

Studien zum Ramaneffekt

XLVII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

(Benzolpolycarbonsäureester)

Von

A. PONGRATZ und R. SEKA

Aus dem Physikalischen und Organ.-technolog. Institut der Technischen und montanistischen Hochschule Graz-Leoben

(Mit 1 Textfigur)

(Eingegangen am 3. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 4. 7. 1935)

Im Anschluss an die Messungen an Benzoe-¹ und Phthalsäureester² (Methyl und Aethyl) werden im folgenden die Beobachtungsergebnisse über die Ramanspektren von Isophthalsäure- und Terephthalsäuremethyl- und -äthylester, von 1, 2, 3- und 1, 3, 5-Benzol-

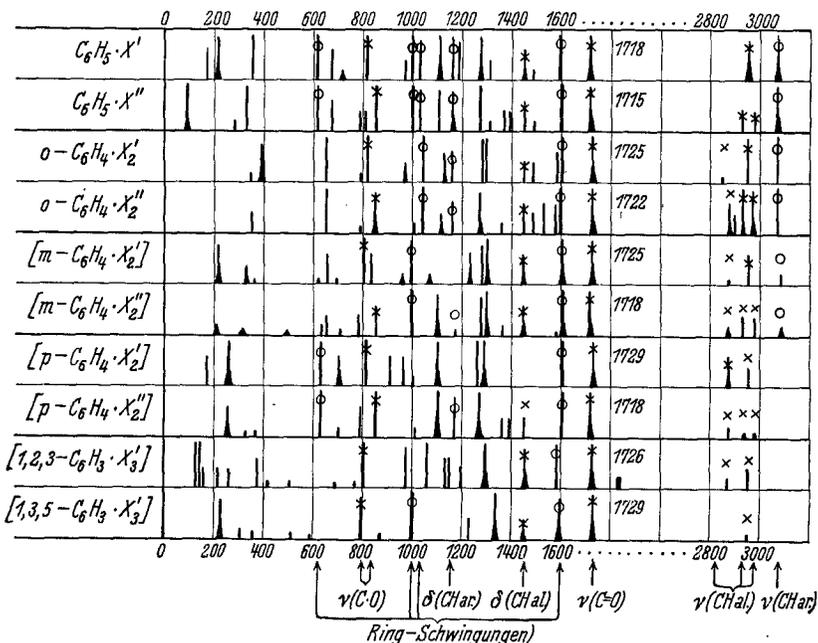


Fig 1. X' = CO.OCH₃; X'' = CO.OC₂H₅

¹ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. **63** (1933) 427, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **142** (1933), 637.

² K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ, und R. SEKA, Ber. dtsh. chem. Ges. **66** (1933) 1.

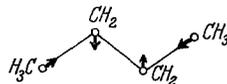
trikarbonsäuretrimethylester mitgeteilt; die gewonnenen Zahlendaten sind im Anhang zusammengestellt. Die im Bereiche unter 1800 cm^{-1} gelegenen Linien sind zur besseren Übersicht in Fig. 1 zeichnerisch wiedergegeben.

1. Die Formel für die Substanz ist eingeklammert, wenn nur Beobachtungen im gefilterten Licht vorliegen. Durch Ringe bezeichnet wurden jene Linien, die nach den jetzigen Kenntnissen mit Sicherheit Schwingungen des Benzolrestes C_6H_5 bis C_6H_3 zuzuordnen sind; unter ihnen entspricht die Linie 1160 der Deformationsfrequenz δ (CH), 3070 der Valenzfrequenz ν (CH) der aromatischen CH-Bindung (vgl. Mitteilung XLV). Wie nach aller andern Erfahrung tritt die „Benzolfrequenz“ 1000 auch hier nur bei Mono-, Metadi- und Symm.-trisubstitution auf, die Frequenz 1040 nur bei Mono- und Orthodisubstitution, die Frequenz 620 nur bei Mono- und Paradisubstitution. Die C : C-Frequenz um 1600 ist in allen Derivaten vorhanden.

