

nicht auf das Vorhandensein von Beimengungen in den untersuchten Präparaten zurückführen lassen¹⁾, hat man eine Erklärung, wenn man annimmt, dass in diesen Präparaten neben rechtsdrehendem Glutamin die optische Antipode des Letzteren in wechselnder Menge sich vorfand²⁾. Ob mit Hilfe einer solchen Annahme auch die Wahrnehmung sich erklärt, dass das von E. Bosshard und mir untersuchte Glutamin-Präparat eine bestimmbare optische Activität nicht besass, oder ob diese Erscheinung eine andere Ursache hatte, mag dahin gestellt bleiben. Dass die von E. Bosshard und mir gemachte Angabe auf einem Beobachtungsfehler beruht, halte ich für sehr unwahrscheinlich. Da von dem damals untersuchten Präparat nichts mehr vorhanden war, so konnte die Bestimmung nicht wiederholt werden.

475. Carl Mettler: Die elektrolytische Reduction aromatischer Carbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. August 1906.)

Einleitung.

Die eigenartige Absättigung, welche die vierte Valenz des Kohlenstoffs im Benzolkern findet, bedingt es, dass die Benzoldoppelbindungen je nach den gewählten Mitteln an die Olefine erinnern oder aber weitgehende Differenzen aufweisen und sich dem Nachweis entziehen. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang das Verhalten der aromatischen Carbonsäuren gegen reactionsfähigen Wasserstoff. Während er auf aliphatische α -ungesättigte Carbonsäuren stets derart einwirkt, dass wasserstoffreichere Säuren entstehen, gelangt man bei der Reduction der Benzoëssäure zu ganz verschiedenen Endproducten, wenn man von ihr in freiem Zustande oder den Alkalisalzen ausgeht. Die Analogie mit den α -ungesättigten Säuren macht sich in letzterem Falle geltend; es lagert sich der Wasserstoff

¹⁾ Ich verweise auf eine ausführlichere Mittheilung über unsere Versuche, in welcher nähere Angaben über die Qualität der von uns untersuchten Präparate zu finden sind; diese Mittheilung wird in den »Landwirthschaftlichen Versuchsstationen« publicirt werden.

²⁾ Eine solche Annahme kann nicht für unwahrscheinlich erklärt werden, nachdem Piutti (diese Berichte 19, 1691 [1886]) gefunden hat, dass in Keimpflanzen von *Vicia sativa* neben linksdrehendem Asparagin ein entgegengesetzt drehendes Asparagin sich vorfindet.

an die Doppelbindungen des Benzolkerns an, und es bildet sich eine hydrirte Säure. Ein solcher Verlauf ist zuerst von Hermann¹⁾, dem es gelang, Benzoëssäure in alkalischer Lösung mittels Natriumamalgam in Tetrahydrobenzoëssäure überzuführen, festgestellt worden; wie zu erwarten, lässt sich dieselbe Wirkung auch dadurch erzielen, dass man die alkalische Lösung unter Benutzung einer Quecksilber-²⁾ oder Blei Kathode durch den elektrischen Strom zersetzt. Ein davon völlig verschiedenes Bild bietet sich bei der Reduction in mineral-saurer Lösung; es bleibt dann der Benzolkern intact, nur die Carboxylgruppe wird verändert und in die Alkoholgruppe übergeführt. Als reducirendes Agens hat Hermann³⁾ zu diesem Zweck Natriumamalgam, das in die mineral-saure Lösung in kleinen Portionen eingetragen wurde, verwendet; wie ich vor kurzem nachgewiesen habe⁴⁾, lässt sich dieses mit Vortheil durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Ueberspannung ersetzen; es gelingt so in annähernd quantitativer Ausbeute, aus Benzoëssäure Benzylalkohol zu gewinnen.

Unter analogen Bedingungen bleiben die Phenylessigsäure und die Triphenylessigsäure unverändert; auch die der Benzoëssäure zu Grunde liegende gesättigte Säure, die Hexahydrobenzoëssäure, hat sich als nicht reducirbar erwiesen. Es geht daraus deutlich hervor, dass die Anwesenheit des Benzolkerns eine erhöhte Reactionsfähigkeit der direct mit ihm verbundenen Carboxylgruppe hervorruft. In ähnlicher Weise vermögen andere Radicale von aromatischem Charakter, wie z. B. der Naphtalin- und Anthracen-Kern, zu wirken. In letzterem Fall nimmt die Reaction entsprechend der nicht mehr völlig gesättigten Natur oft einen anderen Verlauf, auf den ich noch zurückkommen werde.

