

381. F. Adickes, S. v. Müllenheim und W. Simson: Natriumalkoholate und Ester bei höheren Temperaturen (VIII. Mittel. über Anlagerung von Alkali-alkoholaten an Säure-ester).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. November 1933.)

Wir sind mit H. Scheibler¹⁾ der Meinung, daß nicht die Anlagerungsfähigkeit der Ester gegenüber Alkoholaten allein interessant ist, sondern mindestens ebenso auch die mannigfaltige Art, in der die verschiedenen Ester mit Alkoholaten zu reagieren vermögen²⁾. Trotzdem glauben wir nicht an die Notwendigkeit eines engen Zusammenhanges zwischen irgendwelchen anderen Reaktionen und der Fähigkeit, stabile Anlagerungs-Verbindungen zu bilden. Denn geht der Reaktionsweg über die Anlagerungs-Verbindungen, so genügt bei ihrer Bildungs-Geschwindigkeit auch eine für sie ungünstige Gleichgewichtslage. Insbesondere sind beständige Anlagerungs-Verbindungen natürlich nur ohne solche Folge-Reaktionen möglich.

Wir verzichten, auf einige Äußerungen Scheiblers einzugehen, denen wir nicht zustimmen können, ohne daß doch seine oder unsere Meinung experimentell weiter zu stützen ist. Gesagt sei nur, daß die von uns experimentell und durch Analogie erschlossene Unbeständigkeit von $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (ONa) nicht als Beweis für die Unbeständigkeit des von Claisen und uns angenommenen Zwischenproduktes $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH}_2$ angeführt werden kann, denn die „Alkohol-Komponente“ hat großen Einfluß auf die Anlagerungs-Möglichkeit. Ferner würde nach unserer Meinung die jetzt von Scheibler angenommene Zwischenphase $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{ONa}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, die zur Erklärung der von uns beanstandeten Alkohol-Abspaltung bei dem Übergang des nach ihm als $\left[\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \dots \end{array} \right] \text{Na}$ zu formulierenden Zwischenproduktes zum Acetessigeste entstehen soll, niemals in Alkohol und Natriumsalz des Enol-esters, sondern in Keto-ester und Natriumalkoholat zerfallen.

Scheibler will nun das unserer Meinung nach durch Verseifung zu erklärende Auftreten von Natriumbenzoat beim Erhitzen von Benzoesäure-ester und Natriumäthylat auf dem Wasserbade³⁾, wobei Claisen eine Anlagerungs-Verbindung erhalten zu haben glaubte, auf die von ihm bei 180° gefundene Reaktion: Ester + Äthylat = Benzoat + Äthylen + Alkohol zurückführen. Wir haben früher⁴⁾ schon gezeigt, daß beim Arbeiten unter Wasser-Ausschluß bei Zimmer-Temperatur und beim Erhitzen in Petroläther bei 45° nur Spuren von Natriumbenzoat entstehen. Zur Entscheidung stellten wir jetzt an 2 je 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzten,

¹⁾ B. 65, 994 [1932].

²⁾ Was durch die gleichzeitig mit seiner Mitteilung erschienene VII. Mittel. B. 65, 950 [1932] über Statik und Kinetik der Ameisensäure-äthylester-Zersetzung in alkohol. Natriumäthylat-Lösung bewiesen ist.

³⁾ Mein früher (B. 58, 1994 [1925]) gebrauchter Ausdruck „Spuren von Feuchtigkeit bewirken die Verseifung“ ist natürlich schief. Die für die Verseifung notwendige Wasser-Menge stammt, wenn man nach Claisen ohne irgendwelche Vorsichts-Maßregeln arbeitet — und nur dann entstehen die von Scheibler zitierten großen Natriumbenzoat-Mengen — teils aus den ungereinigten Materialien, teils aus dem Wasserdampf über dem Wasserbade.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 133, 312 [1932]; B. 65, 524 [1932].

gleichen Ansätzen die Zunahme des gebildeten Natriumbenzoats bei weiterem 8-stdg. Erhitzen des einen Ansatzes fest. Unabhängig voneinander und übereinstimmend fanden beide Mitarbeiter eine Zunahme des Natriumbenzoats um rund 4% des angewandten Natriums. Die viel größeren, nach Claisens Vorschrift in viel kürzerer Zeit entstehenden Mengen können also nicht nach der von Scheibler gefundenen Reaktion entstanden sein.

