetzt, bis die am Boden haftende, gelbe, durchscheinende Masse in Lösung gegangen war. Der Aether wurde nochmals mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt: er enthielt nur noch wenig unveränderten Ester. Die vereinigten, alkalischen Lösungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich ein gelbes Oel aus, das nach einigem Stehen erstarrte. Getrocknet waren es 26 g. Durch Lösen in kaltem Alkohol und vorsichtigen Wasserzusatz erhielten wir den Triäthylester der

Dihydro-5-Oxy-Phenyllessigsäure-2.4-Dicarbonsäure,



Bei Aufstellung dieser Formel haben wir willkürlich die Enolform angenommen (siehe theoretischen Theil). Es waren weisse Nadelchen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 82° zeigten. (Ausbeute 15 g.)

Der Körper ist beim Erhitzen flüchtig, leicht in organischen Lösungsmitteln, ebenso in Soda, langsamer in Bicarbonat löslich, spurensweise auch in Wasser mit schwach saurer Reaction. Mit Eisenchlorid entsteht eine tiefblaue Färbung. Permanganat entfärbt er.

Mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid, auch mit Essigsäureanhydrid, konnten keine Derivate erhalten werden.

Die Analysen, deren gut stimmende Resultate leider verloren gingen, ergaben, dass zwei Moleküle Glutaconsäures' er unter Austritt von einem Molekül Alkohol zusammengetreten waren.

Diäthylester der Dihydro-5-Oxy-Phenyllessigsäure-2.4-Dicarbonsäure.

Er wird erhalten durch vorsichtiges Lösen des Triäthylesters in kaltem, alkoholischem Kali mit nachfolgendem Ansäuern.

Weisse Nadelchen vom Schmp. 112—113° (aus verdünntem Alkohol). Sie schmelzen ohne Zersetzung. Dieser Körper ist, wohl durch partielle Verseifung entstanden, auch schon in der Mutterlauge vom Umkrystallisiren des rohen Condensationsproductes enthalten. Er scheidet sich beim längeren Stehen aus derselben in farblosen Krystallkrusten ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren sich als mit obigem Körper identisch erweisen.

Der Ester hat die Neigung, ölig auszufallen, und krystallisirt mitunter erst nach längerem Stehen. Er löst sich spielend in Alkalien, auch in Bicarbonat, ebenso in fast allen organischen Lösungsmitteln. Mit Eisenchlorid giebt er gleichfalls tiefblaue Färbung. Permanganat wird entfärbt.

0.1437 g Sbst.: 0.2963 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1447 g Sbst.: 0.3005 g CO₂, 0.0762 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₇. Ber. C 56.37, H 6.04.
Gef. » 56.23, 56.63, » 6.06, 5.85.

Monoäthylester der Dihydro-5-Oxy-Phenylelessigsäure- 2,4-Dicarbonensäure.

Er wird erhalten aus beiden obigen Estern durch 10 Minuten langes Kochen mit der 30-fachen Menge 10-procentiger Kalilauge.

Schöne Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 154° (unter Zersetzung). Er ist schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform, leichter in Alkohol und Eisessig, nicht in Wasser. Eisenchloridreaction blau. Permanganat wird entfärbt.

Die auf die Zusammensetzung C₁₃H₁₄O₇ stimmenden Analysen sowie Titrationen sind verloren gegangen.

Triäthylester der 5 Oxy-Phenylelessigsäure- 2,4-Dicarbonensäure.

Er wird erhalten aus dem oben erwähnten Triäthylester des Dihydroderivates durch Oxydation mit Brom.

1 Theil Ester wurde in 5 Theilen Chloroform kalt gelöst und mit 5 Theilen einer 10-procentigen Lösung von Brom in Chloroform (1 Mol.) versetzt. Beim Verdunsten des Chloroforms in gelinder Wärme entwichen Ströme von Bromwasserstoff. Es hinterblieb ein Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrte. Der Körper wurde erst auf Thon abgepresst und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so weisse Nadeln vom Schmp. 81°.

Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether, sehr langsam in Soda. Die Lösung, auch in sehr verdünntem Alkohol, reagirt neutral. Mit Eisenchlorid entsteht eine kirschrothe Färbung. Permanganat wird nicht entfärbt.