Die substituirten Benzoëssäuren.

Es ist bereits⁵⁾ erwähnt worden, dass sich an Stelle der Benzoëssäure auch ihre Substitutionsproducte verwenden lassen. Die Möglichkeit war vorhanden, dass die Reactionsfähigkeit der Carboxylgruppe durch die an dem Benzolkern haftenden Radicale, wie z. B. CH₃, Cl, Br, J, OH, OCH₃, NH₂, nach verschiedenen Richtungen hin beeinflusst wird. Ich habe deshalb eine Reihe solcher Säuren der elektrolytischen Reduction unterworfen und dabei festgestellt, dass sich eine derartige Wirkung nur in Ausnahmefällen bei einigen Phenol-carbonsäuren und bei in *o*-Stellung zur Carboxylgruppe disubstituirten

¹⁾ Ann. d. Chem. 132, 75 [1864].

²⁾ C. Marie, Comptes rendus de l'Acad. des Sciences 136, 1331 [1903].

³⁾ Ann. d. Chem. 132, 75 [1864]. ⁴⁾ Diese Berichte 38, 1745 [1905].

⁵⁾ Diese Berichte 38, 1745 [1905].

Benzoësäuren bemerkbar macht. Unter den günstigsten Bedingungen, die namentlich darin bestehen, dass man reinste Materialien verwendet, also darauf hinarbeitet, ein möglichst hohes Potential an der Kathode zu erzielen, lassen sich fast alle substituirten Benzoësäuren mit einer Ausbeute von 60—85 pCt. in Benzylalkohole überführen.

Die Natur mancher Substituenten bedingt es, dass secundäre Erscheinungen eintreten können. Es ist bekannt, dass Halogen, welches in *o*-Stellung zur Carboxylgruppe steht, besonders reactionsfähig ist. Die verschiedenen Chlor- und Brom-Benzoësäuren lassen sich ohne Schwierigkeiten zu den entsprechenden Alkoholen reduciren. Unter analogen Bedingungen zeigen die Jodbenzoësäuren ein davon abweichendes Verhalten: die *o*-Verbindung geht nämlich dabei vollständig und die *m*-Verbindung theilweise in halogenfreien Benzylalkohol über. Es zeigt sich also, dass von den drei Halogenen das Jod die geringste Affinität zum Benzolkern aufweist.

In manchen Fällen sind die substituirten Benzylalkohole recht schwer zugänglich, während die ihnen zu Grunde liegenden Säuren in beliebigen Mengen erhältlich sind. Das hier beschriebene Reductionsverfahren wird dann mit Vortheil zu ihrer Darstellung benutzt. Derartige Verhältnisse finden sich bei vielen Phenolcarbonsäuren. Bei der Uebertragung dieser Reaction auf einige einfache Vertreter dieser Gruppe, wie z. B. die *o*- und *p*-Oxybenzoësäure, bin ich bisher auf Schwierigkeiten gestossen, dagegen wurden bessere Resultate erzielt, wenn man an deren Stelle Substitutionsproducte verwendet. So lassen sich *o*- und *m*-Methoxybenzoësäure mit der gewohnten Stoff- und Strom-Ausbeute in *o*- und *m*-Methoxybenzylalkohol überführen. Auch die Reduction der halogenhaltigen Phenolcarbonsäuren verläuft stets glatt; es entstehen dabei die entsprechenden Halogenoxybenzylalkohole, wie 5-Chlor-, 5-Brom-, 3,5-Dichlor-, 3,5-Dibrom-Saligenin, 3,5-Dichlor-*p*-Oxybenzylalkohol. Es dürfte sich diese Methode noch auf zahlreiche weitere Beispiele ausdehnen lassen, was allen jenen Chemikern willkommen sein mag, die sich mit dem Studium dieser eigenartig reactionsfähigen Verbindungen befassen.

