

Untersuchungen zur Konstitutionsbestimmung der Beta-Resodicarbonsäure

Von

Karl Brunner

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1928).

Vor ungefähr fünfzig Jahren erhielten C. Senhofer und der Verfasser¹ mit Hilfe ihrer Methode der direkten Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren, von der symmetrischen Dioxybenzoesäure ausgehend, eine Dicarbonsäure, der sie zur Unterscheidung von der vorher von ihnen aus Resorcin direkt gewonnenen Alpha-Resodicarbonsäure, weil ihr auch die Resorcinstellung der Hydroxyle zukommt, die Bezeichnung Beta-Resodicarbonsäure gaben.

Während seither die Stellung der Substituenten bei der Alpha-Resodicarbonsäure im hierortigen Institute aufgeklärt wurde², ist die Einreihung der Carboxyle bei der Formel der Beta-Resodicarbonsäure bisher noch nicht ermittelt worden.

In Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl. (1896), II, S. 2000, ist die Beta-Resodicarbonsäure als 4,6-Phendioldimethylsäure (1,2)? bezeichnet und in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl. (1910), I, S. 788, 2, als 3,5-Dioxybenzol-1,2-Dicarbonsäure? eingereiht. Erst in Stelzners Literaturregister der organischen Chemie, 4. Band, umfassend die Literaturjahre 1916, 1917, 1918, ist die Beta-Resodicarbonsäure eine Dioxy-3,5-benzol-dicarbonsäure-1,2; Dioxy-3,5-phthalsäure, ohne einen Zweifel durch ein Fragezeichen anzudeuten, benannt worden. Wenn hiezu die an derselben Stelle erwähnte Bildung aus Trijod-3,4,6-phthalsäure³ maßgebend war, so liegt ein Irrtum vor, denn die aus der Trijod-3,4,6-phthalsäure von David S. Pratt und Granville A. Perkins beim Kochen mit Natronlauge erhaltene Dioxyphthalsäure ist, wie diese Autoren nach dem Wortlaut des Referates erwähnen, 3,6-Dihydrooxyphthalsäure und ist identisch mit der von Thiele und Günther⁴ hergestellten Hydrochinonphthalsäure. Ohne ersichtlichen Grund ist endlich auch in dem 1927 abgeschlossenen Band X der 4. Aufl. von Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, das die chemische Literatur bis zum Schlußtermin 1. Jänner 1910 zusammenfaßt, die Beta-Resodicarbonsäure auf S. 550 unter der Bezeichnung

¹ Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 80, II (1879), 519.

² Monatsh. f. Ch. 32 (1911), 429, 432.

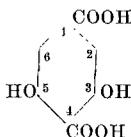
³ Chem. Zentralbl. 1918, I, 716; Referat aus Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 221, 233.

⁴ Liebigs Annalen 349 (1906), 59.

3, 5-Dioxybenzol-dicarbonsäure-1, 2, oder 3, 5-Dioxyphthalsäure eingereiht und sind die von P. F r i t s c h⁵ durch die Oxydation von 3, 5-Dimethoxyphthalid und 3, 5-Diäthoxyphthalid erhaltenen Alkyloxyphthalsäuren mit der Beta-Resodicarbonsäure zusammengefaßt.

Dennoch ist diese Auffassung unrichtig; denn die Beta-Resodicarbonsäure ist, wie aus den folgenden, vergeblichen Versuchen, ihr Anhydrid oder ihr Imid zu bilden, angedeutet wird und durch die gänzliche Verschiedenheit ihrer Dimethoxyverbindung und der von F r i t s c h hergestellten 3, 5-Dimethoxyphthalsäure erwiesen wurde, keine 1, 2-Dicarbonsäure.