Die Substituenten $\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ und $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ steuern ihrerseits einige zu „inneren“ Frequenzen gehörige Linien bei. Sie sind in der Figur durch Kreuze gekennzeichnet. Hieher gehören zunächst die Frequenzen der aliphatischen CH-Bindungen, zu denen mit Sicherheit jene im Bereich zwischen 2800 und 3000, sowie die Linie bei 1450 zu rechnen sind. Erstere sind CH-Valenzfrequenzen, deren Zahl beim Übergang von Methyl- zum Aethylester in bekannter Weise zunimmt; letztere ist eine der CH-Deformationsfrequenzen. Ferner sind die Linien 810 im Methyl- und 850 im Aethylester als zur Karboxalkylgruppe gehörig anzusehen. Beide entsprechen jener Schwingungsform, bei welcher in $\text{CO} \cdot \text{OR}$ alle Kettenbindungen im *Gleichtakt* auf Pressung oder Drehung beansprucht werden. Speziell im Falle des Methylesters handelt es sich um die Form



die, da die CO-Bindung wie ein starrer Stab mitschwingt, vollkommen der Schwingung einer Viergliederkette, z. B. von Butan, entspricht:



In der Tat liegt die zugehörige Frequenz in Butan ebenfalls bei 833. In Butan bildet sich nachweislich neben der Zickzackform noch die Wannenform aus und gibt dadurch bei gleichartiger Anregung zu einer etwas tiefer (bei 785) gelegenen Frequenz Veranlassung. Ob eine solche

zweite Form auch der Karboxalkylgruppe möglich ist und dadurch gewisse überschüssige Linien im Spektrum der Fig. 1 erklärt werden können, muß einer eingehenden Analyse der Spektren vorbehalten bleiben.

Und endlich ist die bei 1720 gelegene C : O-Frequenz eine „innere Frequenz“ des Substituenten CO . OR, nämlich jene, bei der die zu CO benachbarten Bindungen im *Gegentakt* mit ihr schwingen. Sie ist bekanntlich fast unabhängig von den Massen der an CO sitzenden Substituenten und ihre Variation bei Wechsel der Substituenten ist in erster Linie auf konstitutive Einflüsse zurückzuführen³. Diese Verhältnisse machen sie besonders geeignet, als „Testlinie“ zu dienen, aus deren Verschiebungen man auf Fernwirkung anderer Substituenten schließen kann.

2. Man kann diese konstitutive Empfindlichkeit der CO-Bindung zu dem Versuch verwenden, Aussagen über den Charakter der C . C-Bindungen des Benzolkernes abzuleiten. Zum Beispiel weiß man, daß die Konjugation der CO-Doppelbindungen im Oxalsäureester⁴ (Tabelle 1, Nr. 2) die CO-Frequenz um den Betrag $\Delta = 28 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber ihrem Wert in den Estern einbasischer Säuren, Nr. 1, erhöht. Diese Erhöhung geht zurück auf nur 8 cm^{-1} , wenn *eine* CH₂-Gruppe zwischen die CO-Bindungen geschoben wird (Malonester, Nr. 3), sie verschwindet für *zwei* dazwischen liegende CH₂-Gruppen (Bernsteinsäureester, Nr. 4). Die H₂C . CH₂-Brücke schirmt die erhöhende Wirkung vollkommen ab. Anders die HC : CH-Brücke in den zweibasischen ungesättigten Säureestern, Nr. 6, die eine Weiterleitung der erhöhenden Wirkung etwa im selben Maße, nämlich um $\Delta = +10$, zuläßt, wie die einfache Methylengruppe in Nr. 3; den Bezugswert muß in diesem Fall der einbasische *ungesättigte* Säureester, Nr. 5, beistellen, da die Absolutwerte der CO-Frequenz in gesättigten und ungesättigten Estern verschieden sind.

Mit diesen Erfahrungen vergleicht man den Befund bezüglich der CO-Frequenz in Phthalsäureestern. Gilt die KEKULE-Formel, dann kann im Orthophthalsäureester entweder eine Doppelbindung oder eine Einfachbindung zwischen den CO . OR-Gruppen liegen. Im ersten Fall ist eine Erhöhung der CO-Frequenz gegenüber dem Wert im Benzoesäureester, Nr. 7, um etwa 10 cm^{-1} zu erwarten, im zweiten Fall keine Erhöhung; sind *beide* Fälle realisiert und etwa gleich viel Moleküle der ersten wie der zweiten Art vorhanden, dann sollte man zwei um 10 cm^{-1} auseinanderliegende CO-Frequenzen oder, wenn sie im Spektrum nicht

³ Vergleiche neuerdings K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. **27** (1934) 176.