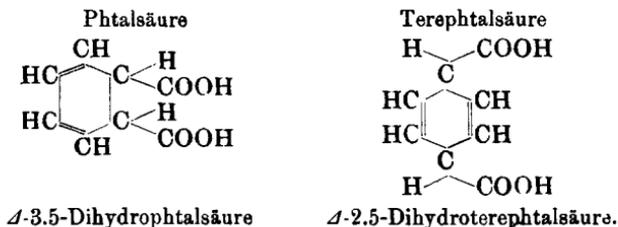
Die Dicarbonsäuren des Benzols und Diphenyls.

Sofern also der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff von hoher Ueberspannung auf eine Verbindung vom Typus der Benzoësäure in mineralaurer Lösung einzuwirken vermag, so erleidet stets die Carboxylgruppe eine Veränderung, ohne dass sich dabei der Wasserstoff an die doppelten Bindungen des Benzolkerns anlagert.

Ich habe nun die gleiche Reductionsmethode auch bei den Dicarbonsäuren des Benzols und Diphenyls angewandt und gefunden, dass die Reaction oft einen anderweitigen Verlauf nimmt. Je nach

der gegenseitigen Stellung der beiden Carboxylgruppen gelangt man zu verschiedenartigen Endproducten, und man kann so die bisher untersuchten Verbindungen in drei Gruppen theilen:

1. *o*- und *p*-Phtalsäure. Bei der Reduction der *o* und *p*-Phtalsäure bilden sich Xylylen-Dialkohole nicht einmal spurenweise, sondern sie gehen dabei ausschliesslich in β -ungesättigte Carbonsäuren über; es entsteht so aus:



Auf ein analoges Verhalten der α -ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, z. B. der Fumar- und Mucon-Säure, die unter ähnlichen Bedingungen in die um zwei Wasserstoffatome reicheren Säuren übergehen, hat bereits Baeyer¹⁾ aufmerksam gemacht; man kann dies auch dadurch zum Ausdruck bringen, dass man hier dem Benzolkern die Kekulé'sche Formel zu Grunde legt.

2. Die Isophtalsäure Durch den reactionsfähigen, elektrolitisch abgeschiedenen Wasserstoff wird die Isophtalsäure in *m*-Xylylendialkohol und geringe Mengen hydrirter Phtalsäuren übergeführt. Dieses Verhalten erinnert an die Benzoësäure. Es stehen diese That-sachen mit den Beobachtungen von Baeyer²⁾ in bester Uebereinstimmung. Er wies nämlich nach, dass sich die Isophtalsäure durch Natriumamalgam bedeutend schwerer in eine hydrirte Säure umwandeln lässt, als die beiden anderen Benzoldicarbon-säuren; es gelang ihm erst, eine Reductionswirkung zu erzielen, als er verschärfte Bedingungen innehielt, und zwar dieselben, unter denen Aschan die Reduction der Benzoësäure mit Erfolg durchführen konnte.

3. *o*-Diphendicarbonsäure. Graebe³⁾ hat gezeigt, dass *o*-Diphendicarbonsäurechlorid unter dem Einfluss von Zink und Salzsäure in Phenanthrenhydrochinon übergeht. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man die freie *o*-Diphendicarbonsäure mittels der elektrolitischen Methode reducirt.

Es sei hier kurz darauf hingewiesen, dass Thiele⁴⁾ eine Erklärung der hier beobachteten Reductionerscheinungen auf Grund seiner

¹⁾ Ann. d. Chem. 251, 262 [1889]. ²⁾ Ann. d. Chem. 247, 268 [1888].

³⁾ Ann. d. Chem. 247, 268 [1888].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 306, 130 [1899]; 311, 248 [1900].

Hypothese der Partialvalenzen gegeben hat, und daran erinnert, dass er das abnorme Verhalten der Phtalsäuren darauf zurückführt, dass der Wasserstoff gleichzeitig auf die beiden Carboxylgruppen einwirkt; bei der *o*- und *p*-Säure entstehen nun unbeständige, chinoyde Zwischenproducte, die sich leicht zu den stabilen Hydrophthalsäuren umlagern, z. B.:



Bei der Isophthalsäure ist die Möglichkeit eines derartigen Reductionsverlaufes nicht gegeben, es entsteht also vorzugsweise *m*-Xylylen-dialkohol.