Weil nun sowohl die Dimethoxyphthalsäure von F r i t s c h als auch die Beta-Resodicarbonsäure von der symmetrischen Dioxybenzoesäure abstammen, von der theoretisch nur eine Phthalsäure und nur eine Terephthalsäure, nicht aber eine Isophthalsäure abgeleitet werden kann, so ist die Beta-Resodicarbonsäure als 3, 5-Dioxy-benzoldicarbonsäure 1, 4 von der Formel



anzusehen.

Versuchsteil.

a) Verbesserung des Verfahrens zur Gewinnung der Beta-Resodicarbonsäure.

Mitarbeiter: Nikolaus Madersbacher und Erwin Goritschan.

Zunächst trachteten wir, die Darstellung der Disulfobenzoesäure, die für die Herstellung der symmetrischen, d. i. der 3, 5-Dioxy-benzol-carbonsäure-1, auch Alpha-Resorecylsäure genannt, erforderlich war, zu vereinfachen. Nach den bisher vorhandenen Vorschriften mußte man, um zur 3, 5-Disulfobenzoesäure zu gelangen, wie B a r t h und S e n h o f e r⁶ empfahlen, das in einer Porzellanschale zusammengemischte Gemenge einer breiigen Mischung von Benzoesäure, rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid in Glasröhren einfüllen und diese nach dem Zuschmelzen 3—4 Stunden hindurch auf 250° erhitzen. Selbst die von H o h e n e m s e r⁷ empfohlene Verbesserung, Benzoesäure, ohne Phosphorpentoxyd, aber mit 70% Schwefeltrioxyd-haltiger Schwefelsäure im Schießofen auf 250° 3 Stunden hindurch zu erhitzen, umgeht das lästige Einfüllen der rauchenden Flüssigkeit und das Zuschmelzen der Glasröhren nicht.

Wir konnten nun die Sulfonierung der Benzoesäure zu

⁵ Liebigs Annalen 296 (1897), 357.

⁶ Liebigs Annalen 159 (1871), 217.

⁷ Ber. d. Deutschen chem. Ges. 35 (1902), 2305.

3, 5-Disulfobenzoesäure im offenen Glaskolben dadurch erreichen, daß wir in die durch Schwefelsäure mit 50% Anhydrid durch Erwärmen bewirkte Lösung der Benzoesäure nach dem Erkalten nochmals die gleiche Menge der 50% Anhydrid haltigen Schwefelsäure eingossen und hernach unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff 2 Stunden im Ölbad auf 250 bis 260° erhitzten. Noch bequemer läßt sich die Darstellung ausführen, wenn man gute Chlorsulfonsäure zur Verfügung hat.

Darstellung der Disulfobenzoesäure bei Anwendung von Chlorwasserstoff:

10 g trockene Benzoesäure wurden in einem Glaskolben von ungefähr 250 cm³ Inhalt mit 20 g (10 cm³) Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt im Öl- oder Legierungsbad unter dem Abzug bei langsamer Steigerung der Temperatur auf 200—220° so lange erhitzt, bis eine Probe mit Wasser vollständig in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurden abermals 20 g (10 cm³) Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt zugegeben, die Temperatur auf 140—150° gebracht und zwei Stunden trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Endlich erhitzten wir nach der Abstellung der Chlorwasserstoffzuleitung eine Stunde auf 250—260°.

Darstellung der Disulfobenzoesäure bei Anwendung von Chlorsulfonsäure.

Nachdem unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen wie oben eine Probe des Reaktionsgemisches mit Wasser vollständig in Lösung gegangen war, gaben wir zu dem auf Zimmertemperatur gebrachten Reaktionsgemische 10 g Chlorsulfonsäure (E. Merck) und erhitzten 1½ Stunden auf 250°, ließen wieder erkalten und fügten nochmals 10 g Chlorsulfonsäure hinzu und erhitzten wieder 1½ Stunden auf 250°.

Die weitere Verarbeitung gestaltete sich in beiden Fällen gleich.

Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten vorsichtig in Wasser gegossen, die Lösung dann zur Vertreibung von schwefeliger Säure und Salzsäure gekocht und endlich durch Digerieren mit geschlämmtem Bariumkarbonat von Schwefelsäure befreit. Im Filtrat gewannen wir durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure und Filtration die Lösung der freien Disulfobenzoesäure. Die Lösung wurde bis zu einem bestimmten Volumen konzentriert. Zwei Drittel dieses Volumens neutralisierten wir mit Kalilauge und fügten dann das letzte Drittel der Säurelösung hinzu.

Beim langsamen Verdunsten dieser Lösung bei Raumtemperatur schieden sich wohlausgebildete Krystallprismen ab, die an trockener Luft verwitterten.

Die Zusammensetzung dieses Salzes stimmte mit der von K. Hopfgartner⁸ angegebenen Zusammensetzung des sauren Kaliumsalzes der s-Disulfobenzoesäure überein.

0·3283 g lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0·0433 g Wasser.

0·3066 g des wasserfreien Salzes gaben 0·1469 g K₂SO₄.

0·1285 g des wasserfreien Salzes gaben bei der Schwefelbestimmung 0·1681 g Bariumsulfat.

Ber. für C₇H₄O₈S₂K₂ + 3H₂O: Kristallwasser 13·11%.

Gef.: Gewichtsverlust beim Trocknen: 13·21%.

Ber. für das wasserfreie Salz: K 21·82%, S 17·89%.

Gef.: K 21·50%, S 17·97%.

⁸ Monatsh. f. Ch. 14 (1893), 689.

Das mit Anwendung von Chlorsulfonsäure dargestellte Produkt ergab ein saures Kaliumsalz, das nach der Ausscheidung aus der heiß konzentrierten Lösung die Zusammensetzung $C_7H_4O_8S_2K_2 + 2H_2O$ hatte.

1·5116 g lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0·1346 g Wasser.

Kristallwasser ber. für $2H_2O$: 9·14%, gef. 8·90%.

0·1935 g bei 140° getrocknetes Salz gaben bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes nach Liebig 0·2547 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_4O_8S_2K_2$: 817·89%, gef.: 18·05%.

Durch Schmelzen mit Ätzkali wurde aus dem Kaliumsalze der Disulfobenzoesäure in der von Barth und Senhofer angegebenen Weise⁹ die *s*-Dioxybenzoesäure gewonnen.

Bezüglich der symmetrischen Diobenzoensäure sei auf die bisher übersehene, zu ihrer vollkommenen Reinigung geeignete Eigenschaft hingewiesen, daß sie im Kohlendioxyd unter auf 14 mm vermindertem Druck bei 190 — 195° fast vollständig sublimiert. Resorcin war im Sublimate nach der Behandlung mit Bikarbonatlösung und Ausschütteln mit Äther nicht nachweisbar. Der bei der Sublimation gebliebene Rückstand war organisch und bestand vermutlich aus Anthrachryson, er betrug nur 0·3% der zur Sublimation verwendeten Säure.

Zur Überführung der *s*-Dioxybenzoesäure in Beta-Resodicarbonsäure benutzten wir, um Schießröhren oder einen Autoklaven entbehren zu können, das vom Verfasser zur Einführung der Carboxylgruppe in Phenole empfohlene Verfahren¹⁰.