⁴ Es sind Mittelwerte der CO-Frequenz aus den wenig verschiedenen Werten für Methyl- und Aethylester angegeben.

mehr getrennt werden können, *eine* Bande mit $\Delta = +5$ und vergrößerter Breite erwarten.

Tabelle 1.

Verschiebung Δ der CO-Frequenz in den Estern mehrbasischer Säuren.			
Ester der:	Formel	ω (CO)	Δ
1. einbasischen gesätt. Säure	R.CO.OR	1734	—
2. Oxalsäure	RO.OC.CO.OR	1762	+ 28
3. Malonsäure	RO.OC.CH ₂ .CO.OR	1742	+ 8
4. Bernsteinsäure	RO.OC.H ₂ C.CH ₂ .CO.OR	1733	— 1
5. einbasischen ungesätt. Säure	R.HC:CH.CO.OR	1714	—
6. zweibasischen „ „	RO.OC.HC:CH.CO.OR	1724	+ 10
7. Benzoesäure	C ₆ H ₅ .CO.OR	1717	—
8. } Phthalsäure { in Orthostellung	RO.OC.C ₆ H ₄ .CO.OR	1723	+ 6
9. } „ Meta- „		1722	+ 5
10. } „ Para- „		1723	+ 6

Man findet im Orthophthalsäureester, Nr. 8, eine Verschiebung um $\Delta = +6$, aber keine Verbreiterung. Daraus und aus dem Umstand, daß die Orthostellung in bezug auf den Wert der Verschiebung Δ keinerlei Bevorzugung gegenüber der Meta- und Parasubstitution, Nr. 9 und 10, hat, wurde a. a. O.⁵ geschlossen, daß sich zwischen den Substituenten in Orthostellung eine C-C-Einfachbindung befände; denn wäre für die beobachtete Erhöhung Δ eine zwischenliegende C:C-Brücke bedingend, sei es bei allen Molekülen, sei es nur bei einem Teil, dann müßte sich dies in einer Vorzugsstellung der Orthosubstitution äußern.

Offen bleibt dabei die Antwort auf die Frage, wie dann die Erhöhung Δ in allen drei Phthalsäureestern zu erklären ist. Und *gegen* diese an sich logische Auslegung lassen sich überdies Erfahrungen anführen, die mittlerweile an neuem Versuchsmaterial gewonnen wurden. In Tabelle 2 ist die konstitutive Beeinflussung der CO-Frequenz in der Karboxalkylgruppe durch einen Substituenten X (Spalte 1) zusammengestellt, das eine Mal (Spalte 2), wenn X von CO durch eine C:C-Brücke getrennt ist, das andre Mal (Spalte 3) für orthosubstituierte Benzoesäureester, bei denen eine aromatische C:C-Bindung die Brücke bildet. Die angegebenen Δ -Werte sind die Frequenzdifferenzen gegen den „Normalfall“ mit X = H. Man sieht, wie ähnlich sich in qualitativer und quantitativer Hinsicht eine C:C-Doppelbindung mit der aromatischen C:C-Bindung verhält, wenn beide als Brücke zwischen X und CO dienen. Setzt man wieder die Gültigkeit der KEKULESCHEEN Formulierung des Kernes mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung voraus, so

⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. 22 (1934) 187.

spricht dieser Befund doch sehr dafür, daß bei mindestens einem Teil der Moleküle eine C : C-Doppelbindung zwischen der Substituenten in Orthostellung liegt.

Tabelle 2.
Vergleiche.

