

Zur Kenntnis des Terephthalaldehyds und der Terephthalaldehydsäure

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und Hermann Suida.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1912.)

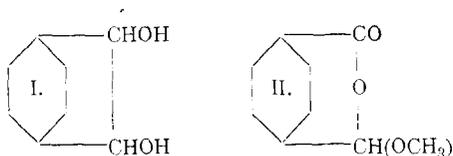
Die *o*-Aldehydsäuren verhalten sich bekanntlich tautomer, indem ihre Abkömmlinge zum Teil der Aldehydsäureformel, zum Teil der Formel eines isomeren Oxy-laktons entsprechen. Zu den Abkömmlingen der zweiten Art gehören z. B. die sogenannten ψ -Ester,¹ die zuerst von dem einen von uns als solche erkannt wurden.² Dieses Verhalten der *o*-Aldehydsäuren steht im Zusammenhang mit der großen Leichtigkeit der Bildung von γ -Laktonen. Es ist aber immerhin nicht mit Sicherheit vorherzusehen, ob diese Eigentümlichkeit auf die *o*-Aldehyd-

¹ Neuerdings (Ber. der Deutsch. chem. Ges., 45, 1171, Anm. 3 [1912]) schlagen Freund und Fleischer vor, die ψ -Ester der Opiansäure als Opian-(lakt)säureester zu bezeichnen und begründen dies damit, daß die Bezeichnung ψ -Ester zu Verwechslungen führen könne, da es auch eine Pseudopiansäure gebe. Ich kann mich diesem Vorschlag nicht anschließen, denn die Bezeichnung ψ -Ester führt nicht zu Verwechslungen; man kann ohne Schwierigkeit die Opiansäure- ψ -ester von den ψ -Opiansäureestern und ψ -Opiansäure- ψ -estern unterscheiden. Es liegt somit kein Bedürfnis für eine Umbenennung vor. Die Einführung neuer Namen ohne zwingende Veranlassung hat gerade am meisten dazu beigetragen, die chemische Nomenklatur in Verwirrung zu bringen; denn gewöhnlich wird dadurch nur erreicht, daß der neue Name neben dem alten gebraucht wird. Wegscheider.

² Vgl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 24, 790 (1903) und die dort angegebene ältere Literatur.

säuren beschränkt ist oder ob sie sich auch bei den *m*- und *p*-Aldehydsäuren finden kann. Die neueren Forschungen in den Gruppen der Terpene, Kampfer und Alkaloide haben zu der Annahme genötigt, daß hydrierte Benzol- oder Pyridinringe mit Kohlenstoffbrücken, welche *m*- oder *p*-ständige Kohlenstoffatome (oder Kohlenstoff- und Stickstoffatome) des Ringes verbinden, existenzfähig und sogar ziemlich beständig sind.¹ In nicht hydrierten Ringen sind derartige Brücken allerdings bisher nicht bekannt. Aber ihre Existenz kann nicht von vornherein als unmöglich erachtet werden. Ebenso wenig kann es als unmöglich betrachtet werden, daß andere als reine Kohlenstoffbrücken auftraten.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurde zunächst eine Untersuchung des Terephtalaldehyds und der Terephtalaldehydsäure begonnen. Sowie Benzaldehyd bei der Reduktion in die Hydrobenzoin übergeht, konnte aus Terephtalaldehyd möglicherweise die Verbindung I entstehen. Die Bildung einer Kohlenstoff-Sauerstoffbrücke würde bei der Terephtalaldehydsäure auftreten müssen, wenn sie befähigt wäre, einen ψ -Ester



(Formel II) zu bilden. Die bisherigen Versuche haben nicht zu dem gewünschten Ergebnis geführt. Dem entspricht auch die von Oppenheimer² untersuchte Benzoinbildung aus Terephtalaldehyd, die nicht intramolekular, sondern zwischen zwei Molekeln verläuft. Die Versuche sollen aber noch fortgesetzt und insbesondere auch auf hydrierte Ringe ausgedehnt werden.

Ein Reduktionsversuch mit Terephtalaldehyd hat bisher nur *p*-Xylylenalkohol als gut charakterisiertes Reaktions-

¹ Eine Brückenbildung bei einem Dihydrobenzolabkömmling haben kürzlich Leuchs und Simion (Ber. der Deutsch. chem. Ges., 44, 1876 [1911]) beobachtet.

² Ber. der Deutsch. chem. Ges., 19, 1814 (1886).

produkt ergeben.¹ Genauer untersucht wurde die Veresterung der Terephthalaldehydsäure. Es wurde nur ein Methylester erhalten, und zwar sowohl aus dem Silbersalz mit Jodmethyl als aus der Säure mit Methylalkohol. Er ist gegen heißes Wasser sehr beständig, ohne Verseifung in ein Phenylhydrazon, Diacetat und Hydrobenzamid überführbar, ferner leicht (durch den Luftsauerstoff bei höherer Temperatur) zu Terephthalmethylestersäure oxydierbar. Er ist daher zweifellos der wahre Ester der Terephthalaldehydsäure. Bei höherer Temperatur entsteht aus der Säure und Methylalkohol auch das Acetal des Esters. Die Zersetzung des Acetals (freiwillig, durch Hitze oder durch Reagenzien) führte zum gewöhnlichen Ester oder dessen Umwandlungsprodukten, aber nie zu einem isomeren Ester. Um das Acetal, dessen Reindarstellung erst nach vielen Versuchen gelang, auf einem anderen Wege zu erhalten, wurden der Ester und das Chlorid der ω -Dichlor-*p*-toluylsäure dargestellt; aber es gelang nicht, die Chloratome durch Methoxyle zu ersetzen.

Bezüglich der sonstigen Beobachtungen über Terephthalaldehyd und Terephthalaldehydsäure, die im Verlauf der Arbeit gemacht wurden, sei auf das Folgende verwiesen.

Versuche

von

Hermann Suida.

I. Darstellung des Terephthalaldehyds.

Die vorhandenen Literaturangaben über die Gewinnung des Terephthalaldehyds bieten wenig Anhaltspunkte über die Ausbeute und Reinheit des zu erhaltenden Produkts.

Die Methoden der Darstellung lassen sich in zwei Gruppen trennen: 1. solche, die auf dem Austausch der Halogene in ω -Halogenxylole durch Hydroxyle, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Oxydationsmitteln beruhen, wie sie von

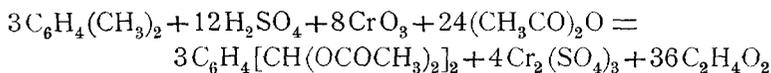
¹ Über die Reduktion des Phtalaldehyds siehe Thiele und Weitz, Lieb. Ann., 377, 5 (1910).

Grimaux,¹ Löw,² Colson,³ Colson und Gautier,⁴ Hönig,⁵ Thiele und Günther⁶ angegeben wurden; 2. solche, die durch geeignete Oxydationsmittel die Methylgruppen des Xylols in Aldehydgruppen umwandeln (Thiele und Winter,⁷ Lassar-Cohn⁸).

Von diesen Methoden wurden die Grimaux'sche, die Thiele'sche und die Angabe von Lassar-Cohn vergleichsweise überprüft.

1. Oxydation des *p*-Xylols mit Chromtrioxyd und Schwefelsäure in Essigsäurehydrid.

Beim Arbeiten nach Thiele und Winter erhält man ohne Schwierigkeit die von ihnen angegebene Ausbeute. Das Chromtrioxyd wurde innerhalb 3 Stunden unter Rührung zugesetzt und dann noch 12 Stunden stehen gelassen. Das erhaltene rohe Tetraacetat des Terephthalaldehyds wird zweckmäßig mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Wendet man kein Rührwerk an, so ist die Ausbeute um etwa ein Fünftel kleiner. Ein großer Übelstand der Methode von Thiele und Winter ist, wie diese Forscher selbst hervorheben, der hohe Aufwand an Essigsäureanhydrid. Es wurde daher versucht, davon weniger zu verwenden. Denn nach der Reaktionsgleichung



sind für 3·3 *g* *p*-Xylol nur 25·4 *g* Essigsäureanhydrid erforderlich, während Thiele und Winter 100 *g* verwenden. Aber bei Versuchen, bei denen auf 3·3 *g* *p*-Xylol 40 *g* Essigsäureanhydrid und 40 *cm*³ Eisessig oder 50 *g* Anhydrid und 25 *cm*³

¹ Compt. rend., 83, 825; Jahresb. f. Ch., 1876, 590.

² Ber. der Deutsch. chem. Ges., 18, 2073 (1885); Lieb. Ann., 231, 363 (1885).

³ Bull. soc. chim., 42, 154.

⁴ Bull. soc. chim., 45, 508.

⁵ Monatshefte für Chemie, 9, 1153 (1888).

⁶ Annalen, 347, 110 (1906).

⁷ Annalen, 311, 358. D. R. P. 121788; Chem. Zentralbl. 1901 (II), 70.

⁸ Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, IV. Aufl. (1907), II. Bd., p. 977 bis 978.

Eisessig angewendet wurden, wurden schmierige Produkte erhalten. Eine wesentliche Verminderung der von Thiele und Winter angegebenen Essigsäureanhydridmengen ist also nicht tunlich.