Aus verschiedenen Gründen dehnten wir die Untersuchung der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Ester bei etwa 180° auch auf den Methyl-, Propyl-, Benzyl- und Phenylester der Benzoesäure, den Phthalsäure-diäthyl- und -dibenzylester, sowie den Kohlensäure-diäthyl- und -dibenzylester und die betreffenden Alkoholate aus, wobei sehr große Verschiedenheiten des Verhaltens beobachtet wurden. So gut wie bei Alkylhalogeniden oder den Estern der Phosphor-, Schwefel- und Salpetersäure bekanntermaßen bei der Reaktion mit Alkoholaten Ätherbildung eintritt, sollte man dies auch bei organischen Säuren erwarten, sofern ihre Ester nicht unter dem Einfluß des Alkoholates andere Kondensationen eingehen oder, wie der Ameisensäure-ester, zersetzt werden. In der Tat fanden wir diesen einfachen, bisher anscheinend nicht beobachteten Reaktions-Typ⁵⁾ bei Benzoesäure-methyl- und -benzylester, ferner den Benzylestern der Kohlensäure und der Phthalsäure. Es finden hierbei aber offenbar immer noch Nebenreaktionen statt, die zu Wasserbildung und damit zu Ester-Verseifung führen, denn wir fanden nur 50–83% des Äthers, der nach der entstandenen Säure-Menge zu erwarten war, und 50–100% des fehlenden Äthers als Alkohol. Freilich liefert auch der Dibenzyläther unter den Reaktions-Bedingungen mit Natriumbenzylat schon etwas Benzylalkohol.

Doch führte uns auch ein Nacharbeiten des Scheiblerschen Versuches mit Benzoesäure-äthylester unter den angegebenen Bedingungen zu andern Resultaten. Die Reaktion verläuft keineswegs nur in der angegebenen Richtung: Ester + Alkoholat = Natriumbenzoat + Äthylen + Alkohol. Äthylen ist in dem entwickelten Gas offenbar nur qualitativ nachgewiesen worden. Fängt man das Gas auf und untersucht es analytisch, so findet man, daß es nach der Absorption des Äthylens zu 96% aus Kohlenoxyd besteht, und daß das Verhältnis Kohlenoxyd zu Äthylen wie 20 zu 1 ist. Es besteht durchaus keine Äquivalenz zwischen Natriumbenzoat und Äthylen. Die Kohlenoxyd-Entwicklung kann man allenfalls mit der Ameisensäure-ester-Zersetzung in Parallele setzen. Statt des Alkohols wäre Phenetol zu erwarten, das aber nicht festgestellt werden konnte. Es treten durch das Zusammenreffen der Bruchstücke: Phenyl, Äthoxyl, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Äthylen mannigfaltige Reaktionen ein. In etwas größerer Menge fanden wir Acetophenon und Dibenzoyl-methan. Während die Entstehung des letzteren aus Acetophenon und Benzoesäure-äthylester unter dem Einfluß des Äthylates klar liegt, ist die Bildung des Acetophenons, bei der aus dem

⁵⁾ Durch ein irrtümliches Zentralblatt-Referat über meine Arbeit B. 58, 1992 [1926] (C. 1926, I 52) ist, worauf ich erst bei Durchsicht der Literatur über Äther-Bildung aufmerksam wurde, eine falsche Angabe in das Zentralblatt-Register gelangt: Die Anlagerungs-Verbindungen von Oxalestern und Alkalialkoholaten geben mit Luft-Feuchtigkeit die estersauren Salze, wobei bezüglich der Gewichts-Verminderung „im Effekt“, nicht in Wirklichkeit, 1 Mol Äther abgespalten wird, weil es natürlich eine Verseifung ist, worauf S. 1993 ausdrücklich aufmerksam gemacht ist.