X	$\begin{matrix} X \\ H_3C \end{matrix} \rangle C : CH . CO . OR$	$o-X . C_6H_4 . CO . OR$
NH ₂	1663 (6) — 51	1681 (5) — 36
CH ₃	1715 (5) + 1	1715 (8) — 2
H	1714 (5) —	1717 (8) —
Cl	1715 (6) 0	1719 (5) + 2
CO . OR	1724 (8) + 10	1722 (6) + 5
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>

Dagegen läßt sich aber sofort wieder der Einwand erheben, daß sich nach den in der anschließenden Mitteilung XLVIII diskutierten Messungsergebnissen an kernsubstituierten Benzoesäureestern X . C₆H₄ . CO . OR dieser konstitutive Einfluß von X auf CO in gleicher Art auch bei Meta- und Parasubstitution wiederfindet; allerdings beide Male abgeschwächt, verglichen mit dem Orthoeinfluß, aber in Metastellung stärker abgeschwächt als in Parastellung. Wieder fehlt also die ausgesprochene Bevorzugung der Orthosubstitution, die man erwarten müßte, wenn diese Stellung durch eine C : C-Brücke ausgezeichnet wäre.

Man sieht, die Versuchsergebnisse, an deren Richtigkeit ja nicht zu zweifeln ist, führen bis jetzt noch nicht zwingend zu einer einzigen, alle andern Möglichkeiten ausschließenden Auslegung. Nur eines kommt in den Beobachtungen immer wieder zum Ausdruck: Der Benzolring verhält sich so, wie wenn er Kohlenstoffdoppelbindungen hätte; ob man formuliert: „er verhält sich, wie wenn“, oder ob man sagt: er *besitzt* Doppelbindungen, macht keinen Unterschied aus, wenn man per analogiam von einer Wirkung auf die Ursache schließt. Man meint in beiden Fällen, daß sich die aromatische C . C-Bindung in dem betreffenden Erscheinungsgebiet ähnlich verhält wie die offene ungesättigte C : C-Doppelbindung. An einem Beispiel, das der weiter oben zitierten Arbeit⁸ von KOHLRAUSCH-PONGRATZ entnommen ist, sei dies noch dargetan. Es handelt sich um die Erniedrigung Δ , die der Substituent X = H₃C . HC : CH im Molekül Y . CO . X bezüglich der CO-Frequenz verursacht, verglichen mit dem „Normalwert“ dieser Frequenz im Y . CO . X mit gesättigtem Substituenten Y = R [R = CH₃, C₂H₅ usw.]. In Spalte 1 der Tabelle 3 ist der zweite variierte Substituent eingetragen, Spalte 2 enthält die „Normalwerte“ der CO-Frequenz im Molekül R . CO . X, Spalte 3 die CO-Werte in H₃C . HC : CH . CO . X, sowie die Erniedrigungen Δ . In Klammern sind neben den Frequenzwerten die Linienintensitäten in ganz rohem und nur ungefähr vergleichbarem

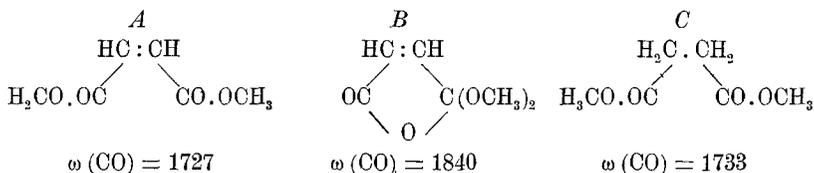
Maße angegeben. Man erkennt erstens die für den koordinativ ungesättigten Substituenten charakteristische Erniedrigung Δ und ihren Gang mit X und zweitens die ebenso charakteristische Erhöhung der Intensität, wenn sie auch wegen Nichtvergleichbarkeit der Aufnahmebedingungen nicht in allen hier verwendeten Fällen zum Ausdruck kommt.

Tabelle 3.
Vergleiche.

	R.CO.X	H ₃ C.HC:CH.CO.X	C ₆ H ₅ .CO.X		
X	ω (CO)	ω (CO)	Δ	ω (CO)	Δ
OH	1656 (3)	1652 (?)	— 4	1647 (3)	— 9
NH ₂	1662 (4)	1658 (12)	— 4	1652 (3)	— 10
OR	1734 (3)	1714 (4)	— 20	1716 (9)	— 18
H	1718 (3)	1685 (17)	— 33	1696 (15)	— 22
C ₆ H ₅	1680 (13)	1649 (4)	— 31	1653 (10)	— 27
R	1710 (4)	1668 (14)	— 42	1678 (12)	— 32
Br	1813 (2)	fehlt		1769 (10)	— 44
Cl	1792 (4)	1744 (4)	— 48	1727 (7)	— 65
		1761 (7)	— 31	1768 (11)	— 24
1	2	3	4		