2. Oxydation des *p*-Xylols mit Braunstein und Schwefelsäure.

Die Darstellung aromatischer Aldehyde durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit unzureichenden Mengen von Mangandioxyd und Schwefelsäure ist von Gillard, Monnet und Cartier¹ empfohlen worden. In der vierten Auflage von Lassar-Cohn's »Arbeitsmethoden der organischen Chemie«² wird eine Vorschrift zur Herstellung von Benzaldehyd aus Toluol angegeben und hierzu bemerkt: »Behandelt man die Xylole in gleicher Weise bei einer Temperatur von 25°, so geht die Oxydation noch leichter vor sich als mit Toluol. Wie viel bequemer ist also z. B. die Darstellung des Terephthalaldehyds auf diesem Wege als auf dem von uns bereits früher (Grimaux'sches Verfahren) angegebenen.« Meine Erfahrungen stehen damit nicht im Einklange.

Werden 3 *g* *p*-Xylol mit 14 *g* Schwefelsäure (65%) versetzt und unter Schütteln 1·8 *g* Braunstein (61·4% MnO₂) allmählich derart hinzugefügt, daß nach jeweiligem Sinken der Temperatur unter 25° eine neue Menge eingetragen wird, so wird die Temperatur nach einigen Stunden gleich der Temperatur des Arbeitsraumes. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform abdestilliert. Das zurückbleibende Xylol gab beim Verdunsten einen nach Bittermandelöl riechenden Krystallbrei. Dieser gab durch Waschen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus schwachem Alkohol geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkte 174° (0·1 *g* oder weniger), die durch den Mischschmelzpunkt als *p*-Toluylsäure erkannt wurden.

Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Menge des Braunsteins und der Schwefelsäure ungefähr auf die theoretische erhöht wurde (3 *g* *p*-Xylol, 19·2 *g* 65prozentige Schwefelsäure, 8·2 *g* Braunstein) oder wenn die Reaktion mit 6 *g* *p*-Xylol, 25·6 *g* konzentrierter Schwefelsäure, 25·6 *g* Wasser und 11·36 *g* Braunstein unter zweistündigem Kochen am Rückflußkühler ausgeführt wurde. Als in das nahezu zum Sieden erhitze Gemisch von 19·2 *g* 65prozentiger Schwefelsäure und 9·25 *g* Braunstein (61·4%) 20 *g* *p*-Xylol in Dampf-

¹ Chem. Zentralbl. (1899), I., 960; (1900), I., 1113.

² II., 977 (1907).

form eingeleitet wurden, so daß das unverbrauchte Xylol fortwährend abdestillierte, konnte weder aus dem abdestillierenden Xylol noch durch nachfolgende Wasserdampfdestillation ein festes Reaktionsprodukt abgeschieden werden.

Eine vollständigere Untersuchung der Oxydationsprodukte wurde bei folgendem Versuche durchgeführt.

6 g *p*-Xylol, 38·4 g Schwefelsäure (65%), 11·36 g gefälltes Mangandioxyd (Kahlbaum) wurden 2 $\frac{1}{2}$ Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Dampf erschöpfend abgeblasen.

Das Destillat wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Diese Lösung schied beim Sättigen mit Ammoniakgas einen gallertigen Niederschlag ab, der im Gegensatz zu den Ammoniakabkömmlingen des Terephthalaldehyds¹ sich in Wasser leicht löste. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schied sich augenblicklich ein krystallinischer Körper (0·53 g) ab, der nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 168 bis 175° zeigte und stark nach Bittermandelöl roch. Beim Trocknen sublimiert ein Teil ab, der den Schmelzpunkt 174° zeigt; nach dem Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 174 bis 176°. Die Substanz reduziert alkalische Silberlösung auch in der Hitze nicht, ist nach dem Umkrystallisieren geruchlos, in Chloroform, Äther, Alkohol sehr leicht, in Wasser erst in der Hitze löslich. In kalter Sodalösung wird sie rasch gelöst und fällt auf Säurezusatz wieder aus.

0·2020 g Substanz gaben 0·5189 g CO₂, 0·1053 g H₂O.

Gef.: C 70·06%, H 5·83%; ber. für C₈H₈O₂: C 70·56%, H 5·93%.

Es hatte sich *p*-Toluylsäure gebildet, deren Schmelzpunkt bei 176 bis 177° angegeben ist und deren Eigenschaften mit den gefundenen völlig übereinstimmen.² Das starkriechende Nebenprodukt ist offenbar *p*-Toluylaldehyd.

Aus dem Rückstand von der Dampfdestillation konnte aus saurer Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform eine kleine

¹ Vgl. Oppenheimer, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 19, 575 (1886).

² Beilstein und Yssel, Ann., 137, 302 (1866).

Menge Substanz genommen werden, die bei 210 bis 230° absublimiert, im geschlossenen Röhrchen bei 210 bis 240° sintert, weiterhin aber unverändert bleibt. Ihre Löslichkeit in Sodalösung und ihr Verhalten beim Erhitzen deutet auf Terephtalaldehydsäure (siehe später). Außerdem läßt sich dem Manganschlamme durch Soda eine Säure entziehen, die in heißem Wasser kaum löslich ist, sich als unschmelzbar erweist und wahrscheinlich für Terephtalsäure anzusehen ist.

Hieraus erhellt, daß auf die von Lassar-Cohn angegebene Art Terephtalaldehyd nicht erhalten werden kann; bemerkenswert ist, daß die Oxydation der Methylgruppen zu Carboxylgruppen durch Braunstein-Schwefelsäure gegenüber der zur Aldehydgruppe überwiegt.

3. Terephtalaldehyd aus ω -Brom-*p*-Xylol.¹

Für die folgenden Versuche wurde rohes (Mono- und Tribromid enthaltendes) *p*-Xylylenbromid verwendet, wie man es durch Bromierung des *p*-Xylols in der Siedehitze erhält. Abweichend von der Vorschrift von Löw wurde das Brom nicht dampfförmig eingeleitet, sondern durch einen in das Xylol tauchenden Hahntrichter einfließen gelassen; die Zuflußgeschwindigkeit wurde so geregelt, daß im Kühler eben keine Bromdämpfe auftraten.

Anfangs wurde das Rohprodukt durch Waschen mit wenig Äther gereinigt. Diese mit erheblichen Verlusten verbundene Behandlung hat sich aber als überflüssig erwiesen. Später wurde das erkaltete Rohprodukt der Bromierung bloß gut zerkleinert, mit Wasser gewaschen, dann im Vakuum über Schwefelsäure und gebranntem Kalk getrocknet. So wurden aus 100 g *p*-Xylol 238 bis 246 g rohes Xylylenbromid erhalten, was einer 96 bis 99prozentigen Ausbeute entspricht.

Die Überführung des rohen Bromids in den Terephtalaldehyd durch Bleinitrat und Wasser geschah zunächst unter Anwendung der von Löw benützten Mengenverhältnisse (1 Teil Bromid, 1 Teil Pb [NO₃]₂, 20 Teile Wasser). Die Entwicklung von Stickoxyden begann erst nach drei- bis vier-

¹ Vgl. Löw, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 18, 2073; Annalen, 231, 363.

stündigem Kochen und hörte auf, ehe das Bromid vollständig verbraucht war. Auf Zusatz einiger Körnchen Bleinitrat setzte die Reaktion bisweilen wieder ein. Bei Anwendung von 20 g Bromid war etwa zwölfstündiges Kochen erforderlich. Nach Ausfällen des Bleies mit konzentrierter Glaubersalzlösung und Abfiltrieren des Bleisulfats in der Hitze wurde beim Erkalten eine Krystallisation erhalten, die 2·2 g Terephtalaldehyd (identifiziert durch Überführung in sein Tetraacetat) und 0·04 g saure Substanz enthielt; sie wurden durch Sodalösung getrennt. Das Filtrat und die durch Auskochen des Bleisulfats mit Wasser erhaltene Lösung gaben an Chloroform 4·1 g ab, die zum Teil ölig bleiben. Diese Substanz wurde mit Sodalösung erwärmt. Beim Absaugen ging mit der alkalischen Lösung auch der größte Teil des Öles durch das Filter, welches 0·6 g Terephtalaldehyd zurückhielt. Das Filtrat wurde ausgeäthert. Aus der wässerigen Schicht konnten durch Ansäuern 0·08 g Säuren erhalten werden. Der Äther hinterließ ein Öl, welches gebrochen destilliert wurde. Zuerst ging ein nicht erstarrendes Öl über, dann ungefähr beim Siedepunkt des Terephtalaldehyds¹ eine größtenteils erstarrende Substanz, die nach dem Aufstreichen auf Tonplatten 0·4 g Terephtalaldehyd gab. Der Rest verkohlte. Im ganzen wurden also 3·2 g Terephtalaldehyd und 0·12 g saure Substanzen erhalten.

Die Anwendung von gereinigtem (aus Alkohol umkrystallisiertem) Bromid ist nicht vorteilhaft. Zwar ist die Ausbeute besser (2·04 g Aldehyd und 0·44 g Säure aus 10 g Bromid). Aber da beim Umkrystallisieren etwa die Hälfte des Bromids in der Mutterlauge bleibt und beim Abdampfen als halb feste oder ölige Masse zurückbleibt, erhält man aus derselben Menge Rohbromid bei Unterlassung des Umkrystallisierens mehr Aldehyd.