Ester entweder Kohlenoxyd und Wasserstoff oder Formaldehyd entstehen muß, wenig einleuchtend und, soviel wir sehen, ohne Analogie⁶⁾. Interessant ist, daß der Formaldehyd tatsächlich als Kondensationsprodukt bei der ganz analogen Zersetzung des Phthalsäure-diäthylesters in Erscheinung tritt. Hier geht die Stufenfolge: Ester \rightarrow *o*-Acetyl-benzoessäure-ester \rightarrow Indandion zunächst offenbar ganz parallel nur intramolekular vor sich. Dann aber kondensieren sich 2 Mole Indandion mit 1 Mol Formaldehyd zu dem gefundenen Methylen-bis-indandion (I). Auch sonst verläuft die



Reaktion bei den beiden Estern übereinstimmend, wie die im Versuchs-Teil angegebenen Mengen an Alkohol, Äthylen und unverändertem Ester (hier muß natürlich das Äquivalenz-Verhältnis Phthalsäure-ester: Benzoessäure-ester wie 1:2 sein) zeigen. An Kohlenoxyd lieferte der Phthalsäure-ester allerdings nur den dritten Teil. Setzt man nun beim Benzoessäure-äthylester alles gebildete Natriumbenzoat auf Konto der von Scheibler angenommenen Reaktion, so ist das Verhältnis von dieser zur Kohlenoxyd-Abspaltung doch immer noch nur 2:1. Bei der geringen Menge des entstandenen Äthylens und der Möglichkeit der Wasser-Abspaltung in irgendwelchen Nebenreaktionen und damit der Ester-Verseifung ist aber der experimentelle Beweis für das Vorherrschen der von Scheibler angenommenen Reaktion überhaupt nicht zu erbringen, da aus dem 3. Reaktionsprodukt, dem Alkohol, auch keine Rückschlüsse zu ziehen sind.

Die Reaktion des Benzoessäure-propylesters mit Natriumpropylat verläuft im selben Sinne wie die des Äthylesters, was die für Kohlenoxyd, Benzoessäure, Propylalkohol und unveränderten Ester gefundenen Zahlen zeigen. Die Möglichkeiten für Folge-Reaktionen sind hier noch zahlreicher. Das Gemisch der entstandenen Substanzen wurde nicht entwirrt.

Der Kohlensäure-diäthylester hat einen zu niedrigen Siedepunkt, als daß beim Erhitzen unter Atmosphären-Druck schon Reaktion einträte. Ein Versuch im Einschußrohr wurde nicht ausgeführt.

Der Benzoessäure-phenylester endlich reagierte erst bei 250–270° mit genügender Schnelligkeit. Auch hier findet keine Äther-Bildung statt. Teilweise Verharzung liefert offenbar das Wasser zur Verseifung eines großen Ester-Teiles. 8% wurden interessanterweise in *p*-Oxy-benzophenon umgelagert.

Den HHrn. Doktoren v. Müllenheim und Simson (deren Anteile an den Versuchen durch v. M. und S. kenntlich gemacht sind) danke ich für ihre sorgfältige und geschickte Arbeit. Die Möglichkeit hierzu gab die Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts, der ich herzlich dafür danke. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der I.-G. Farben A.-G. verdanke ich einen Teil der Chemikalien.

⁶⁾ Ein gewisser Hinweis auf diese Reaktions-Möglichkeit ist in der von E. Peytral, Bull. Soc. chim. France [4] **31**, 118 [1924], **37**, 562 [1925], gefundenen Primärreaktion der Hitze-Zersetzung von Ameisensäure-methylester in 2 Mole Formaldehyd und von Essigsäure-methylester in Acetaldehyd und Formaldehyd zu sehen.

Beschreibung der Versuche.