In Spalte 4 endlich sind die CO-Werte mit den relativen Linienintensitäten und den Erniedrigungen Δ eingetragen für den Fall, daß Y der Phenylrest C₆H₅ ist. Man sieht nicht nur, daß sich die Δ -Werte von nahe gleichem Absolutwerte einstellen und daß auch die Intensitätserhöhungen auftreten, sondern darüber hinaus, daß die Abhängigkeit der Δ von X die gleiche ist wie in Spalte 3. Der Phenylrest verhält sich genau so, „wie wenn er an der substituierten Stelle eine C:C-Doppelbindung besäße“.

3. Noch von einer andern Seite her kann man eine Beantwortung auf die Frage suchen, ob sich bei Orthosubstitution die Substituenten links und rechts von einer Doppel- oder Einfachbindung befinden. Beim Maleinsäuremethylester A tritt neben der normalen CO-Frequenz ω (CO) = 1727 eine abnormale erhöhte ω' (CO) = 1840 auf, die als Anzeichen dafür angesehen wird, daß ein Bruchteil der Moleküle in der Oxy-laktonform B vorhanden ist. Der Bernsteinsäureester zeigt nur eine Normalfrequenz ω (CO) = 1733, liegt also offenbar nur in der Normalform C vor.



Angenommen, daß die Nichtausbildung der zweiten Form beim Bernsteinsäureester *nicht* eine Folge der freien Drehbarkeit um die C . C-Einfachbindung ist, dann kann der Unterschied im Verhalten von *A* und *C* nur auf den Unterschied im Bindungszustand der Kohlenstoffkette geschoben werden. Ist dies so, dann führt das Faktum, daß der Orthophthalsäureester ebenfalls nur *eine* CO-Frequenz besitzt, die Oxylaktonform sich somit nicht ausbilden kann⁶, zum Schluß, daß sich zwischen den Substituenten nur eine C . C-Einfachbindung befindet; führt aber auch zu der Forderung, daß bei 1, 2, 3-Substitution sich zwischen einem Paar der Substituenten nun eine Doppelbindung befinden *muß*, wenn die KEKULE-Formel gilt, sich daher jetzt eine zweite erhöhte CO-Frequenz einstellen sollte. Das Experiment ergab (vgl. Fig. 1) in der Tat das Vorhandensein einer erhöhten CO-Frequenz bei 1827. Ihre Intensität ist jedoch so gering, daß die Linie, obwohl auf beiden Aufnahmen eben noch erkennbar, nicht als völlig gesichert gelten kann. Ein positiver Ausfall des Versuches wäre eine starke Stütze für die Richtigkeit der KEKULE-Formel gewesen, der mehr oder weniger negative Ausfall besagt hingegen nicht viel, weil er auch dadurch bedingt sein kann, daß für die Ausbildung der Oxylaktonform nicht der Charakter der zentralen C . C-Bindung, vielmehr jene Umstände maßgebend sind, die eine bestimmte relative Lage der Substituentenkette zueinander begünstigen.

Versucht man das Ergebnis dieser Studie kurz zusammenzufassen, so kann man etwa sagen: In bezug auf alle bisher beobachteten konstitutiven Einflüsse einerseits, in bezug auf das Auftreten von Frequenzen im Gebiete der Doppelbindungen und auf die absolute Höhe der aromatischen CH-Frequenzen andererseits, verhält sich im Erscheinungsbereich der Schwingungsspektren alles so, wie wenn der Kern C : C-Doppelbindungen enthielte. Versucht man aber näher an die Dinge heranzukommen, so werden die Aussagen verschwommen; so gelingt es z. B. nicht, die erwarteten Doppelbindungen relativ zu den Sub-

⁶ Zusatz bei der Korr.: In einer soeben [Ber. 68 (1935) 1331] erschienenen Arbeit teilen Kirpal-Galuschka-Lassak mit, daß die Reindarstellung der Oxylaktonform des Phthalsäure-Dimethylesters möglich ist. Das Ramanspektrum dieses neuen Körpers wäre von großem Interesse; wir hoffen, darüber bald berichten zu können.

stitutionsstellen bei mehrfacher Substitution in eindeutiger Weise zu lokalisieren.

