

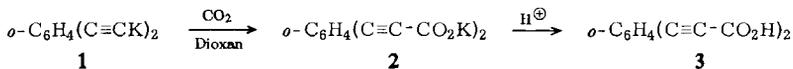
Reinhard Nast und Manfred Ohlinger

Notiz über die Darstellung der *o*-Phenylen-bis-propionsäure und ihres Dikaliumsalses

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 25. März 1969)

Eine Suspension des kürzlich beschriebenen Dikaliumsalses **1** des *o*-Diäthynylbenzols¹⁾ in 1.4-Dioxan reagiert mit gasförmigem CO₂ unter Bildung des Dikaliumsalses (**2**) der noch nicht beschriebenen *o*-Phenylen-bis-propionsäure (**3**). **3** wird aus **2** durch Ansäuern mit 2*n* H₂SO₄ erhalten.



Das IR-Spektrum von festem **3** zeigt die charakteristischen Absorptionsbanden ν_{OH} 3000, $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2208, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1695, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 1340—1275 und δ_{OH} 910/cm. Die Breite der ν_{OH} -Bande und das Auftreten der δ_{OH} -Bande deuten auf starke Wasserstoffbrückenbindungen und Assoziation der Carboxylgruppen hin.

Das Dikaliumsals **2** wurde in reiner Form durch Umsetzung von **3** mit KOH als voluminöser, luftbeständiger, farbloser Niederschlag erhalten. Das IR-Spektrum zeigt folgende charakteristische Banden: $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2202, $\nu_{\text{CO}_2\text{asym}}$ 1650—1570, $\nu_{\text{CO}_2\text{sym}}$ 1410 bis 1330/cm.

Die neutrale Reaktion einer wäßrigen Lösung von **2** läßt auf einen relativ hohen Wert für die 1. Dissoziationskonstante von **3** schließen, etwa vergleichbar mit dem der Phenylpropionsäure ($K_S = 5.9 \cdot 10^{-3}$).

Beschreibung der Versuche

o-Phenylen-bis-propionsäure (**3**): 3.2 g (22.2 mMol) Dikaliumsals (**1**) von *o*-Diäthynylbenzol werden unter trockener N₂-Atmosphäre in 100 ccm absol. Dioxan suspendiert. Unter Rühren wird bei Raumtemp. durch eine G3-Fritte zweimal umkondensiertes CO₂ in die Suspension geleitet. Nach 20 stdg. Einleiten wird von dem feinkristallinen, als gelbbraunem Niederschlag ausgefallenen **2** abfiltriert, der Niederschlag in 100 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 50 ccm Äther bis zur sauren Reaktion mit 2*n* H₂SO₄ versetzt. Die wäßr. Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 25 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden mit Aktivkohle entfärbt und über wenig MgSO₄ getrocknet. Durch Zugabe von 200 ccm Petroläther fällt **3** in analysenreiner Form als ein schwach gelb gefärbter Niederschlag an. **3** ist blaßgelb, luftbeständig, in THF, Dioxan und Äther gut löslich, in Benzol, Methanol und Wasser wenig löslich und schmilzt bei 210° zu einem dunkelroten Öl zusammen.

C₁₂H₆O₄ (214.1) Ber. C 67.31 H 2.80

Gef. C 67.29 H 2.84 Mol.-Gew. 211 (osmometr. in THF)

Dikalium-*o*-phenylen-bis-propionat (**2**): 0.9 g (4.2 mMol) **3** in 70 ccm Wasser werden mit 84 ccm *n*/10 KOH versetzt. Nachdem 1/2 Stde. gerührt wurde, wird die jetzt klare Lösung mit einer Mischung von 200 ccm Dioxan und 200 ccm THF versetzt, wobei **2** als weißer, voluminöser Niederschlag ausfällt. Nach Absaugen und Trocknen bei Raumtemp. i. Vak. ist **2** analysenrein. Es ist in Wasser mäßig löslich und an der Luft stabil.

K₂C₁₂H₄O₄ (290.3) Ber. C 49.64 H 1.38 K 26.94 Gef. C 49.64 H 1.4 K 27.4

¹⁾ R. Nast, G. Wallenwein und M. Ohlinger, Chem. Ber. 102, 435 (1969).