Vorteilhaft ist es dagegen, die Menge des Wassers auf die Hälfte zu vermindern. Bei Anwendung von 10 g Rohbromid, 10 g Bleinitrat und 100 g Wasser trat die Entwicklung von Stickoxyden nach einer Stunde ein und wurde nach 7 Stunden unmerklich. Im ganzen wurde 9 Stunden gekocht. Man erhielt durch direkte Krystallisation 1·2 g Aldehyd und 0·55 g Säure, durch die Chloroformausschüttlung 0·15 g Säure und 0·5 g

¹ Hönig, Monatshefte für Chemie, 9, 1153 (1888).

Aldehyd, zu dessen Isolierung das Pressen auf Ton genügte; da sich viel weniger Öl gebildet hatte, war eine Destillation nicht erforderlich. Die Ausbeute an Aldehyd (1·7 g oder ein Drittel der theoretischen) steigt somit durch Verminderung der Wassermenge etwas, die an Säuren (0·7 g) sehr stark. Letztere sind ein wertvolles Nebenprodukt; denn sie bestehen größtenteils aus Terephtalaldehydsäure, die auf ähnlichem Wege (aus *p*-Xylylenbromid und Salpetersäure) schon von Löw¹ erhalten wurde.

Wünscht man nicht lediglich den Aldehyd, sondern auch Terephtalaldehydsäure zu bekommen, so ist es noch vorteilhafter, auch die Menge des Bleinitrates zu vermehren (10 g Rohbromid, 15 g Pb(NO₃)₂, 100 g Wasser; zum Ausfällen des Bleies verwendet man 15 g krystallisiertes Glaubersalz. Ausbeute an Aldehyd und Säuren 3·3 g, davon 1·4 bis 2·2 g Aldehyd). Aus 1·17 g Säure wurde durch Ausziehen mit Chloroform eine Krystallisation erhalten (0·8 g), welche sich bei der Titration als reine Terephtalaldehydsäure erwies.

0·1005 g verbrauchten 0·0376 g KOH. Äquivalentgewicht gef. 150, ber. für C₈H₆O₃ = C₆H₄(CHO)(COOH) 150·05.

Vergleicht man die Darstellung mit der von Thiele und Winter angegebenen, so ersieht man, daß für die Herstellung größerer Mengen das Thiele'sche Verfahren wegen der großen Menge von Lösungsmittel sehr kostspielig und sehr unbequem wird, während auf dem Wege über das Xylylenbromid auch große Mengen Terephtalaldehyd relativ mühelos hergestellt werden können, wobei noch als wertvolles Nebenprodukt Terephtalaldehydsäure gewonnen werden kann.

II. Reduktion des Terephtalaldehyds.

Die Reduktion wurde mit Natriumamalgam versucht. 1 Teil Terephtalaldehyd wurde in 20 Teilen Alkohol und

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges., 18. 2072 (1885).

5 Teilen Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 40 bis 46° 12·6 g vierprozentiges Natriumamalgam allmählich eingetragen. Verdünnt man die so erhaltene Lösung und äthert sie aus, so geht in den Äther ein Stoff, der 65% vom verwendeten Aldehyd ausmachte und sehr unscharf um 165° nach vorherigem Erweichen schmolz. Diese Substanz löst sich leicht in Alkalien, in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in Benzol. Durch Umkrystallisieren aus 30prozentigem Alkohol oder durch Fällung der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure erhält man daraus ein Produkt, welches um 220° zu einer trüben, dicken Milch schmilzt, die sich bis 245° nicht weiter verändert; sie wurde nicht untersucht.

Wird die durch die Reduktion erhaltene Lösung mit Schwefelsäure neutralisiert und bis auf ein kleines Volumen eingeeengt, so scheidet sich ein Öl aus (46% des Terephtalaldehydgewichtes), welches durch Ausäthern entfernt wurde. Die wässrige Lösung wurde bis zur Breidicke verdampft und der Rückstand nach dem Erkalten und Erstarren mit warmem Alkohol wiederholt ausgezogen. Der klebrige Rückstand der alkoholischen Lösung zerfließt mit Wasser sofort zu einem klaren Sirup. Durch wiederholtes Auskochen mit Benzol und nachheriges Verdunsten der Lösung konnte ein bei 112° schmelzender krystallisierter, farbloser Körper erhalten werden, dessen Eigenschaften mit dem bekannten und auch schon aus Terephtalaldehyd mit konzentrierter Natronlauge erhaltenen, bei 112° schmelzenden *p*-Xylylenalkohol übereinstimmen.

0·2068 g Substanz gaben 0·5232 g CO₂ und 0·1293 g H₂O.

Gef.: C 69·00%, H 7·00%; ber. für C₈H₁₀O₂: C 69·52%, H 7·30%.

III. Die Terephtalaldehydsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurden bisher zwei Wege eingeschlagen. Der eine, von Reinglaß¹ angegebene geht vom *p*-Cyanbenzaldehyd aus; wegen der schwierigen Beschaffung dieses Aldehyds ist diese Methode sehr unbequem.

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges., 24, 2423 (1891).

Die andere, von Löw¹ angeführte Methode ist leicht ausführbar. Es wurde die Lösung von 2 g Terephtalaldehyd in 120 cm³ Wasser mit einer Lösung von 1·5 g Kaliumbichromat in 50 cm³ verdünnter Schwefelsäure (entsprechend 3·75 g H₂SO₄) versetzt und 12 Stunden am Wasserbade erwärmt. Die Mutterlauge von der Krystallisation wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Erhalten wurden 0·41 g unveränderter Aldehyd und 1·43 g eines Säuregemisches, welches zu etwa zwei Dritteln aus Terephtalaldehydsäure, zu einem Drittel aus Terephtalsäure besteht. Ungefähr die gleiche Zusammensetzung zeigen die Säuregemische, die als Nebenprodukt bei der Darstellung des Terephtalaldehyds aus *p*-Xylylenbromid erhalten wurden. Es wurde versucht, zur Trennung des Säuregemisches statt des von Löw verwendeten Chloroforms Alkohol zu benutzen, aber ohne befriedigendes Ergebnis. Denn Alkohol löste in der Kälte auch schon erhebliche Mengen Terephtalsäure.

Die Trennung mit Chloroform geschieht zweckmäßig im Heißextraktionsapparat und ist erst nach mehrtägiger Extraktion vollständig. Die auskrystallisierende Aldehydsäure ist rein.

0·1508 g brauchten bei der Titration mit Phenolphthalein in der Siedehitze 0·0562 g KOH. Äquivalentgewicht gef. 150·6, ber. für C₈H₆O₃ 150·05.

Eine andere einfache Reinheitsprüfung steht nicht zu Gebote, da der Schmelzpunkt für die Terephtalaldehydsäure keine brauchbare Konstante ist. Nach Löw schmilzt die Säure bei 246°; nach Reinglaß beginnt sie bei 285° zu schmelzen. Löw gibt an, daß der Schmelzpunkt bei verschiedenen Proben beträchtlich variiert.

Eine genauere Untersuchung hierüber hat folgendes Ergebnis geliefert.

Je nach Herkunft und Reinheitsgrad zeigt die Terephtalaldehydsäure zwischen 230 bis 250° ein sehr schwaches Sintern, oft erst über 280°; bei weiterer Steigerung der Temperatur findet selbst bis 400° keine sichtbare Veränderung statt; ist die Probe rein, so tritt auch keinerlei Verfärbung oder Verkohlung ein. Schon wenig über 100° sublimiert ein

¹ Lieb. Ann., 231, 365 (1885).

Teil ab. Auch die aus dem reinen Methylester (siehe später) durch Verseifung rückgewonnene Säure zeigte das gleiche Verhalten.

Bringt man aber eine Probe in ein auf 250° vorgewärmtes Salzbad, so tritt sofortiges Schmelzen ein. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei auf höhere Temperatur vorgewärmten Bädern. Beim Einbringen in ein auf 240° vorgewärmtes Bad tritt kein Schmelzen, bloß ein schwaches Sintern ein und die Substanz bleibt bis 400° unverändert.

Die Schmelzpunktsangabe von Löw ist also ungefähr richtig; aber der Schmelzpunkt bleibt in der Regel (offenbar infolge der Bildung eines hochschmelzenden Umwandlungsproduktes beim Anwärmen) aus (siehe den Nachtrag am Schlusse).

Das Phenylhydrazon der Terephtalaldehydsäure wurde ebenso dargestellt wie das ihres Methylesters (siehe später); es ist gelb, krystallinisch und schmilzt bei 225 bis 226°, übereinstimmend mit der Angabe von Löw (226°), dagegen abweichend von der von Reinglaß (212 bis 214°).