Anhang.

Für die um 1700 cm^{-1} gelegene C:O-Bande wird, wie üblich, die Bandenbreite angegeben.

Phthalsäuredimethyl- und -diaethylester $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CO.OR)}_2$ vgl. KOHL-RAUSCH-PONGRATZ-SEKA (I. c.).

1. *Isophthalsäuredimethylester* $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CO.OCH}_3)_2$. Die Darstellung des Dimethyl- und Diaethylesters, Nr. 2, erfolgte durch Umsetzung des Isophthalsäurechlorides mit überschüssigem absolutem Methyl- bzw. Aethylalkohol. (A. v. BAEYER, V. VILLINGER, Liebigs Ann. Chem. **276** (1893) 258) Bei der Gewinnung des Isophthalsäurechlorides erwies es sich als vorteilhaft, die Umsetzung des Chlorierungsmittels (Phosphorpentachlorid) mit der in trockenem Benzol aufgeschlämmten Isophthalsäure vorzunehmen. Die Reinigung der Ester erfolgte durch Vakuumdestillation bzw. durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol. Dimethylester: Fp. 67° (Lit. Fp. $67\text{--}68^\circ$). Pl.-Nr. 894; m. F., $t = 12$; Ugd. st., Sp. s. st.; $n = 26$.

$\Delta\nu = 219(4b)(e)$; $332(2b)(f, \pm e)$; $362(1/2)(e)$; $622(1/2)(e)$; $654(3)(e)$; $693(1/2)(e)$; $803(7)(e)$; $833(3)(e)$; $956(1b)(e)$; $997(9b)(e)$; $1068(1sb)(e)$; $1236(3b)(f, e)$; $1281(4)(e)$; $1304(8b)(e)$; $1444(3b)(f, e)$; $1606(11b)(e)$; $1725 \pm 10(12b)(f, e)$; $2871(1/2b)(e)$; $2955(3)(e)$; $3081(1)(e)$.

2. *Isophthalsäurediaethylester*⁷ $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CO.OC}_2\text{H}_5)_2$. Bezüglich der Darstellung vergleiche 1. Kp.₁₈ 175° ; Kp.₇₃₃ 286° (Lit. Kp. 285°). Pl.-Nr. 868; m. F., $t = 14$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 32(1)$.

$\Delta\nu = 205(1b)(\pm e, c)$; $312(1/2sb)(e)$; $491(0b)(e)$; $630(1)(e)$; $650(2)(e)$; $709(0)(e)$; $780(2b)(e, c)$; $855(3)(e, c)$; $996(8)(f, e)$; $1102(4b)(e)$; $1171(1/2)(e)$; $1274(4)(f, e)$; $1299(5b)(e)$; $1363(1)(e)$; $1443(3b)(f, e)$; $1584(1/2)(e)$; $1607(12b)(e)$; $1718 \pm 6(1/2)(11b)(f, e)$; $2874(1b)(e)$; $2932(2)(e)$; $2977(2b)(e)$; $3085(1b)(e)$.

3. *Terephthalsäuredimethylester* $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CO.OCH}_3)_2$. Darstellung aus dem Chlorid der Säure, die selbst durch Oxydation von *p*-Toluylsäure gewonnen wurde, und absolutem Methylalkohol. Fünfmalige Destillation bei vermindertem Druck. Fp. $140\text{--}5^\circ$ (Lit. Fp. 140°). Pl.-Nr. 1224; m. F., $t = 12$, $\vartheta = 150^\circ$; Ugd. st., Sp. st.; $n = 20$.

$\Delta\nu = 172(3)(\pm e)$; $266(7b)(\pm e)$; $630(7)(\pm e)$; $705(3b)(e)$; $814(10)(\pm e)$; $912(3)(e)$; $960(3)(e)$; $1004(1)(e)$; $1104(8b)(e)$; $1262(5)(e)$; $1291(8b)(e)$; $1609(12)(e)$; $1729 \pm 9(9b)(e)$; $2873(3b?)(e)$; $2959(2)(e)$; $3050(5?)(e)$.