Benzoessäure-methylester (v. M.): Natriummethylat, aus 17.2 g unter Xylol pulverisiertem Natrium (0.75 Mol) und 24.5 g absol. Methylalkohol in absol. Äther hergestellt, wurden in 204 g Ester (1.5 Mol) 12 Stdn. auf 175° erhitzt, wobei nur 100 ccm Gas entwickelt wurden. Umgerechnet auf 1 Mol Natrium, wurden erhalten: Als Destillat während der Reaktion 0.21 Mol Methylalkohol und 0.55 Mol Dimethyläther in Eis bzw. Alkohol-Kohlensäure-Schnee gekühlter Vorlage aufgefangen. Letzterer wurde durch Siedepunkt, Molekulargewicht und Schwefelsäure-Löslichkeit identifiziert. Aus der festen Reaktionsmasse durch Extraktion mit Äther 1.06 Mol unveränderter Ester. Zurück blieben dabei 0.1 Mol Natriummethylat und 0.91 Mol Natriumbenzoat, von dem also etwa die Hälfte mehr erhalten wurde als der aufgefangenen Äther-Menge äquivalent wäre.

Benzoessäure-benzylester (v. M.): $\frac{1}{2}$ Mol Natriumbenzylat (wie das Methylat aus durch Destillation über Natrium gereinigtem Benzylalkohol hergestellt) wurde in 1 Mol (212 g) Benzoessäure-benzylester 12 Stdn. auf 175° erhitzt. Es trat keine Gasentwicklung auf. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser suspendiert und mit Äther ausgeschüttelt. Umgerechnet auf 1 Mol Natriumbenzylat wurden gefunden: 1.02 Mol Benzoessäure, 0.3 Mol Benzylalkohol und in dem zusammen destillierenden Gemisch von Dibenzyläther und Benzoessäure-benzylester übereinstimmend durch verseifende Titration und präparative Aufarbeitung auf Äther und Benzoessäure 0.58 Mol Dibenzyläther und 1.02 Mol unveränderter Ester.

Daß auch hier mehr Natriumbenzoat gefunden wurde, als dem gebildeten Äther entspricht, dürfte außer auf Verseifung durch in Nebenreaktionen gebildetes Wasser, teils auch auf die Oxydation des Natriumbenzylates durch Luft-Sauerstoff, der bei dem Versuch nicht ausgeschlossen war (schon bei Zimmer-Temperatur oxydiert sich Natriumbenzylat an trockner Luft recht rasch) zu erklären sein. Darauf deutet auch hin, daß die Summe von unverändertem Benzoessäure-benzylester und Benzoessäure die angewandte Ester-Menge übersteigt. Ferner stellten wir fest, daß auch der Dibenzyläther, mit Natriumbenzylat auf 180° erhitzt, etwas Benzylalkohol liefert. Das dabei wahrscheinlich entstehende Stilben läßt sich neben dem unveränderten Äther nicht isolieren. Die positive Farbreaktion mit 1,3,5-Trinitro-benzol und die Bestimmung der Jodzähl deuten aber auf das Vorhandensein wenigstens von $\frac{1}{30}$ der zu erwartenden Menge hin. Schmierbildung entzieht die Hauptmenge dem Nachweis.

Phthalsäure-dibenzylester (S.): Bei 10-stdg. Erhitzen des Esters (100 g) mit 38 g Natriumbenzylat (Molverhältnis 1:1) auf 180–190° wurden im ätherischen Auszug, umgerechnet auf 1 Mol Natriumbenzylat, gefunden: 0.59 Mol Benzylalkohol, 0.49 Mol Dibenzyläther, 0.38 Mol unveränderter Ester und 20.8 g Harze. Der neutrale Salzurückstand bestand nach Abzug von 10 % durch den Äther nicht ausgewaschenen Öles nach Natrium-Bestimmung, verseifender Titration und isolierter Phthalsäure-Menge aus 47 % estersaurem Salz und 53 % Säure-Salz, zusammen 0.63 Mol Phthalsäure. Säure und Ester-säure lassen sich durch Chloroform trennen. Auch die Ester-säure konnte durch den Schmelzpunkt identifiziert werden. Der gefundene Äther entspricht also der Hälfte des auftretenden Säure- und Ester-säure-Salzes.

Kohlensäure-dibenzylester (S.): Dieser Ester zeichnete sich durch besonders glatte Äther-Bildung aus. Nach 9-stdg. Erhitzen von Na-Benzylat und Ester im Molverhältnis 1:1 und Ausäthern des Reaktionsproduktes hinterblieb fast reines Natrium-benzyl-carbonat. Der daraus zu er-

wartende Dibenzyläther wurde zu 83% gefunden. Von den fehlenden 17% wurden fast $\frac{3}{4}$ als Benzylalkohol erhalten.