Experimenteller Theil.

Die Bedingungen, unter denen aromatische Carbonsäuren reducirt werden, sind bereits ¹⁾ angegeben worden. Das Wesentliche dabei ist, dass man die von Tafel ²⁾ bei der elektrolytischen Reducion schwer reducirbarer Substanzen genau festgestellten Vorsichtsmaassregeln innehält, also insbesondere darauf achtet, dass sich nicht schädliche Fremdmetalle in den Apparaten vorfinden; so enthalten z. B. die Thonzellen öfters reichliche Mengen von Eisensalzen, die vorher entfernt werden müssen. Als Elektroden habe ich Bleibleche benutzt; es sind jedoch nicht alle Sorten des Handels genügend rein, um sich zu dem genannten Zweck verwenden zu lassen ³⁾. Die Kathode wird vor dem Gebrauch stets durch elektrolytische Oxydation präparirt. Die organischen Säuren wurden durch Auflösen in Ammoniak oder in Natroulauge und nachheriges Ausfällen mit Säuren gereinigt.

Die praktische Ausführung ist bei den verschiedenen Carbonsäuren stets dieselbe: In ein Becherglas von geeigneter Grösse stellt man eine Thonzelle; deren Innenraum wird mit verdünnter wässriger Schwefelsäure gefüllt und enthält die Bleianode. Der Raum zwischen Becherglas und Thonzelle dient für die Kathodenflüssigkeit und die präparirte Bleielektrode. Die Grösse der Kathodenoberfläche wird derart gewählt, dass zwischen Kathodenoberfläche (qcm) und Flüssigkeitsmenge (ccm) das Verhältniss 1:1 oder 1:2 besteht. Als Lösungsmittel benutzt man eine 20—30-procentige alkoholische Schwefel-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1745 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2209 [1900].

³⁾ Das zu den vorliegenden Versuchen verwandte Bleiblech wurde von der Firma Kahlbaum (Berlin) und Händler & Nattermann in hannov. Münden bezogen.

säure; wenn die Lösungsverhältnisse der zu reducirenden Substanz es erlauben, so ersetzt man den Sprit mit Vortheil ganz oder theilweise durch Wasser. Die Substanzconcentration spielt nur eine untergeordnete Rolle; um eine möglichst gute Stromausbeute zu erzielen, ist es von Vortheil, mit verhältnissmässig concentrirten Lösungen zu arbeiten; so habe ich in den nachfolgenden Beispielen vielfach 10–20 g auf 100 ccm Lösungsmittel angewandt. Die Stromstärke wird zwischen 6–12 Ampère pro 100 qcm einseitiger Oberfläche gewählt. Während der Reduction wird die Temperatur durch Wasserkühlung auf 20–30° gehalten. Nachdem man die 2–3-fache Menge Strom zugeführt hat, wird unterbrochen. Die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit bietet keine Schwierigkeiten. Es gelingt so leicht, in einer Ausbeute von 60–85 pCt. aus den Benzoëssäuren und ihren Substitutionsproducten die entsprechenden Alkohole zu gewinnen.

o-Toluyllalkohol aus *o*-Toluylsäure.

Hutchinson ¹⁾ hat diesen Alkohol aus *o*-Toluylsäureamid mittels Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten; er beobachtete dabei das Auftreten eines hydrirten Säureamids. Bei der elektrolytischen Reduction bilden sich keine Nebenproducte. Nach beendeter Stromzufuhr wird die Kathodenflüssigkeit mit Wasser verdünnt und wiederholt ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Natronlauge von geringen Mengen Ausgangsmaterial befreit und hernach über ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Aethers erhält man ein Oel, das nach einigem Stehen im Exsiccator erstarrt. Schmp. 36°.

p-Toluyllalkohol aus *p*-Toluylsäure. — Canizzaro ²⁾ hat diesen Alkohol aus dem *p*-Toluylaldehyd durch Einwirkung von Alkali gewonnen; zweckmässiger ist es, von der entsprechenden Säure auszugehen und diese elektrolytisch zu reduciren. Schmp. 56°.