IV. Zur Nitrierung des Terephtalaldehyds und der Terephtalaldehydsäure.

Die Nitrierung des Terephtalaldehyds nach den Angaben von Löw¹ durch Kaliumnitrat in konzentrierter Schwefelsäure liefert bei genauer Einhaltung der Temperatur (115°) gute Resultate. Aus je 5 g Aldehyd konnten ungefähr 4 g Nitroaldehyd vom Schmelzpunkt 86° (nach Umkrystallisieren aus Äther) erhalten werden. Bei der Nitrierung treten aber als Nebenprodukte erhebliche Mengen Nitroterephtalaldehydsäuren auf (1 bis 2 g von 5 g Terephtalaldehyd). Diese lassen sich durch fraktionierte Krystallisation trennen. Beide seinerzeit von Löw² durch Nitrierung der Terephtalaldehydsäure erhaltenen Nitrosäuren sind in dem Gemisch vorhanden, die Säure vom Schmelzpunkt 160° und die vom Schmelzpunkt 184°; außerdem entsteht eine sehr schwer lösliche Säure, die bis 300°

¹ Lieb. Ann., 231, 364 (1885).

² Ebendort, p. 368.

unverändert bleibt, also auch keine Nitroterephtalsäure (Schmelzpunkt 270°) sein kann und nicht weiter untersucht werden konnte. Die Säure vom Schmelzpunkt 160° , die die Nitrogruppe in der Orthostellung zur Aldehydgruppe hat, ist ebenso wie der Nitroterephtalaldehyd¹ lichtempfindlich. In Eisessig gelöst, scheidet sie beim Belichten ein hellzitronengelbes Pulver ab. Von einer weiteren Untersuchung mußte vorläufig wegen Materialmangels abgesehen werden.

Der Nitroterephtalaldehyd gibt in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Phenylhydrazin sofort eine Krystallisation eines dunkelroten, äußerst schwer löslichen, bei 213 bis 216° schmelzenden Phenylhydrazons.

Mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure erhält man aus dem Nitroterephtalaldehyd in fast quantitativer Ausbeute ein bei 147 bis 149° schmelzendes Tetraacetat, das aus Alkohol in harten, glasigen und farblosen² Prismen krystallisiert und äußerst lichtempfindlich ist. Dieses Tetraacetat verändert sich beim Belichten vor einer Quecksilber-Quarzlampe ganz auffällig. Die farblose Lösung wird tiefbraun und gibt alsdann mit angesäuerter Jodkaliumlösung eine sehr starke Jodausscheidung (Peroxydreaktion).³

Salpetersäure ($D = 1.4$) nitriert Terephtalaldehydsäure nicht, sondern oxydiert diese zu Terephtalsäure.

2 g Terephtalaldehydsäure wurde in überschüssige Salpetersäure ($D = 1.4$) eingetragen und am Wasserbad erwärmt, wobei sie in Lösung ging; später trat heftige Entwicklung roter Dämpfe auf und es schied sich ein farbloses Pulver ab, das nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser gesammelt wurde (1.85 g); das Produkt wurde aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz bleibt bis 405° unverändert, löst sich in Alkalien auf und enthält keinen Stickstoff. 1 g wurde ins Silbersalz übergeführt und dieses nach dem Trocknen mit Jodmethyl 6 Tage in der Kälte

¹ Vgl. H. Suida, Journ. für prakt. Chemie, Neue Folge, *84*, 827 (1911).

² Vgl. K. Gebhard, Journ. für prakt. Chemie, Neue Folge, *84*, 616 (1911).

³ Vgl. Th. Weyl, Die Methoden der organischen Chemie (1911), Bd. II, I, p. 396 (Harries und Müller, Lieb. Ann., *330*, 216, 266).

digiert. Der durch Extraktion der Masse mit Benzol erhaltene Ester schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 141 bis 143°. Der Mischschmelzpunkt mit Terephtalsäuredimethylester (Schmelzpunkt 139 bis 140°) liegt bei 140 bis 141°.

0·1643 g Substanz gaben 0·3811 g AgJ (nach Zeisel).

OCH_3 gef. 30·65⁰/₁₀; ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$ 31·97⁰/₁₀.

V. Veresterung der Terephtalaldehydsäure.

Von den Estern dieser Säure ist bisher nur der Äthylester mit Alkohol und Chlorwasserstoff dargestellt und als ein krystallisierender, im Gegensatz zur freien Säure äußerst reaktionsfähiger Körper beschrieben worden.¹ Schmelzpunkt und Analyse sind nicht angeführt. Der Äthylester ist jedenfalls nicht leicht fest zu erhalten. Wird die Säure mit 0·4prozentigem alkoholischem Chlorwasserstoff 4 Stunden gekocht, so ist die Veresterung unvollständig, dagegen beim Sättigen der heißen alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff vollständig. Die neutralen Reaktionsprodukte sind in beiden Fällen Öle, die erst nach Wochen (vielleicht infolge Oxydation) zu krystallisieren beginnen. Das bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz entstehende Öl verhält sich ebenso.

Genauer wurde die Bildung des Methylesters untersucht.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz; Terephtalaldehydsäuremethylester.

Die Aldehydsäure wurde über das Kaliumsalz in das schon von Löw analysierte Silbersalz übergeführt.

0·2303 g Silbersalz gaben 0·0965 g Ag.

Gef. Ag 41·90⁰/₁₀, ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{Ag}$ 41·99⁰/₁₀.

Das Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodmethyl, welches keine merkliche Erwärmung hervorrief, 24 Stunden im verschlossenen Kölbchen kalt digiert, die Reaktionsmasse mit Benzol warm extrahiert, das Benzol samt dem Jodmethyl abdestilliert. Das zurückbleibende Öl krystallisierte vollständig in Form von glasharten, farblosen, schmalen Stäbchen, die bei 62 bis 63° schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Ein Umkrystallisieren aus Petroläther ändert den Schmelzpunkt nicht mehr. Der rohe Ester riecht angenehm obstartig; beim Umkrystallisieren geht dieser Geruch verloren. Bei manchen

¹ Löw, Lieb. Ann., 231, 367 (1885).

Darstellungen hafteten an den Krystallen geringe Mengen eines Öles (offenbar der Träger des Geruches) an, das aber in Petroläther gelöst bleibt.

0·1925 *g* Methylester (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0·2720 *g* AgJ (nach Zeisel). Gef. OCH_3 18·67%; ber. für $\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_3 = \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2(\text{OCH}_3)$ 18·91%.

Der Methylester der Terephtalaldehydsäure ist sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer in niedrig siedendem Petroläther. Aus Wasser läßt er sich unverändert umkrystallisieren und wird hierbei in seidenglänzenden, langen, feinen Nadeln erhalten. Über das Verhalten in einem Luftstrom bei 105° (Verflüchtigung und Oxydation) wird im folgenden berichtet.

Die Verseifung mit sechsprozentigem methylalkoholischem Natron liefert (abgesehen von einem kleinen, unverseift bleibenden öligen Anteil) reine Aldehydsäure.

Phenylhydrazon des Terephtalaldehydsäuremethylesters.

Es wurde aus reinem Methylester erhalten, indem dieser in Methylalkohol gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Phenylhydrazin und Erwärmen heiß solange mit verdünnter Essigsäure verdünnt wurde, bis eine bleibende Trübung entstanden war. Beim raschen Abkühlen krystallisierte das Phenylhydrazon in gelben Nadelchen aus. Beim ersten Versuch wurde so ein bei 116 bis 117° schmelzendes Produkt erhalten. Durch Verdünnen der Mutterlaugen mit Wasser wurde ein bei 135 bis 140° schmelzender Körper ausgefällt. Bei allen späteren Versuchen entstand stets sofort dieses zweite Phenylhydrazon, das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol zum konstanten Schmelzpunkt 144 bis 146° gebracht wurde.

Die nicht wieder erhaltene Krystallisation vom Schmelzpunkt 116 bis 117° ist vermutlich eine labile Form des Phenylhydrazons.

Das Phenylhydrazon ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

0·1337 *g* Substanz gaben 0·1314 *g* AgJ (nach Zeisel). Gef. OCH_3 12·99%; ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_2(\text{OCH}_3)$ 12·21%.

Diacetat des Terephtalaldehydsäuremethylesters.

Es läßt sich bei Vorbeugung einer Verseifung durch das Kondensationsmittel (H_2SO_4) leicht erhalten, indem man den Methylester (2 g) in Essigsäureanhydrid (20 cm^3) auflöst und nach Zusatz von 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelinde erwärmt, dann abkühlt, 4 g festes Ammonacetat zufügt und dann mit Wasser auf 400 cm^3 verdünnt. Nach etwa zwölfstündigem Stehen hat sich das anfangs ausgeschiedene Öl in eine Krystallmasse verwandelt.

Die harten glasigen, stäbchenförmigen Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 49 bis 52° und geben mit reinem Methylester eine starke Schmelzpunktserniedrigung; krystallisiert man aus käuflichem Petroläther um, so steigt der Schmelzpunkt nicht wesentlich (52 bis 54°), verwendet man aber reinen Petroläther (Siedepunkt 30 bis 50°), so erhält man ein Produkt vom konstanten Schmelzpunkt 66 bis 68°. Das unreine Produkt (52 bis 54°) enthält offenbar etwas unveränderten Methylester oder ein Monoacetat.