Benzoessäure-äthylester (v. M. u. S.): 1) Auf dem Wasserbade nach Claisen, aber unter Feuchtigkeits-Ausschluß: Es wurden je 3.4 g krystallalkohol-freies Natriumäthylat und 15 g Ester unter Stickstoff 1 Stde. bzw. 9 Stdn. erhitzt. Nach dem vielmaligen dekantierenden Auswaschen mit Petroläther zeigte die gewichts-analytische und maß-analytische Natrium-Bestimmung, daß sich das an Säure gebundene Natrium in 8 Stdn. nur um 4% des angewendeten Natriums vermehrt hatte. Bei dieser Temperatur tritt also keine nennenswerte Natriumbenzoat-Bildung ein. — 2) Nach der Vorschrift Scheiblers bei 180°: Natriumäthylat, trocken oder in Paraffinöl für sich oder im Gemisch mit Natriumbenzoat erhitzt, erwies sich als beständig. Bei den Ansätzen mit Benzoessäure-äthylester (ausgeführt mit 0.5—1.5 Mol) wurden, berechnet auf 2 Mol Ester und 1 Mol Äthylat, bei 8—10-stdg. Erhitzen durchschnittlich erhalten: 0.93 Mol Natriumbenzoat im Rückstand, 1.55 Mol Äthylalkohol als Destillat, 0.02 Mol Äthylen, in Bromwasser aufgefangen, 0.4 Mol Kohlenoxyd, in pneumatischer Wanne aufgefangen und durch Gasanalyse (neben etwas Wasserstoff) bestimmt. Die Summe der Gewichte der angewandten und der Reaktionsprodukte stimmten überein. Die Aufarbeitung der festen Reaktionsmasse geschah durch Ausziehen mit Äther und fraktionierte Destillation des Extraktes. Das Salz wurde dann in warmem Wasser gelöst, wobei sich das Dibenzoyl-methan abschied, und die Benzoessäure in der Lösung durch Ansäuern und Ausäthern bestimmt. Ein anderer Teil des Dibenzoylmethans (Identifizierung durch Misch-Schmelzpunkt, Molekulargewicht und Analyse des freien Ketons, wie des Natriumsalzes und des Diphenylhydrazons) befand sich im ätherischen Auszug des Salzes. Zusammen waren es 0.2 Mol. 0.05 Mol Acetophenon wurden durch Abscheidung als 2.4-Dinitrophenylhydrazon in den 2 ersten Fraktionen neben unverändertem Benzoessäureester (0.3 Mol) festgestellt. Es blieben 25.5 g undefinierbarer Destillations-Rückstand, der bis 250° Badtemperatur bei 13 mm nicht übergang, sich dann aber zersetzte.

Benzoessäure-*n*-propylester (v. M. u. S.): 7 Stdn. auf 175° gehaltene Ansätze ergaben, umgerechnet auf 1 Mol Natrium-propylat und 2 Mole Benzoessäure-propylester: 0.5 Mol Kohlenoxyd, 1.2 Mol Propylalkohol, 0.87 Mol Benzoessäure im Salz und 0.55 Mol Benzoessäure aus den mit Äther extrahierten und verseiften 90 g Ester-Gemischen (darunter 0.24 Mol unveränderter Ester und eventuelle andere Reaktionsprodukte).

Unverseift siedeten diese Gemische ohne brauchbare Fraktionen-Bildung zwischen 70 und 200° bei 15 mm. Nach der Verseifung wurden 3 Hauptfraktionen (neben Propylalkohol und etwas Unverseiftem) erhalten: Sdp.₁₅ 106—107°, 127—130° und 145—150° von den Molekulargewichten (aus der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff) 126, 145 und 228. Ein Gehalt an Ketonen konnte mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin nicht nachgewiesen werden. Mit Ferrichlorid trat keine Färbung ein. Als Oxydationsprodukt wurde bei der Mittelfraktion Benzoessäure festgestellt. Gegen Permanganat in Eisessig waren alle, gegen Brom besonders die letzte Fraktion ungesättigt.