o-Brom-benzylalkohol aus *o*-Brom-benzoëssäure. — Bei der Reduction der *o*-Brombenzoëssäure erhält man den *o*-Brombenzylalkohol vom Schmp. 80°. Während dabei eine Halogenwasserstoffabspaltung nicht stattfindet, so ist dies der Fall, wenn man an deren Stelle die *o*-Jod-benzoëssäure verwendet; es entsteht halogenfreier Benzylalkohol vom Sdp. 200°.

o-Methoxy-benzylalkohol aus *o*-Methoxy-benzoëssäure. — Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Alkohols war bisher das Saligenin. Mit Vortheil verwendet man an dessen Stelle die *o*-Methoxybenzoëssäure; sie liefert bei der Reduction ausschliesslich den *o*-Methoxybenzylalkohol vom Sdp. 242–244° bei 718 mm Druck.

¹⁾ Diese Berichte 24, 173 [1891].

²⁾ Ann. d. Chem. 124, 255 [1862].

m-Methoxy-benzylalkohol aus *m*-Methoxy-benzoësäure. — Die *m*-Methoxybenzoësäure lässt sich leicht in den noch unbekannter *m*-Methoxybenzylalkohol vom Sdp. 250° bei 723 mm Druck überführen. Zur Charakterisirung wurde er in den entsprechenden Aldehyd umgewandelt. Zu diesem Zweck wird der Alkohol in verdünnter wässriger Schwefelsäure suspendirt; unter Umrühren lässt man langsam die berechnete Menge Bichromatlösung dazutropfen. Um die Reaction zu Ende zu führen, erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade, hernach treibt man die flüchtigen Bestandtheile mit Wasserdampf über. Man äthert aus und reinigt den Aldehyd über die Bisulfitverbindung; man erhält so in einer Ausbeute von 70 pCt. reinen *m*-Methoxy-benzaldehyd vom Sdp. 230°.

3.5-Dichlor-saligenin aus 3.5-Dichlor-salicylsäure. — Die 3.5-Dichlor-salicylsäure liefert bei der Reduction das 3.5-Dichlor-saligenin. Die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit geschieht derart, dass man sie mit Wasser verdünnt; es scheidet sich dabei eine Krystallmasse aus; man filtrirt ab und löst sie in wässriger Natronlauge auf. Beim Einleiten von Kohlensäure fällt der Phenolalkohol in reiner Form aus; er krystallisirt aus Benzol in schönen Nadeln vom Schmp. 82°. Er ist schwer löslich in Wasser, Benzol, leicht löslich in Aether und Alkohol.

0.1699 g Sbst.: 0.2504 g AgCl.

$C_7H_6Cl_2O_2$. Ber. Cl 36.79. Gef. Cl 36.46.

3.5-Dibrom-saligenin aus 3.5-Dibrom-salicylsäure. — Auwers und Büttner¹⁾ haben durch Bromiren von Saligenin 3.5-Dibromsaligenin dargestellt; die 3.5-Dibrom-salicylsäure lässt sich leicht zu dieser Verbindung reduciren. Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin wird sie in schönen Nadeln erhalten vom Schmp. 87–88°.

0.1787 g Sbst.: 0.2371 g AgBr.

$C_7H_7Br_2O_2$. Ber. Br 56.74. Gef. Br 56.48.

5-Chlor-saligenin aus 5-Chlor-salicylsäure. — Durch elektrolytische Reduction lässt sich das 5-Chlorsaligenin unschwer aus der entsprechenden Carbonsäure gewinnen; in seinen Eigenschaften stimmt es mit der bereits bekannten²⁾ Verbindung überein. Schmp. 93°.

0.1249 g Sbst.: 0.1155 g AgCl.

$C_7H_7ClO_2$. Ber. Cl 22.40. Gef. Cl 22.87.

5-Brom-saligenin aus 5-Brom-salicylsäure. — Für die Darstellung des 5-Bromsaligenins ging man bisher³⁾ vom Saligenin aus;

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 138 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 302, 138 [1898].

³⁾ Ann. d. Chem. 302, 138 [1898].

ein weit geeigneteres Ausgangsmaterial ist die 5-Bromsalicylsäure. Der daraus leicht erhältliche Phenolalkohol schmilzt nach der üblichen Reinigungsmethode (Auflösen in Natronlauge, Ausfällen mit Kohlensäure) bei 109°.