1 Gewichtsteil der zerriebenen bei 110° getrockneten *s*-Dioxybenzoesäure wird, mit 3 Teilen Kaliumhydrocarbonat innig vermengt, in einer Kupferflasche oder in einem Glaskolben mit 2 Teilen Glycerin vermischt und zunächst offen, bis die aufschäumende Mischung zusammengesunken ist, auf dem Wasserbad flüchtig erwärmt. Hernach wird das Gemisch in der vom Verfasser an der zitierten Stelle angegebenen Weise mit Phenol als Heizflüssigkeit unter Durchleiten von Kohlendioxyd 12 Stunden hindurch erwärmt. Nach beendigtem Erhitzen wurde der Kolbeninhalt unter Erwärmen im Wasser gelöst, die Lösung nach und nach in eine zur Übersättigung ausreichende Menge Salzsäure gegossen. Nach dem Erkalten wird, ohne etwaige Ausscheidungen abzutrennen, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem Abdestillieren des Äthers einen gelblichen kristallisierten Rückstand, der neben Beta-Resodicarbonsäure noch unveränderte *s*-Dioxybenzoesäure enthält. Er wird in der eben hinreichenden Menge heißen Wassers gelöst. Die Hälfte der Lösung wird mit Ammoniak bis zur Braunfärbung, d. i. bis zur Neutralisation versetzt, dann mit der nicht neutralisierten Hälfte vermengt. Beim Erkalten kristallisiert das schwerlösliche saure Ammonsalz der Beta-Resodicarbonsäure in Form von zarten gelblichen Nadeln aus, das nach mehrstündigem Stehenlassen auf der Saugplatte gesammelt und nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert, ein in haarfeinen Nadeln sich ausscheidendes Salz liefert, das vollkommen frei von Dioxybenzoesäure ist. Aus dem vom sauren Ammonsalz abgelaufenen Filtrate kann nach dem Übersättigen mit Salzsäure durch Ausschütteln mit Äther ein Säuregemisch gewonnen werden, das auf gleiche

⁹ Liebigs Annalen 159 (1871), 222.

¹⁰ Liebigs Annalen 351 (1907), 319.

Weise mit Ammoniak zur Hälfte neutralisiert, noch etwas saures Ammonsalz der Beta-Resodicarbonsäure rein gewinnen läßt.

Das lufttrockene Salz gab bei der Analyse:

0·22205 g gaben 0·3322 g Kohlendioxyd und 0·0904 g Wasser.

0·2504 g gaben 13·8 cm³ Stickstoff, über Wasser gemessen bei 719 mm und 18°.

Ber. für C₈H₉O₆N + H₂O: C 41·20 %, H 4·72 %, N 6·01 %.

Gef.: C 40·88 %, H 4·56 %, N 5·98 %.

Das Kristallwasser entweicht bei 100°, höher erhitzt, tritt selbst bei 150° keine Gewichtsabnahme mehr ein.

0·5126 g lufttrockenes Salz verloren, bei 135° getrocknet, 0·0393 g Wasser.

0·1789 g " " " " 100° " 0·0139 g "

Ber. für C₈H₉O₆N + H₂O: H₂O 7·74 %.

Gef.: 7·73 % bzw. 7·74 %.

0·2466 g bei 100° getrocknetes Salz gaben: 0·4017 g Kohlendioxyd und 0·0956 g Wasser.

Ber. für C₈H₉O₆N: C 44·65 %, H 4·18 %.

Gef.: C 44·43 %, H 4·30 %.

Die aus der warm gesättigten Lösung dieses Ammonsalzes nach dem Übersättigen mit Salzsäure beim Erkalten auskristallisierte und durch Absaugen gewonnene Säure und selbst der aus dem Filtrat durch Ausschütteln mit Äther gewonnene Rest der Säure erwies sich als vollkommen rein und zeigte die in der eingangs erwähnten Abhandlung¹¹ ausführlich beschriebenen Eigenschaften.

Durch den scharfen Schmelzpunkt gibt der neutrale Methylester ein charakteristisches Kennzeichen.

D i m e t h y l e s t e r der Beta - Resodicarbonsäure C₆H₂(OH)₂(COOCH₃)₂. Zur Darstellung desselben wurden 3 g der bei 100° getrockneten Säure in 45 cm³ wasserfreien Methanols, das mit 0·9 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden war, durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und 15 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Mischung mit Wasser verdünnt, mit Sodalösung übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Chlorecalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers und mehrstündigem Stehen des Rückstandes im Vacuum über Schwefelsäure nur 10% der verwendeten Säure an Ester. Nach dem Lösen in einer geringen Menge kochenden Methanols kristallisierte der Ester beim Erkalten in farblosen Prismen, deren Enden unter dem Mikroskop abgedacht erschienen. Die Kristalle gaben, in Wasser suspendiert, mit Ferrichloridlösung keine Färbung. Ihr Schmelzpunkt lag bei 151½—152°.