Benzoessäure-phenylester (S.): Das Natriumphenolat bereiteten wir durch 3-stdg. Erhitzen von wie üblich hergestelltem Natriumäthylat mit der berechneten Menge Phenol in Ligroin auf dem Wasserbade in Stickstoff-Atmosphäre. Es wurde abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator von

Ligroin befreit. Dann hatte es den richtigen Natrium-Gehalt und war frei von Äthylalkohol. Beim Erhitzen auf 180° blieb während 8 Stdn. der größte Teil des Esters unverändert. Ein auf 260° 8 Stdn. unter Stickstoff erhitzter Ansatz von je 0.5 Mol Ester und Natriumphenolat dagegen ergab nur noch 20% unveränderten Ester. Die Reaktionsmasse wurde mit Eiswasser zersetzt und erst die alkalische, dann die angesäuerte Lösung ausgeäthert und der Extrakt destilliert. 50% des Esters waren verseift, 8% in *p*-Oxy-benzophenon umgelagert. Der Rest von 22% mußte in den 37 g harzigen Destillations-Rückständen stecken, von denen nur 2.2 g aus der angesäuerten Lösung stammten. Von dem als Phenolat angewandten und dem durch Verseifung entstandenen Phenol wurden 64% als solches wiedergefunden. Der Rest muß auch in dem Harz sein.

Nimmt man an, daß aus je verharztem Mol Ester 1 Mol Wasser und aus je verharztem Mol Phenol $\frac{1}{2}$ Mol Wasser abgespalten wurde, so sind das 4.56 g Wasser, während die verseifte Ester-Menge 4.5 g Wasser zur Verseifung bedurfte. Allerdings fehlten von den so berechneten 43 g Harz 7 g.

Das durch Umlagerung entstandene *p*-Oxy-benzophenon wurde durch Molekulargewichts-Bestimmung und Misch-Schmelzpunkt, wie auch durch Herstellung des Benzoylderivates und dessen Misch-Schmelzpunkt identifiziert. Wir fanden den Schmp. des reinen *p*-Benzoyl-benzophenons etwas höher als in der Literatur angegeben, nämlich zu 114–115°.

Phthalsäure-diäthylester (S.): Umgerechnet auf 1 Mol Ester und 1 Mol Natriumäthylat (entspr. 2 Molen Benzoesäure-äthylester und 1 Mol Äthylat) ergab ein Ansatz (ausgeführt mit 0.5 Mol), der 9 Stdn. auf 180–190° gehalten wurde: 0.02 Mol Äthylen, 1.3 Mol Äthylalkohol, 0.154 Mol Kohlenoxyd, in derselben Weise wie beim Benzoesäure-äthylester aufgefangen. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse geschah durch Lösen in Wasser und Ausäthern der alkalischen Lösung. Hierbei schied sich an der Grenze Äther-Wasser 0.021 Mol Methylen-bis-indandion ab. Es konnte durch Misch-Schmelzpunkt mit dem synthetisierten Körper vom Schmp. 204°, Elementaranalyse, Molekulargewichts-Bestimmung, Misch-Schmelzpunkt des Bis-phenylhydrazids vom Schmp. 235° (nicht 215–216°, wie Radulescu⁷⁾ angibt) und Methoxyl-Bestimmung des mit Diazo-methan erhaltenem, leuchtend gelben Dimethyläthers $C_{21}H_{16}O_4$ vom Schmp. 226° (gef. 18.91, ber. 18.7% Methoxyl) identifiziert werden. Aus der ätherischen Lösung wurden durch Vakuum-Destillation 0.284 Mol unveränderter Ester und 4 g tiefgefärbter Harzrückstand erhalten. Die wäßrige Salzlösung wurde dann angesäuert und wieder ausgeäthert. Hieraus erhielt man 0.386 Mol Phthalsäure teils durch Krystallisation als solche, teils durch Destillation im Vakuum als Anhydrid. 15 g dunkles Harz blieben zurück.

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1075 [1925].