Der Körper war selbst nach 10-maligem Umkrystallisiren immer noch schwach bromhaltig.

Eine ausgeführte Brombestimmung ergab noch ca. 0.9 pCt. Brom.

0.1361 g Sbst.: 0.2925 g CO₂, 0.0769 g H₂O. — 0.1181 g Sbst.: 0.2536 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₁₆H₂₀O₇. Ber. C 59.2, H 6.2.
Gef. » 58.6, 58.6, » 6.2, 5.9.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktniedrigung in Benzol
nach Beckmann.

Angew. Benzol: 17.5 g. 0.1107 g Sbst. 0.1^o Depress. = 316 Mol.-Gew.

0.1260 g Sbst.: 0.11^o Depress. = 327 Mol.-Gew.

Mittleres Mol.-Gew. = 322.5. Ber. Mol.-Gew. = 324.

Triäthylester der acetylierten 5-Oxy-Phenylelessigsäure- 2.4-Dicarbonssäure.

0.5 g des mit Brom oxydirten Esters wurden in einem Gemisch von 2 g Essigsäureanhydrid und 8 g Pyridin gelöst. Nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde in Wasser gegossen, und das abgeschiedene Product aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper war vollständig bromfrei. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 59^o.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des nicht acetylierten Esters ähnlich, die Eisenchloridreaction fehlt — ein Beweis, dass keine freie Hydroxylgruppe mehr vorhanden ist.

0.1256 g Sbst.: 0.2708 g CO₂, 0.0677 g H₂O.

C₁₈H₂₂O₈. Ber. C 59.00, H 6.00.

Gef. » 58.80, » 6.00.

Der Methyläther dieses mit Brom behandelten Esters lässt sich gleichfalls leicht erhalten durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali, oder besser mit Diazomethan in methylalkoholisch ätherischer Lösung durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur. Derselbe bildet seidenglänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 78^o. Mit Eisenchlorid giebt er gleichfalls keine Reaction.

5-Oxy-Phenylelessigsäure-2.4-Dicarbonssäure.

Der mit Brom oxydirte Ester giebt beim 15 Minuten langen Kochen mit der 30-fachen Menge 10-procentiger Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern in der Hitze eine Säure, die aus viel Wasser oder verdünntem Alkohol nach längerem Stehen in derben, weissen Nadelchen krystallisirt. Sie schmelzen bei 250—255^o. Bei nur 5 Minuten langem Kochen und Ansäuern in der Kälte erhielten wir eine noch kaliumhaltige Säure in feinen Nadelchen vom Schmp. 212^o. Vermuthlich war es ein saures Kaliumsalz.

Die freie Säure löst sich zu etwa 2 pCt. in kochendem Wasser. Sie bildet schwer lösliche, nicht umkrystallisirbare Kupfer- und Silber-Salze.

Mit Bromwasser giebt die wässrige Lösung sofort eine milchige Trübung durch Abscheidung von Tribrom-*m*-oxyphenylelessigsäure (s. u.).

0.1471 g Sbst.: 0.2668 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1797 g Sbst.: 0.3250 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.1402 g Sbst.: 0.2540 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 0.1830 g CO₂, 0.0333 g H₂O.

C₁₀H₈O₇. Ber. C 50.0,

H 3.3.

Gef. » 49.5, 49.32, 49.4, 49.22, » 3.5, 3.5, 3.4, 3.6.

Titration: 0.2301 g Sbst. brauchten 28.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

Für C₁₀H₈O₇ als dreibasische Säure berechnet: 28.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Die Säure mag noch Spuren des sauren Kaliumsalzes enthalten haben, wodurch sich der zu nieder gefundene Kohlenstoffgehalt erklären liesse.

m-Oxyphenyl-essigsäure.

Sie wird aus der obigen 5-Oxyphenylelessigsäure-2.4-dicarbonensäure erhalten, indem man 1 g derselben mit 20 ccm Salzsäure im Rohr 2—3 Stdn. auf 200° erhitzt. Die gelblich gefärbte Lösung, welche wenige schwarze Flocken enthielt und nach Phenol (wohl Zersetzung) roch, wurde erst mit überschüssiger Soda versetzt und ausgeäthert, wobei nur geringe Spuren eines öligen Productes in Lösung gingen. Alsdann wurde wieder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und sehr oft ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Abdestilliren einen strahlig krystallinischen Rückstand, welcher, mehrmals aus Benzol umkrystallisirt, schwach-gelbliche Nadeln vom Schmp. 129° bildete. Dieselben erwiesen sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften, namentlich die bläuliche, rasch verblässende Eisenreaction, als identisch mit der bekannten *m*-Oxyphenylelessigsäure.