¹¹ Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. 80, II (1879), 519.

9·14 mg gaben 17·88 mg Kohlendioxyd und 3·89 mg Wasser*.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$: C 53·08%, H 4·46%.

Gef.: C 53·37%, H 4·76%.

b) Vergebliche Versuche, das Anhydrid und das Imid der Resodicarbonsäure zu erhalten.

Weder durch Sublimation im Kohlendioxydstrom, noch im Vakuum, die bei möglichst langsamer Steigerung der Temperatur ausgeführt wurde, erhielt ich eine Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften eines Anhydrids. Es entstand zwar beim Erhitzen im Vacuum (12 mm Druck) ein gelblichweißes Sublimat in sehr geringer Menge, so zwar, daß nach fünfstündigem Erhitzen eben die für Mikroelementaranalysen hinreichende Quantität erhalten wurde. Das Sublimat zeigte aber nicht die Eigenschaften eines Anhydrids; es löste sich verhältnismäßig rasch in Wasser, fast nicht in Benzol oder Petroläther. Der Schmelzpunkt lag bei 228—230°, also fast so hoch wie der von unveränderter Resodicarbonsäure. Die Mikroanalysen gaben ungenau übereinstimmende Resultate. Die Proben wurden hiezu vorher bei 135° getrocknet.

Gef.: C 53·06%, C 53·21%, C 53·66%, C 53·78%.

H 4·07%, H 3·60%, C 4·11%, H 4·65%.

Ber. für ein Anhydrid der Formel $C_8H_4O_5$: C 53·33%, H 2·24%.

Ber. für Dioxybenzoesäure $C_7H_6O_4$: C 54·53%, H 3·93%.

Ber. für Resodicarbonsäure $C_8H_6O_6$: C 48·48%, H 3·03%.

Diesen Ergebnissen nach dürfte das Sublimat aus *s*-Dioxybenzoesäure und wenig Beta-Resodicarbonsäure bestehen. In allen Fällen war der gefundene Wasserstoffgehalt zu hoch, als daß an das Vorliegen eines Anhydrids gedacht werden könnte.

Da es nicht gelang, durch Sublimation ein Anhydrid der Beta-Resodicarbonsäure zu gewinnen, wurde noch versucht, durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure nach der von Thiele und Günther bei der Para-dioxyphthalsäure mit Erfolg benutzten Arbeitsweise¹² das Diacetylanhydrid der Beta-Resodicarbonsäure darzustellen.

3·5 g bei 135° vorher getrocknete Beta-Resodicarbonsäure wurden in 20 cm³ Essigsäureanhydrid durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Nach dem Erkalten dieser Lösung wurde eine vorher abgekühlte Mischung von 5 cm³ Essigsäureanhydrid und 3 cm³ konz. Schwefelsäure zugesetzt. Nach eintägigem Stehen bei Raumtemperatur hatte sich in dem vorher klaren Reaktionsgemisch ein erheblicher, kristallinischer Niederschlag abgeschieden. Flüssigkeit und Niederschlag wurden auf Eisstücke gegossen und alsbald auf eine Nutsche gebracht, abgesaugt und der Niederschlag mit Eiswasser bis zur Entfernung der Schwefelsäure gewaschen.

* Die Mikroelementaranalysen wurden nach Pregl ausgeführt.

¹² Liebigs Annalen 349 (1906), 61.

Das zurückgebliebene kristallisierte Produkt löste sich schwer in kaltem Wasser; die Lösung reagierte sauer und gab mit Ferrichloridlösung sofort keine Färbung; beim Erwärmen aber oder nach mehrstündigem Stehen trat eine rötliche Färbung und braune Trübung ein. Die an der Luft getrockneten Kristalle schmolzen bei 198° (unkorr.) unter Gasentwicklung zu einer schwarzen Masse.