I. 0·14995 g Substanz (52 bis 54°) gaben 0·1429 g AgJ (nach Zeisel).

II. 0·1717 g Substanz (66 bis 68°) gaben 0·1541 g AgJ.

III. 0·1808 g Diacetat wurde in wenigen Kubikzentimetern Alkohol aufgelöst, dann mit einer gemessenen überschüssigen Menge n_{10} -Kalilauge 1½ Stunden am Rückflußkühler gekocht, endlich mit n_{10} -Schwefelsäure und Phenolphthalein der Alkaliverbrauch festgestellt; es waren 0·1149 g KOH zur Verseifung verbraucht worden.

Gef. OCH_3 (I) 12·59, (II) 11·84%; KOH zur Verseifung 63·6% (III); ber. für $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_4(COOCH_3)CH(OCOCH_3)_2OCH_3$ 11·66%; KOH zur Verseifung 63·25%.

Hydrobenzamid des Terephtalaldehydsäuremethylesters (Hydrobenzamid-*p*-tricarbonsäure-trimethylester).

Bei den im folgenden beschriebenen Veresterungsversuchen wurden die methylalkoholischen salzsauren Lösungen von Esterpräparaten einige Male in Wasser eingegossen und dann mit Ammoniak schwach übersättigt. Beim Ausäthern dieser Lösungen fand sich neben niedrig schmelzenden Produkten bisweilen auch ein bei 140° schmelzender Körper vor, der sich durch Unlöslichkeit in Petroläther und Schwerlöslichkeit in Methylalkohol auszeichnete. Wie Versuche zeigten, kann man

diesen Körper direkt aus dem Methylester und Ammoniak erhalten.

Man verreibt Methylester mit verdünntem Ammoniak, verdünnt noch mit Wasser und erwärmt eine zeitlang, filtriert ab, trocknet den Niederschlag im Vakuum über Schwefelsäure und wäscht mit Methylalkohol gut aus. Die Ausbeute ist schlecht, da ein Großteil des Methylesters verseift wird.

Dieser Körper enthält Stickstoff, der in Form von Ammoniak abspaltbar und nachweisbar ist (auch mit Nessler's Reagens schon in der Kälte); er ist in Wasser unlöslich, in Methylalkohol kalt fast unlöslich, in der Hitze löslich unter Zersetzung; in Benzol löst er sich leicht; sein Schmelzpunkt liegt bei 140 bis 142°; er ist als Hydrobenzamid des Methylesters von der Formel $(\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N})_3\text{N}_2$ anzusehen.

0·2005 g Substanz gaben bei 12·2° und 743·3 mm Luftdruck 9·6 cm³ N₂ (über KOH 1 : 1).

0·1664 g Substanz gaben 0·2541 g AgJ (nach Zeisel).

Gef. N₂ 5·61%, OCH₃ 20·17%; ber. für C₂₇H₂₄O₆N₂ = C₂₄H₁₅O₃N₂ (OCH₃)₃ N 5·93%, OCH₃ 19·71%.

Das Hydrobenzamid der freien Terephthalaldehydsäure hat Oppenheimer¹ durch Oxydation des entsprechenden Derivates des freien Terephthalaldehyds, aber nicht aus Terephthalaldehydsäure und Ammoniak erhalten können.

Oxydation des Terephthalaldehydsäuremethylesters durch Luftsauerstoff.

Bei den Veresterungsversuchen wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, daß beim längeren Verweilen der Ester-gemische bei 100° an der Luft sich Anteile eines hochschmelzenden Körpers bildeten. Weitere Versuche ergaben, daß beim Erhitzen des reinen Methylesters der Terephthalaldehydsäure an der Luft derselbe Körper entstehe.

Nach einstündigem Erhitzen von reinem Methylester (Schmelzpunkt 63°) in einem Kölbchen am Wasserbad erstarrt

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges., 19, 575 (1886).

die anfangs geschmolzene Masse in der Hitze allmählich. Mit kaltem Benzol kann man den unveränderten Ester leicht entfernen und es hinterbleibt ein farbloses Krystallpulver, das aus kochendem Benzol umkrystallisiert werden kann und den Schmelzpunkt 222 bis 223° gibt.

Daß hierbei der Luftsauerstoff eine wesentliche Rolle spielen müsse, zeigte sich schon daraus, daß der hochschmelzende Körper in größerer Menge entsteht, wenn man Methylester in einer offenen Schale erhitzt, als wenn man in bedecktem, enghalsigem Kölbchen arbeitet. Noch deutlicher geht dies aus folgendem Versuch hervor.

2 g Terephtalaldehydsäuremethylester wurden in einem Fraktionierkölbchen im Vakuum (24 mm) auf 100° erhitzt. Nach Stunden hatte sich nur eine Spur fester Substanz aus der Schmelze ausgeschieden. Auch ein Erhitzen auf 105 bis 110° gab keine weitere Veränderung mehr. Nun wurde durch ein in die Schmelze eintauchendes Rohr bei 105 bis 110° Luft durchgesaugt; nach wenigen Minuten war der Kölbcheninhalt zu einem zähen Krystallbrei umgewandelt; die Krystalle erwiesen sich bei späteren Untersuchungen als der bei 223° schmelzende Körper. Beim Erhitzen im Luftstrom zeigte sich die große Flüchtigkeit des Methylesters. In den Vorlagen und in der Vakuumleitung setzte sich dieser als Pulver ab. Diese Verdampfung erfolgt so rasch, daß nach wenigen Minuten die engen Rohrstellen verstopft sind. Das abgesetzte Pulver zeigte den Schmelzpunkt 52 bis 55°, den Mischschmelzpunkt mit reinem Methylester 57 bis 59°.

Zwei weitere Versuche wurden im Kohlensäure- und Stickstoffstrom ausgeführt. In keinem Falle konnte die Bildung des Körpers vom Schmelzpunkt 223° konstatiert werden und in keinem Falle trat Verflüchtigung des Esters ein.

Offenbar ist also die Verdampfung des Esters an die daneben stattfindende Oxydation geknüpft.

Um festzustellen, ob sich bei der Bildung des Oxydationsproduktes irgendein Zersetzungsprodukt verflüchtigt, wurde eine Probe des Esters in einem Kölbchen am Wasserbad erhitzt, dem ein Destillationsrohr angesetzt war, das in eine gekühlte Vorlage führte. Wasser oder sonstige kondensierbare

Substanzen entstehen bei der Reaktion nicht; bloß ein kleiner Teil des Methylesters verflüchtigt sich.

Das bei 223° schmelzende Oxydationsprodukt ist in Alkalien leicht löslich und daraus durch Säuren fällbar; es erwies sich als Terephthalmethylstersäure, die nach Baeyer¹ »unregelmäßig gegen 230°« schmilzt.

I. 0·1652 g Substanz gaben 0·3639 g CO₂ und 0·0662 g H₂O.

II. 0·0742 g gaben 0·0974 g AgJ (nach Zeisel).

Gef.: C 60·08⁰/₁₀, H 4·48⁰/₁₀, OCH₃ 17·3⁰/₁₀; ber. für C₉H₈O₄ = C₈H₅O₃ (OCH₃): C 59·98⁰/₁₀, H 4·48⁰/₁₀, OCH₃ 17·23⁰/₁₀.

Die Veresterung durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Salzsäuregas und Eingießen in Wasser gab einen in kaltem Benzol leicht löslichen Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man farblose, glasige Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 143°; der Mischschmelzpunkt mit einem reinen, bei 141 bis 142° schmelzenden Präparat von Terephthalsäuredimethylester liegt bei 141 bis 143°.

Hierdurch ist nachgewiesen, daß beim Erhitzen von Terephthalaldehydsäuremethylester an der Luft Terephthalestersäure entsteht nach der Gleichung $C_6H_4(COOCH_3)(CHO) + O = C_6H_4(COOCH_3)(COOH)$.

Einwirkung von Methylalkohol auf Terephthalaldehydsäure bei Temperaturen bis 100°.

Zwölfstündiges Kochen mit Methylalkohol läßt die Säure völlig unverändert. Auch bei neunstündigem Erhitzen von 3 g Säure mit 20 cm³ Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° tritt keine erhebliche Veresterung ein. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Verreiben des Rückstandes mit verdünntem Ammoniak nahm Äther weniger als 0·1 g Ester auf, der zuerst ölig war, aber beim Kratzen erstarrte und dann bei 59° schmolz. Er wurde durch den Mischschmelzpunkt mit dem

¹ Lieb. Ann., 245, 141 (1888).

Terephtalaldehydsäureester identifiziert. Aus der ammoniakalischen Lösung konnte die unveränderte Säure durch Ansäuern zurückgewonnen werden.

Durch Zufügung von Chlorwasserstoff läßt sich dagegen die Veresterung leicht erzielen. Zwar wirkt ein Gemisch von 1 Teil chlorwasserstoffgesättigten und 1000 Teilen reinen Methylalkohols bei vierstündigem Kochen am Rückflußkühler oder selbst bei sechsstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° noch sehr wenig veresternd. Aber wenn man 1 g Aldehydsäure mit 1 cm^3 chlorwasserstoffgesättigten und 99 cm^3 reinen Methylalkohols am Rückflußkühler 4 Stunden kocht, ist die Veresterung vollständig. Die Aufarbeitung geschah wieder durch Abdampfen, Aufnehmen des Rückstandes mit verdünntem Ammoniak und Ausäthern. Die ammoniakalische Lösung gab beim Ansäuern keinen Niederschlag. Der Äther hinterließ den Terephtalaldehydsäuremethylester als Öl, welches rasch erstarrte und dann ohne weitere Reinigung den Schmelzpunkt 56 bis 58° zeigte. In dieser Weise wird der Ester am besten dargestellt.