0.1928 g Sbst.: 0.1789 g Ag Br.

$C_7H_7BrO_2$. Ber. Br 39.40. Gef. Br 39.47.

3.5-Dichlor-*p*-Oxybenzylalkohol aus 3.5-Dichlor-*p*-Oxybenzoësäure. — Die halogenhaltigen *p*-Oxybenzylalkohole sind dadurch ausgezeichnet, dass in ihnen die alkoholische Hydroxylgruppe sehr reaktionsfähig ist. So vermögen sie überraschend leicht, sich mit Alkohol unter Bildung der entsprechenden Aether umzusetzen. Diese Eigenschaft lässt das Verhalten der 3.5-Dichlor-*p*-Oxybenzoësäure bei der Reduction leicht verständlich erscheinen; es entsteht nämlich dabei als Endproduct der Aethyläther des 3.5-Dichlor-*p*-Oxybenzylalkohols. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmilzt er constant bei 86°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Aether.

0.1583 g Sbst.: 0.2061 g Ag Cl. — 0.2119 g Sbst.: 0.2775 g Ag Cl.

$C_9H_{10}Cl_2O_2$. Ber. Cl 32.10. Gef. Cl 32.21, 32.40.

α - und β -Naphthobenzylalkohol aus α - und β -Naphthoësäure. — Die β -Naphthoësäure wird durch den elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff von hoher Ueberspannung ausschliesslich in β -Naphthobenzylalkohol vom Schmp. 80° übergeführt. Die α -Naphthoësäure liefert unter analogen Bedingungen nur in geringer Menge den entsprechenden Alkohol vom Schmp. 60°; es entstehen daneben noch neutrale, wasserstoffreichere Verbindungen, deren Natur noch nicht völlig aufgeklärt ist.

Phenanthrenchinon aus *o*-Diphendicarbonsäure — Die Reduction der Diphendicarbonsäure wird unter den üblichen Bedingungen durchgeführt. Nach beendeter Stromzufuhr lässt man die alkoholische Lösung ca. 12 Stunden stehen; es tritt schon nach kurzer Zeit eine Gelbfärbung ein, die dadurch bedingt wird, dass das entstandene Phenanthrenhydrochinon sich unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs zum Chinon zurückoxydirt. Man verdünnt die alkoholische Lösung mit Wasser und äthert aus. Die ätherische Lösung wird mit Alkali geschüttelt und hernach abgedunstet. Das zurückbleibende gelbe Oel erstarrt bald zu einer Krystallmasse, die alle Eigenschaften des Phenanthrenchinons besitzt. Ausbeute 40 pCt. Es wurde daraus das charakteristische Phenylhydrazon vom Schmp. 165° dargestellt.

m-Xylylen-dialkohol aus Isophtalsäure. — Aus 4g Isophtalsäure wurden bei der elektrolytischen Reduction 2.2 g eines neutralen Oeles gewonnen; nach einigem Stehen im Exsiccator erstarrt es zu einer Krystallmasse, die sich leicht aus Benzol umkrystallisiren lässt. Das Product ist reiner *m*-Xylylendialkohol vom Schmp. 57°.

0.1061 g Sbst.: 0.2709 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.57, H 7.24.

Gef. » 69.63, » 7.38.

Aus der alkalischen Lösung, die zur Reinigung des Aetherextractes verwandt wurde, lassen sich 0.6 g eines Oeles isoliren; auch bei längerem Stehen im Vacuum erstarrt es nicht vollständig. Es stellt eine hydrirte Isophtalsäure vor, wie dies namentlich aus dem Verhalten gegen Kaliumpermanganatlösung, die momentan entfärbt wird, hervorgeht.