8·31 mg der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 15·57 mg Kohlendioxyd und 2·89 mg Wasser.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8$: C 51·05%, H 3·57%.

Gef.: C 51·12%, H 3·89%.

Die analysierte Substanz war demnach wieder kein Anhydrid, sondern ein Diacetylprodukt der Zusammensetzung: $C_6H_2(OOCCH_3)_2(COOH)_2$.

Aus dem wässerigen, sauren Filtrat, das von diesen Kristallen abgelaufen war, konnte durch Ausschütteln mit Essigester und Fällen der konzentrierten Essigesterlösung mit Benzol ein einfaches Acetylprodukt der Resodicarbonsäure gewonnen werden, das bei 250—260° unter Zersetzung schmolz. Seine wässerige Lösung gab eine violette Eisenchloridreaktion.

4·27 mg über Schwefelsäure im Vakuum getrockneter Substanz gaben 7·82 mg Kohlendioxyd und 1·36 mg Wasser.

Ber. für $C_{10}H_8O_7$: C 49·99%, H 3·35%.

Gef.: C 49·95%, H 3·56%.

Nachdem es nicht gelungen war, ein Anhydrid der Beta-Resodicarbonsäure herzustellen, wurde versucht, ein Imid der Säure darzustellen, u. zw.:

a) Durch Erwärmen der vorher bei 100° getrockneten Resodicarbonsäure mit Rhodanammonium. Dabei konnte nur die Bildung des vorher erwähnten sauren Ammonsalzes der Resodicarbonsäure erkannt werden.

b) Durch Erhitzen des bei 135° getrockneten sauren Ammonsalzes im Wasserstoffstrom auf 220—230°. Dabei blieb eine schwarze, selbst in kochendem Alkohol schwer und unvollständig lösliche Masse zurück, die, mit verdünnten Säuren gekocht, nicht in Lösung ging. Zugleich bildete sich ein Sublimat, das, mit Wasser angerührt, eine geringe Menge eines schwer löslichen Rückstandes ließ, während die größere Menge in Lösung ging.

Der Rückstand war zwar stickstoffhaltig, gab aber bei der Mikro-Dumas-Stickstoffbestimmung nur 1·91% Stickstoff, wogegen sich für das Imid der Resodicarbonsäure durch die Berechnung nach der Formel $C_8H_5O_4N$ 7·79% herausstellen sollten.

Die Lösung gab nach dem Einengen gut ausgebildete Kristalle, deren Lösung mit Ferrichlorid eine braune Färbung gaben.

2·787 *mg* der bei 135° getrockneten Substanz gaben 5·603 *mg* Kohlendioxyd und 0·984 *mg* Wasser.

Ber. für Dioxybenzoesäure $C_7H_6O_4$: C 54·53%, H 3·93%.
Gef.: C 54·89%, H 3·91%.

Es war also bei dem Versuch unter Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Resodicarbonsäure Dioxybenzoesäure entstanden.

Ebenso resultatlos verlief ein Versuch, durch Erwärmen des sauren Ammonsalzes im Ammoniakstrom das Imid herzustellen.

Nachdem durch die erwähnten Versuche erkannt wurde, daß unter den Bedingungen, die bei den Ortho-Phthalsäure-Derivaten zum Anhydrid, bzw. zum Imid gelangen lassen, bei der Beta-Resodicarbonsäure die Anhydrid- und Imid-Bildung nicht erreichbar ist, so ist die Annahme der Ortho-Stellung der Carboxyle im Molekül der Beta-Resodicarbonsäure unbegründet. Vergleicht man die von P. Fritsch festgestellten Eigenschaften der 3·5-Methoxy-Phthalsäure mit den Eigenschaften der analogen Methoxy-Verbindungen, so erkennt man, daß dieses Derivat der Phthalsäure mit dem aus der Resodicarbonsäure hergestellten nicht übereinstimmt.