4. *Terephthalsäurediaethylester* $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{(CO.OC}_2\text{H}_5)_2$. Herstellung analog zu Nr. 3. Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₃ $164\text{--}165^\circ$. Fp. 44° (Lit. Fp. $43\text{--}2^\circ$, 44°). Pl.-Nr. 1176; m. F., $t = 11$, $\vartheta = 55^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; bei Belichtung o. F. starke Fluoreszenz; $n = 25$.

⁷ Messungen der Ramanspektren von Iso- und Terephthalsäurediäthylester wurden von G. B. BONINO, R. MANZONI und ANSIDEI [Accad. d. Sc. d. Inst. di Bologna 9/1 (1933/34) 27] mitgeteilt. Die Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen ist im allgemeinen zufriedenstellend.

$\Delta\nu = 256 (3sb) (\pm e)$; 336 (0) (e); 366 (0) (e); 630 (5) (e, c); 701 (1) (e); 791 (3) (e); 853 (7) (e); 1008 (1) (e); 1106 (6b) (f, e); 1169 (4) (e); 1269 (9b) (f, e); 1361 (2) (e); 1397 (2) (e); 1447 (2) (e); 1607 (15) (g, f, e); 1718 \pm 12 (10b) (e); 2876 (1?) (e); 2940 (0) (e); 2982 (0) (e); 3047 (3?) (e).

5. *1, 2, 3-Benzoltrikarbonsäuretrimethylester*, 1, 2, 3 - C₆H₃ (CO.OCH₃)₃. Die von Fränkel-Landau gelieferte 1, 2, 3-Trikarbonsäure wird in das neutrale Silbersalz verwandelt und dieses in absolut ätherischer Lösung mit Jodmethyl behandelt. Das Reaktionsprodukt wird einmal aus 20prozentigem Alkohol umkristallisiert und zweimal unter vermindertem Druck destilliert. Fp. 101.2—102.5° (Lit. Fp. 101—102°). Pl.-Nr. 1458; m. F., $t = 6$, $\vartheta = 120^\circ$; Ugd. s., Sp. m.: Pl.-Nr. 1460; m. F., $t = 10$, $\vartheta = 120^\circ$; Ugd. st., Sp. st.; $n = 37$.

$\Delta\nu = 135 (7) (\pm e)$; 143 (7) (e, c); 155 (2) ($\pm e$); 216 (2) ($\pm e, c$); 261 (2) ($\pm e$); 375 (3) ($\pm e, c$); 418 ($1/2$) ($\pm e, c$); 506 ($1/2$) (e); 689 (0) (e); 769 (0) (e); 806 (5) (e); 956 (4) (e); 1061 (5) (f, e); 1133 (3) (e); 1148 (3) (e); 1197 (2) (e); 1295 (6b) (e); 1455 (4b) (e); 1583 (5) (f, e); 1726 \pm 9 ($1/2$) (8b) (e); 1827 (0) (e); 2872 (1?) (e); 2948 (2) (e); 3047 (3?) (e).

6. *1, 3, 5-Benzoltrikarbonsäuretrimethylester* 1, 3, 5-C₆H₃ (CO.OCH₃)₃. Nach der Methode von ULLMANN [Ber. dtsch. chem. Ges. **36** (1903) 1799] wurde die zugehörige Säure durch Oxydation von 1, 3-Dimethyl-5-Benzoensäure mittels Kaliumpermanganat in wässriger Suspension gewonnen und nach WEGSCHEIDER [Mh. Chem **31** (1910) 1284, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **119** (1910) [1284] zum Trimethylester verestert. Der rohe Ester wurde nach Behandeln mit verdünntem Ammoniak einmal aus Methanol umkristallisiert und zweimal im Hochvakuum destilliert. Fp. 142.7—143.7° (Lit. Fp.: 142°, 143°, 144°). Pl.-Nr. 1327; m. F., $t = 5$, $\vartheta = 156^\circ$; Ugd. m., Sp. st.; $n = 15$.

$\Delta\nu = 225 (4b) (f, e)$; 305 (1) (e); 355 (0) (e); 515 (0) (e); 596 ($1/2$) (e); 796 (4) (f, e); 870 ($1/2$) (e); 1000 (7) (f, e); 1227 (2) (e); 1333 (5b) (e); 1448 (2b) (e); 1598 (4b) (e); 1729 \pm 6 (6b) (e); 2956 ($1/2$) (e); 3048 (3?) (e).