Ähnlich glatt erhält man den Ester auch, wenn man die Lösung der Aldehydsäure in Methylalkohol unter Kühlung mit Chlorwasserstoff sättigt oder die Säure kalt in chlorwasserstoffgesättigtem Methylalkohol löst (Einwirkungsdauer etwa 3 Stunden¹) oder sie mit einem Gemisch von 1 Teil chlorwasserstoffgesättigten und 19 Teilen reinen Methylalkohols 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt.

Wenn man in die methylalkoholische Lösung der Säure Chlorwasserstoff einleitet, ohne die eintretende Erwärmung durch Kühlung zu mäßigen, so krystallisiert das Esteröl bisweilen schwerer; manchmal erhält man auch nicht näher untersuchte Nebenprodukte, so eine bis 250° nicht schmelzende, in Alkalien und Benzol unlösliche Substanz und benzollösliche Harze.²

¹ Die chlorwasserstoffgesättigte Lösung wurde nicht abgedampft, sondern in Wasser gegossen, mit Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeäthert.

² Bei diesen Versuchen wurde auch bisweilen das früher beschriebene Hydrobenzamid des Esters erhalten, wenn die erhaltene Lösung ohne vorher-

Bei zweimonatlichem Stehen der Säure mit einem Gemisch von 1 Teil chlorwasserstoffgesättigten und 3 Teilen reinen Methylalkohols entstehen neben dem Ester in geringer Menge ölige Nebenprodukte. Auch der Ester gab bei zweimonatlichem Stehen mit chlorwasserstoffgesättigtem Methylalkohol etwas Öl. Diese Öle sind jedenfalls identisch mit jenen, die bei höherer Temperatur in reichlicherer Menge entstehen.

Einwirkung von Methylalkohol auf Terephtalaldehydsäure oder ihren Ester bei höherer Temperatur; Dimethylacetal des Terephtalaldehydsäuremethylesters.

Einwirkung von Methylalkohol allein. Wenn man 1 g Terephtalaldehydsäure mit 20 cm^3 Methylalkohol 9 Stunden im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt, die so erhaltene klare Lösung verdampft, den Rückstand mit verdünntem Ammoniak aufnimmt und mit Äther ausschüttelt, so nimmt der Äther ein klares, fast farbloses, wohlriechendes Öl (0·15 bis 0·3 g) auf, während der Rest der Säure aus der ammoniakalischen Lösung durch Ansäuern unverändert zurückgewonnen wird. Das Öl ist in Benzol, Alkohol, Chloroform leicht, dagegen in Petroläther schwer löslich und bei 100° etwas flüchtig. Beim Destillieren unter 13 mm Druck ging es bei 130 bis 146° über; der erste Anteil (130 bis 140°) krystallisiert nicht rasch, der zweite (140 bis 146°) rasch. Die Krystallisation war Terephtalaldehydsäuremethylester. Im Destillationskolben blieb eine gelatinöse Masse zurück, aus der durch Methylalkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 227 bis 228° (wohl Terephtalmethylestersäure, durch Einwirkung des Luftsauerstoffes auf den Aldehydsäureester entstanden) erhalten werden konnten. Nach einigen Tagen setzt auch die erste Fraktion Krystalle ab, die sich durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Terephtalaldehydsäuremethylester erwiesen.

I. 0·1391 g Öl (nicht destilliert, kurze Zeit im Dampftrockenschrank getrocknet) gaben nach Zeisel 0·3339 g AgJ.

gehendes Abdampfen in Wasser gegossen und mit Ammoniak übersättigt wurde. Offenbar reicht die bei der Neutralisation der Salzsäure freiwerdende Wärme aus, um die Einwirkung des Ammoniaks auf den Ester zu ermöglichen.

II. 0·2031 g von einer anderen Darstellung (Siedepunkt 130 bis 140° bei 13 mm) gaben 0·5111 g AgJ.

OCH₃ gef. I. 31·72 0/0, II. 33·25 0/0; ber. für Terephtalaldehydsäuremethylester C₉H₈O₃ 18·91, für sein Methylalkoholat (Halbacetal) C₁₀H₁₂O₄ = C₆H₄(COOCH₃)CH(OH)(OCH₃) 31·67, für sein Dimethylacetal C₁₁H₁₄O₄ = C₆H₄(COOCH₃)CH(OCH₃)₂ 44·30 0/0.

Zunächst wurde versucht, die Ausbeute an Öl zu verbessern. Die Einwirkung von reinem Methylalkohol bei noch höherer Temperatur erwies sich als ungünstig. Als 1 g Säure mit Methylalkohol 10 Stunden auf 175 bis 195° erhitzt wurde, gab der Röhreninhalt einen völlig festen Abdampfrückstand (0·95 g). Beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak und Äther erhielt man 0·82 g Terephtalaldehydsäuremethylester. Die Säure war also nunmehr größtenteils verestert worden, allein das methylreichere Produkt war verschwunden. Bessere Ergebnisse lieferte die Mitwirkung von Chlorwasserstoff.

Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf die Säure und ihren Methylester. Wenn 1 g Säure mit 0·02 cm³ chlorwasserstoffgesättigten und 20 cm³ reinen Methylalkohols 9 Stunden auf 140° erhitzt, die Lösung verdampft und der Abdampfrückstand wie früher aufgearbeitet wird, so erhält man 0·3 bis 0·4 g Öl, bisweilen daneben auch Terephtalaldehydsäureester, der aus dem Ätherrückstand auskristallisiert und durch Absaugen und Aufstreichen auf Ton abgetrennt wird. Der Rest der Substanz wird wieder als unveränderte Säure erhalten.¹ Die Röhren zeigten nach dem Erkalten keinen Druck. Das unter Verwendung von Chlorwasserstoff gewonnene Öl war meistens, aber nicht immer methoxyreicher als das mit reinem Methylalkohol gewonnene Produkt. Beim Erwärmen in einer Schale am Wasserbad wird das Öl in einer Stunde fest; durch Umkristallisieren läßt sich dann daraus das Oxydationsprodukt des Aldehydsäureesters,

¹ Die Ausbeute an Öl hängt von der Reinheit der Säure ab. Einmal wurde eine aus der Lösung in Ammoniak durch Schwefelsäure ausgefällte und unvollständig ausgewaschene, daher noch schwefelsäurehaltige Säure verwendet. Diese gab als neutrales Produkt kein Öl, sondern nur gewöhnlichen Aldehydsäureester.

die Terephtalmethylestersäure, gewinnen. Beim mehrtägigen Stehen (auch im Vakuum über Schwefelsäure) scheidet das Öl Terephtalaldehydsäuremethylester ab. Für die Analysen wurden die Öle immer frisch abgesaugt verwendet.

- I. 0·3409 g Öl (2 Tage alt) gaben 0·9048 g AgJ.
- II. 0·2219 g (dieselbe Substanz wie bei I) gaben 0·5157 g CO₂ und 0·1232 g H₂O.
- III. 0·1377 g 5 Tage altes Öl von einem Versuch, der von Anfang an viel Aldehydsäuremethylester gegeben hatte, gaben 0·3157 g AgJ.
- IV. 0·2127 g 1 Tag altes Öl, welches von einer ziemlich reichlichen Esterausscheidung abgesaugt worden war, gaben 0·4935 g CO₂ und 0·1181 g H₂O.
- V. 0·1588 g desselben Öls gaben 0·4164 g AgJ.

Gef.: C II. 63·36⁰/₁₀, IV. 63·26⁰/₁₀; H II. 6·21⁰/₁₀, IV. 6·22⁰/₁₀; OCH₃ I. 35·06⁰/₁₀, III. 30·30⁰/₁₀, V. 34·65⁰/₁₀. Mittel aus I., II., IV., V. C 63·31⁰/₁₀, H 6·22⁰/₁₀, OCH₃ 34·85⁰/₁₀. Ber. für ein Gemisch von 62·8⁰/₁₀ Acetalester C₁₁H₁₄O₄ und 37·2⁰/₁₀ Ester C₉H₈O₃ C 63·95⁰/₁₀, H 6·05⁰/₁₀, OCH₃ 34·86⁰/₁₀, für ein Gemisch von 74·6⁰/₁₀ Halbacetal des Esters C₁₀H₁₂O₄ und 25·4⁰/₁₀ Acetalester C₁₁H₁₄O₄ C 61·6, H 6·3, OCH₃ 34·85⁰/₁₀. Die hohen C-Werte zeigen jedenfalls, daß das Halbacetal keinen Hauptbestandteil des Öles bilden kann; doch ist die Anwesenheit beträchtlicher Mengen (10 bis 20⁰/₁₀) nicht ausgeschlossen. Z. B. verlangt ein Gemisch von 28⁰/₁₀ C₉H₈O₃, 20⁰/₁₀ C₁₀H₁₂O₄ und 52⁰/₁₀ C₁₁H₁₄O₄ C 63·37, H 6·06, OCH₃ 34·68⁰/₁₀.