e) Eigenschaften der Dimethoxy-Verbindung.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde der neutrale Methylester der Resodicarbonsäure 1 Mol mit 2·5 Mol Jodmethyl und soviel Methanol versetzt, daß beim Erwärmen unter Rückflußkühlung der Ester eben in Lösung ging. In diese Lösung wurde durch einen Tropftrichter allmählich, während die Lösung auf dem Wasserbade koche, die für 2 Mol Jodmethyl äquivalente Menge einer methylalkoholischen, titrierten Kalilauge zugegeben und so lange erwärmt, bis die Mischung keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Nach dem Erkalten verdünnten wir mit Wasser, nahmen die Ausscheidung mit Äther auf und schüttelten die ätherische Lösung mit Kalilauge durch. Die mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren einen zunächst flüssigen Rückstand, der aber über Nacht nach dem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum-exsiccator zu Kristallen erstarrte und 8% des verwendeten Esters betrug. Durch Lösen in einer möglichst geringen Menge erwärmten Methanols und Versetzen dieser Lösung mit so viel Wasser, daß eben eine Trübung entstand, die beim Erwärmen verschwand, schieden sich nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur farblose Kristalle ab, die unter dem Mikroskop fächerartig gruppierte Prismen mit abgedachten Enden darstellten. Die Substanz schmilzt bei 121·5—122°.

9·42 *mg* Substanz gaben 19·35 *mg* Kohlendioxyd und 4·59 *mg* Wasser.

Ber. für $C_{12}H_{14}O_6$: C 56·67%, H 5·56%.
Gef.: C 56·26%, H 5·48%.

Es lag somit der Dimethylester einer methoxylierten Benzoldicarbonsäure der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2(COOCH_3)_2$ vor.

3. 5-Dimethoxydicarbonsäure.

Durch Kochen einer alkoholischen Lösung dieses Esters mit konzentrierter Kalilauge wurde er nach kurzer Zeit verseift. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Vertreiben des Alkohols wurde durch Übersättigen mit Salzsäure die freie Säure abgeschieden. Sie wurde mit Äther aufgenommen, der sie nach dem Abdestillieren kristallisiert zurückließ. Durch Lösen in möglichst wenig heißem Wasser wurde sie beim Abkühlen dieser Lösung in Kristallen erhalten, die unter dem Mikroskop bogenförmig zu Büscheln angeordnete Kristallsäulen darstellten. Die Substanz sublimiert bei der Prüfung auf den Schmelzpunkt in der offenen Kapillare so rasch, daß das Schmelzen nur beim Erhitzen in der zugeschmolzenen Kapillare beobachtet werden konnte. Dabei trat erst bei 285° (im Apparat für hohe Schmelzpunkte nach Sch winger) das Schmelzen ein. Auch das zwischen Uhrgläsern hergestellte Sublimat schmolz bei 285° .

4·479 mg der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Säure gaben 8·77 mg Kohlendioxyd und 1·91 mg Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$: C 53·08%, H 4·46%.

Gef.: C 53·40%, H 4·77%.

Vergleicht man mit dieser Dimethoxybenzoldicarbonsäure die von P. Fritsch¹³ untersuchte, welche sicher ein Orthophthalsäurederivat ist, da sie aus einem Phthalid durch Oxydation hergestellt wurde und ein Anhydrid gibt, so weist schon die Differenz im Schmelzpunkte — die Säure von Fritsch schmilzt bei 158° , die hier untersuchte bei 285° — darauf hin, daß eine Identität ausgeschlossen ist. Es muß zufolge der eingangs dargelegten Gründe die Beta-Resodicarbonsäure eine 3, 5-Dioxy-Terephthalsäure sein.

Innsbruck, 28. Juni 1928.

¹³ Liebigs Annalen 296 (1897), 357.