Dihydro-phthalsäure aus Phthalsäure. — An Stelle der alkoholisch-wässrigen Schwefelsäure wird bei der Phthalsäure wässrige Schwefelsäure als Lösungsmittel benutzt. 10 g Phthalsäure werden in 250 ccm 15-procentiger, verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst; um die Reduction auszuführen, wird das Becherglas in ein warmes Wasserbad gesetzt. Nach einer Stromzufuhr von 10 Ampère-Stunden unterbricht man. Beim Erkalten krystallisirt die hydrirte Phthalsäure aus. Die eingehende Untersuchung der Mutterlauge ergab, dass diese noch geringe Mengen von Hydrophthalsäuren enthielt; dagegen gelang es nicht, darin die Anwesenheit von *o*-Xylylen-dialkohol nachzuweisen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird die Säure in Form von seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 210° erhalten. Sie ist identisch mit der von Baeyer¹⁾ dargestellten *A*-3.5-Dihydrophthalsäure und zeigt alle charakteristischen Reactionen dieser Verbindung; so geht sie bei Gegenwart von Kupfersalzen unter Kohlensäureabspaltung leicht in Benzoëssäure über und lässt sich durch warme Natronlauge in die isomere Säure von Astié umwandeln.

Dihydro-terephthalsäure aus Terephthalsäure. — Bei der Reduction der Terephthalsäure macht sich deren Schwerlöslichkeit unangenehm bemerkbar. 5 g Terephthalsäure werden in 200 ccm alkoholisch-wässriger Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur unter zeitweisem Umrühren reducirt. Nach einer Stromzufuhr von 10 Ampère-Stunden unterbricht man und filtrirt die nicht in Lösung gegangene Terephthalsäure ab. Der Nachweis lässt sich leicht erbringen, dass eine hydrirte Säure entstanden ist. Zur Charakterisirung wird die primär entstandene *A*-2.5-Dihydroterephthalsäure in die isomere *A*-1.4-Säure übergeführt. Zu diesem Zwecke übersättigt man die alkoholische Lösung mit Natronlauge und erwärmt mehrere Stunden auf dem Wasserbade, wobei man den Alkohol grösstentheils abdunstet. Beim Ansäuern fällt die *A*-1.4-Dihydroterephthalsäure aus; durch Phosphor-

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 193 [1892].

pentachlorid und Holzgeist wird sie in den bei 130° schmelzenden Dimethylester¹⁾ umgewandelt.

0.1405 g Sbst.: 0.3170 g CO₂, 0.0751 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.53, » 5.98.

Dass die *A*-2.5 Dihydroterephthalsäure das primäre Reductionsproduct ist, geht auch daraus hervor, dass man bei der elektrolytischen Reduction des Terephthalsäuredimethylesters in annähernd quantitativer Ausbeute den *A*-2.5-Dihydroterephthalsäure-dimethylester²⁾ vom Schmp. 77° erhält.

Reduction von α -ungesättigten Säuren.

Einige α -ungesättigte Carbonsäuren, wie z. B. die Zimmtsäure und die Dibenzal-propionsäure, habe ich unter den gewohnten Bedingungen in mineralsaurer Lösung an Bleikathoden reducirt, um dabei festzustellen, ob nicht geringe Mengen von Alkoholen entstehen; es hat sich gezeigt, dass dies nicht der Fall ist, sondern sich ausschliesslich die um zwei Wasserstoffatome reicheren Carbonsäuren bilden: aus Zimmtsäure: Hydrozimmtsäure (Schmp. 48°) und aus Dibenzalpropionsäure die α -Benzyl-phenyl-*i*-crotonsäure (Schmp. 125°).

476. Emil Fischer und Walter A. Jacobs: Spaltung des racemischen Serins in die optisch-activen Componenten.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Die einfachste, in den Proteinen gefundene Oxyaminosäure, das Serin, kennt man bisher nur in der racemischen Form. Da sie aber ursprünglich in den Proteinen wahrscheinlich optisch-activ vorhanden ist, worauf früher schon hingewiesen wurde³⁾, so haben wir uns bemüht, den Racemkörper in die beiden activen Componenten zu zerlegen.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen mit der Formyl und Benzoyl-Verbindung, die in Wasser zu leicht löslich sind, ist die Spaltung verhältnissmässig leicht mit der *p*-Nitrobenzoyl-Verbindung gelungen. Aus dieser lassen sich mittels des Chinin- und Brucin-Salzes die activen Formen völlig rein gewinnen, und die spätere Ab-

¹⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 245, 145 [1888].

²⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 251, 296 [1889].

³⁾ E. Fischer, diese Berichte 39, 597 [1906].