Durch Verlängerung der Einwirkungsdauer und Erhöhung der Chlorwasserstoffkonzentration kann man die Terephtalaldehydsäure fast quantitativ in das Öl überführen. Als 3 g Säure mit 0·6 cm³ chlorwasserstoffgesättigten und 60 cm³ reinen Methylalkohols 29 Stunden auf 140° erhitzt wurden, nahm der Äther 3·5 g Öl auf, welches nach einem halben Tag Terephtalaldehydsäuremethylester auszuscheiden begann. Die ammoniakalische Lösung gab beim Ansäuern keine Terephtalaldehydsäure.

0·2466 g klares Öl gaben 0·5811 g AgJ oder 31·14⁰/₁₀ OCH₃.

Auch der Terephtalaldehydsäuremethylester (1 g) wird durch neunstündiges Erhitzen mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol (0·04 cm³ gesättigter und 40 cm³ reiner Methylalkohol) auf 180° zum Teil in das Öl übergeführt; daneben entstand durch Verseifung freie Aldehydsäure. Das Öl blieb in einem verschlossenen Gefäß 5 Tage klar, schied aber nach

zwei weiteren Tagen erhebliche Mengen Ester ab. Aus dem Umstand, daß der Methylgehalt des filtrierten Öles sich trotzdem kaum änderte, folgte, daß der Ester durch Zersetzung des methoxylreicheren Bestandteiles gebildet worden war.

- I. 0·1532 g Öl (5 Tage alt) gaben 0·4238 g AgJ oder 36·55% OCH_3 .
- II. 0·1410 g Öl (7 Tage alt) gaben 0·3877 g AgJ oder 36·34% OCH_3 .

Allgemeines über Bildung und Verhalten des Öles. Die vorstehenden Versuche zeigen, daß man durch Einwirkung von Methylalkohol mit oder ohne Chlorwasserstoff auf Terephtalaldehydsäure bei 140° ein Öl erhält, welches nach den Analysen wahrscheinlich in der Hauptsache ein Gemisch von Terephtalaldehydsäuremethylester und seinem Dimethylacetal¹ ist. Seine Zusammensetzung schwankt und hängt vielleicht davon ab, ob es für den Ester mehr oder weniger übersättigt bleibt. Das Öl entsteht auch aus dem Ester und ist daher wahrscheinlich ein weiteres Umwandlungsprodukt desselben. Das darin enthaltene Acetal erscheint als ein unbeständiger Stoff, da das Öl bei langem Stehen schließlich größtenteils in den Terephtalaldehydsäureester übergeht. So wie letzterer sich beim Erhitzen an der Luft oxydiert, liefert auch das Öl unter diesen Umständen Terephtalmethylestersäure. Von welchen Bedingungen die Umwandlung des Acetals in den Aldehydsäureester abhängt, läßt sich aus den Versuchen nicht vollständig erkennen. Höhere Temperatur wirkt jedenfalls zersetzend, da reiner Methylalkohol aus der Säure wohl bei 140°, aber nicht bei 180° Öl lieferte. Aber die Temperatur ist nicht allein maßgebend, da aus dem Ester mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol bei 180° Öl erhalten werden konnte.

Bei Abwesenheit des überschüssigen Methylalkohols müssen die Bedingungen für die Zersetzung des Acetals günstiger liegen. Dementsprechend geht das Öl, wie ein direkter

¹ Es ist bemerkenswert, daß auch die Einwirkung von Methylalkohol ohne Katalysator und ohne Belichtung bei 140° eine nicht unbeträchtliche Acetalisierung ergibt, während man im allgemeinen die Mitwirkung dieser Faktoren bei aromatischen Aldehyden für nötig hält. Vgl. E. Fischer und Giebe, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 30, 3053 (1897); Bamberger und Elger, Lieb. Ann., 371, 321 (1909).

Versuch zeigte, bei 180° und darüber in der Tat in den Aldehydsäuremethylester über. Dagegen bewirkte Erhitzen auf 100° bei Ausschluß der Oxydation keine auffallende Zersetzung. Das Acetal schien also doch nicht so unbeständig, daß nicht seine Isolierung hätte versucht werden können. Hierbei wurde die Einwirkung von Reagenzien benutzt, welche mit der Aldehydgruppe reagieren (wobei mit der Möglichkeit gerechnet wurde, daß die Acetalgruppe vielleicht schwerer reagieren werde) und die teilweise Verseifung. Nur die letztere hatte den gewünschten Erfolg.

Verhalten des Öles beim Erhitzen unter Luftabschluß. Je 0·4 g Esteröl wurden in mit Kohlendioxyd gefüllten zugeschmolzenen Röhrchen einmal 6 Stunden auf 100°, ein zweites Mal 6 Stunden auf 185 bis 265° erhitzt.

Beim Erhitzen auf 100° tritt keine Veränderung ein; das Öl bleibt nach dem Öffnen des Rohres klar; am dritten Tage beginnt die normale Abscheidung des Methylesters.

Beim Erhitzen auf 185 bis 265° resultiert ein krystallisiertes Produkt, das im wesentlichen aus Methylester besteht, der durch Auskochen der Reaktionsmasse mit Petroläther abgetrennt wurde und den Schmelzpunkt um 50°, den Mischschmelzpunkt mit Ester (von 63°) um 63° zeigte. Das Unlösliche ist verfärbt und zeigt ganz unscharfes Schmelzen zwischen 165 bis 180°; es konnte ob der geringen Menge nicht weiter untersucht werden.

Einwirkung von Phenylhydrazin. Aus dem Öl konnte durch Behandlung mit Phenylhydrazin in gleicher Weise wie beim reinen Methylester (siehe oben) nur das Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 140 bis 145° rein erhalten werden, das mit dem reinen Phenylhydrazon des Methylesters den Mischschmelzpunkt 143 bis 146° zeigte. Unverändertes Öl war nicht mehr vorhanden.

Acetylierung des Öles. 0·2 g Öl wurden wie der Methylester (siehe oben) mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure behandelt und auf Diacetatbildung geprüft. Das erhaltene Produkt (0·2 g, theoretische Ausbeute 0·28 bis 0·29 g) erwies sich mit dem Methylesterdiacetat

identisch; Schmelzpunkt 62 bis 64°, Mischschmelzpunkt 64 bis 67°. Ein anderes Produkt war nicht vorhanden.

Verhalten gegen Wasser. 0·8 g Öl wurden mit Wasser 2½ Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei alles in Lösung ging. Beim Erkalten trat starke Trübung und schließlich Ausscheidung von seidenglänzenden Krystallen ein. Die Krystalle (0·45 g) zeigten nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 59 bis 61°, mit dem reinen Methylester den Mischschmelzpunkt 60 bis 62°. 0·1 g des Esters konnten noch durch Ausäthern der wässerigen Lösung gewonnen werden. Aldehydsäure war nicht entstanden. Durch Wasser wird bloß das Methoxyl der Acetalgruppe, und zwar vollständig abgespalten.

Verhalten gegen Chlorwasserstoff. 0·5 g Öl wurden mit 20 cm³ Methylalkohol und 0·2 cm³ mit Salzsäure kalt gesättigtem Methylalkohol 6½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Methylalkohol wurde verdampft, der Rückstand, ein Öl, krystallisierte zum Teil. Die Krystalle (0·13 g) erwiesen sich mit dem Methylester identisch (Schmelzpunkt 48 bis 51°, Mischschmelzpunkt 50 bis 55°).

0·1405 g Öl gaben 0·3555 g AgJ (nach Zeisel) oder 33·43% OCH₃.

Das Öl ist also gegen methylalkoholischen Chlorwasserstoff ziemlich beständig. Durch konzentrierte wässrige Salzsäure wird es leicht verseift.

Verhalten gegen wässrige Kalilauge. 1 g Öl wurde mit 49·1 cm³ 0·0968 normaler Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht, was nach 15 Minuten eintrat. Die kleine Menge des ungelöst gebliebenen Öles wurde durch Äther ausgeschüttelt und zeigte nach Verdunsten des Äthers keine Krystallisation.

0·0751 g Öl gaben 0·2214 g AgJ (nach Zeisel) oder 38·95% OCH₃.

Der größte Teil des Öles war zu Aldehydsäure verseift worden. Die Methoxylzahl des unverseiften Öles macht es wahrscheinlich, daß das Acetal des Esters gegen wässriges Kali widerstandsfähiger ist als der Ester.

Bei sechsstündigem Kochen des Öles mit einer doppelt so großen Menge $\frac{1}{10}$ -Kalilauge ist die Verseifung zur Aldehydsäure vollständig. Sie war vollständig methoxylfrei.