Mit Bromwasser entstand ein aus farblosen Nadeln bestehendes Tribromproduct, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 237° hatte (s. u.).

0.1137 g Sbst. (lufttrocken): 0.2610 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1056 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2437 g CO₂, 0.0492 g H₂O.

C₈H₅O₃. Ber. C 63.15, H 5.25.

Gef. » 62.60, 62.95, » 5.30, 5.2.

Tribrom-*m*-Oxyphenylelessigsäure.

1 g 5-Oxyphenylelessigsäure-2.4-dicarbonensäure wurde in 200 ccm Wasser heiss gelöst und nach dem Erkalten mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, wobei milchige Trübung eintrat. Auf Zusatz von schwefliger Säure bis zur Entfärbung wurde überraschender Weise die Lösung momentan wasserklar. Alsbald trat von neuem Trübung ein, und das Tribromproduct schied sich in feinen, weissen Nadelchen ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildeten dieselben lange, derbe, farblose Nadeln, die bei 237° unter Bräunung schmolzen. Diese Säure gab keine Eisenchloridreaction mehr. Sie war in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich, ebenso in Carbonaten. Dieselbe

Säure entstand, wie schon oben erwähnt, durch Bromiren der *m*-Oxyphenyllessigsäure.

0.1961 g Sbst.: 0.1780 g CO₂, 0.0234 g H₂O. — 0.2149 g Sbst. (nach Carius): 0.3117 g AgBr.

C₈H₅O₃Br₃. Ber. C 24.7, H 1.3, Br 61.7.
Gef. » 24.7, • 1.3, » 61.7.

Diäthylester der 4-Oxy-isophtalsäure.

Dieser Körper wurde aus der Mutterlauge vom Umkrystallisiren des rohen Condensationsproductes durch mehrstündige Destillation mit Wasserdampf erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte er in weissen Nadeln vom Schmp. 57°¹⁾.

Mit Wasserdampf war er leicht flüchtig unter Auftreten eines charakteristischen Geruchs. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, langsam auch in Alkalien, nicht in Bicarbonat. Mit Eisenchlorid gab er eine kirschrothe Färbung. Gegen Permanganat war er beständig.

0.1368 g Sbst.: 0.3020 g CO₂, 0.0727 g H₂O. — 0.1453 g Sbst.: 0.3203 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₅. Ber. C 60.5, H 5.9.
Gef. » 60.2, 60.12, » 5.9, 5.95.

4-Oxy-isophtalsäure

wurde erhalten aus obigem Diäthylester durch 10 Minuten langes Kochen mit der 30-fachen Menge 10-procentiger Kalilauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Die Säure bildete, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Blättchen vom Schmp. 305°.

Mit Eisenchlorid gab sie rothe Färbung. Permanganat entfärbte sie nicht. Sie löste sich in heissem Alkohol, ebenso in starker Essigsäure in der Wärme, und krystallisirte aus Letzterer beim Verdünnen in kleinen Prismen. Beim Ueberhitzen im Rohr entwich Kohlensäure unter Auftreten eines phenolähnlichen Geruchs.

0.1401 g Sbst.: 0.2699 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.0695 g Sbst.: 0.1346 g CO₂, 0.0218 g H₂O.

C₈H₆O₅. Ber. C 52.7, H 3.3.
Gef. » 52.54, 52.8, » 3.4, 3.48.

Das ganze Verhalten der Säure stimmte durchaus mit der bekannten 4-Oxyisophtalsäure überein, welche auch von Perkin und Lawrence auf ähnlichem Wege, aber bei höherer Temperatur (l. c.), ausschliesslich erhalten wurde.

Elberfeld, 15. April 1904.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Cie.

¹⁾ Diese Berichte 11, 380 [1878] ist Schmp. 52° angegeben.