Verhalten gegen methylalkoholische Kalilauge; reines Dimethylacetal des Terephthalaldehydsäuremethylesters. 1 g Öl wurde mit 40 cm^3 Methylalkohol, in dem 0.26 g carbonatfreies Kali gelöst war, 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht; der Methylalkohol wurde verdampft, der feste Rückstand mit Wasser aufgenommen (neutrale Reaktion); die entstandene Emulsion wurde ausgeäthert; aus dem Äther hinterblieb ein Öl, das den angenehmen Geruch des angewendeten Öles zeigte und nach 1 Tag krystallisierte (0.45 g); der wässrige Teil lieferte Aldehydsäure. Die Krystalle wurden auf Ton abgepreßt, zeigten den Schmelzpunkt 29 bis 30° und gaben mit Methylester (Schmelzpunkt 63°) eine deutliche Erniedrigung (Mischschmelzpunkt 23 bis 25°). Aus niedrigst siedendem Petroläther ließ sich dieses Produkt bei großer Vorsicht umkrystallisieren (Impfen, starkes Abkühlen). Die so gereinigte Substanz zeigte den Schmelzpunkt 29 bis 30° scharf, mit reinem Methylester (Schmelzpunkt 63°) wieder eine Erniedrigung (Mischschmelzpunkt 20 bis 24°). Bei geeigneten Mischungsverhältnissen läßt sich diese Substanz durch Verreiben mit reinem Methylester bei Zimmertemperatur völlig verflüssigen; es resultiert ein klares Öl, das nach mehrtägigem Stehen allmählich wieder krystallisiert, aber nur unter Bildung des Terephthalaldehydsäuremethylesters; es verhält sich also ganz so wie die bei der Veresterung der Terephthalaldehydsäure entstehenden Öle.

0.0774 g Substanz (Schmelzpunkt 29 bis 30°, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0.2618 g AgJ (nach Zeisel).

Gef. OCH_3 44.69; ber. für $C_{11}H_{14}O_4 = C_8H_5O(OCH_3)_3$ 44.30%.

Dieser Körper stellt also das Acetal des Aldehydsäuremethylesters vor und bildet offenbar den einen Bestandteil des Öles.

In reinem Zustand ist er vollkommen haltbar. Die leichte Zersetzlichkeit unter Bildung des Aldehydsäureesters ist somit

auf den flüssigen Zustand beschränkt und wird vielleicht durch die Gegenwart des Esters begünstigt.

VI. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Terephtalaldehydsäure.

Ehe es gelungen war, das Acetal des Terephtalaldehydsäureesters aus den Veresterungsprodukten rein abzuscheiden, wurde versucht, dieses Acetal aus Abkömmlingen der ω -Dichlor-*p*-toluylsäure zu erhalten.

ω -Dichlor-*p*-toluylsäurechlorid. 1 g Terephtalaldehydsäure wurde mit 2·5 g Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen vermennt und am Wasserbad erwärmt, wodurch bald Verflüssigung und Salzsäureentwicklung eintrat. Nach einer halben Stunde wurde die nahezu klare Flüssigkeit in Wasser gegossen und gut durchgeschüttelt; das anfangs ausgeschiedene Öl erstarrte und zerfiel bei wiederholtem Schütteln mit frischem Wasser in einzelne spröde Krystallaggregate; das feste Produkt wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das so erhaltene, nicht ganz reine ω -Dichlor-*p*-toluylsäurechlorid schmilzt bei 50 bis 52° zu einer trüben Flüssigkeit.

0·1917 g gaben 0·3437 g AgCl (durch Kochen mit heiß gesättigter alkoholischer Silbernitratlösung).

Cl gef. 44·36; ber. für $C_8H_5OCl_3$ 47·60%.

Es gelang nicht, durch Kochen mit der berechneten Menge einer Lösung von Natrium in Methylalkohol die Chloratome durch Methoxyl zu ersetzen. Die wässrige Lösung des Verdampfungsrückstandes war neutral. Sie gab an Äther nichts ab und lieferte beim Ansäuern eine hochschmelzende Säure mit 10·8% Chlor. Es war also Verseifung und teilweise Entchlorung eingetreten.

ω -Dichlor-*p*-toluylsäuremethylester. 1 g Aldehydsäure wurde wie beim vorigen Versuch mit Phosphorpentachlorid verflüssigt, diese Lösung aber in eine Suspension von feinpulverigem Calciumcarbonat in Methylalkohol unter Kühlung eingegossen. Das Ganze wurde zur Trockne verdampft, die rückständige schaumige Masse mit Äther kalt extrahiert, dann in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisiert

und ausgeäthert. Die gesamten Ätherauszüge wurden vereinigt und der Äther verdunstet. Es hinterblieb ein klares farbloses Öl, das bei 100° getrocknet wurde.

Der so erhaltene ω -Dichlor-*p*-toluylsäuremethylester war nicht rein.

0·1747 g Öl gaben 0·2108 g AgJ (nach Zeisel).

0·1781 g Öl gaben 0·2127 g AgCl (durch Kochen mit einer heiß gesättigten alkoholischen Silbernitratlösung).

Gef. OCH_3 15·95%, Cl 29·56%; ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_8\text{H}_5\text{OCl}_2$ (OCH_3) OCH_3 14·17, Cl 32·38%.

Das erhaltene Öl konnte durch starkes Abkühlen zur Krystallisation gebracht werden (große, glasige, farblose, quadratische Schollen bis zu 1 cm^3); nach dem Abpressen auf Ton zeigten sie den Schmelzpunkt 30 bis 35°; durch Auflösen in warmem Petroläther (Siedepunkt 30 bis 50°) und Abkühlen der Lösung unter 0° schied sich ein Öl ab, das durch Impfen mit etwas krystallisierter, roher Substanz zum Erstarren gebracht wurde. Die so erhaltenen feinen Krystalle wurden mit Petroläther kalt abgespült und zeigten nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier den Schmelzpunkt 32 bis 35° Ausbeute an reiner Substanz 0·6 g.

0·1556 g Substanz gaben 0·1690 g AgJ nach (Zeisel).

Gef. OCH_3 14·41%; ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$ 14·17%.

Dieser Ester ist ungemein leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer im Wasser.

Anscheinend dieselbe Substanz erhält man durch Chlorieren des Aldehydsäuremethylesters.

Versuche, die freie ω -Dichlor-*p*-toluylsäure zu erhalten, blieben erfolglos. Verseifung mit Kali oder Salzsäure ergab stets eine Säure, die wohl etwas Chlor, aber stets weniger als 1 Atom pro Molekül Substanz enthielt. Die durch Verseifung des Esters mit konzentrierter Salzsäure in der Hitze erhaltene Säure blieb bis 260° unverändert und enthielt 4·5% Cl.

Der gechlorte Ester blieb beim Kochen mit Silberoxyd und Jodmethyl unverändert. Beim 20stündigen Kochen seiner benzolischen Lösung mit wasserfreiem Natriummethylat bleibt der Ester ebenfalls fast unverändert. Chlornatrium war nur in

geringer Menge gebildet worden. Bei 20stündigem Erhitzen des Esters mit Natriummethylat ohne Lösungsmittel auf 140 bis 160° war die Chlornatriumbildung reichlicher. Aus dem Reaktionsprodukt nahm Benzol ein zähes Öl auf, welches nach Tagen fester wurde und durch den gechlorten Ester nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, aber noch starke Halogenreaktion gab.

Nachtrag über Terephtalaldehydsäure.

Nach Einreichung dieser Mitteilung erschien eine Arbeit von Simonis,¹ derzufolge die Terephtalaldehydsäure im zugeschmolzenen, mit Kohlendioxyd gefüllten Röhrchen bei 256° schmilzt. Wir können dies bestätigen. Hierdurch wird die Vermutung nahegelegt, daß das Ausbleiben des Schmelzpunktes in der luftgefüllten Kapillare auf Oxydation zu Terephtalsäure beruht. Diese Vermutung hat sich als richtig erweisen lassen. Erhitzt man 0·1 g Terephtalaldehydsäure in einem luftgefüllten zugeschmolzenen Röhrchen von 40 cm^3 Inhalt allmählich bis 260°, so tritt kein Schmelzen, sondern nur Verfärbung ein. Als nach dem Abkühlen unter Wasser geöffnet wurde, wurden 7·6 cm^3 Wasser angesaugt; das entspricht zufällig genau dem Verschwinden der für die Oxydation der Terephtalaldehydsäure zu Terephtalsäure nötigen Sauerstoffmenge. Die erhitzte Probe wurde dann durch Einwirkung von Jodmethyl auf ihr Silbersalz verestert und so der Terephtalsäuredimethylester (Schmelzpunkt 140 bis 141°) erhalten, der durch den Mischschmelzpunkt als solcher erwiesen wurde. Erhitzt man 0·1 g Terephtalaldehydsäure mit 40 cm^3 Luft im zugeschmolzenen Röhrchen vier Stunden auf 180°, so wird beim Öffnen nach dem Abkühlen nur wenig Wasser angesaugt und ist Terephtalsäure durch Veresterung noch kaum nachweisbar. Die Oxydation der Terephtalaldehydsäure durch Luft verläuft also erst bei höherer Temperatur rasch. Bei mehrstündigem Erhitzen der Terephtalaldehydsäure an freier Luft auf 100° tritt keine merkbare Oxydation ein, wie durch Titration vor und nach dem Erhitzen nachgewiesen wurde.

¹ Ber. der Deutsch. chem. Ges., 45, 1589 (1912).