

2. Un certain nombre de mobilités d'ions dans des huiles acides, neutres et basiques, ont été déterminées à l'aide de la méthode potentiométrique de *Nernst-Riesenfeld*.

3. Les données de la littérature concernant les coefficients de partage des ions sont discutées; un certain nombre de ces coefficients ont été déterminés à l'aide d'une nouvelle méthode potentiométrique.

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université.

114. Über m-Phenylen-di-propionsäure und m-Di-acetyl-benzol

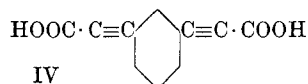
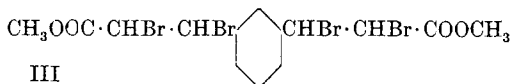
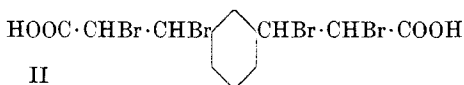
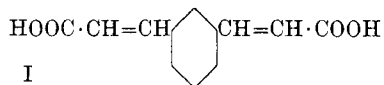
(25. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen¹⁾)

von Paul Ruggli und Alfred Staub.

(11. VII. 36.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung²⁾ wurde die m-Phenylen-di-acrylsäure (I) bzw. ihr Hydrierungsprodukt, die m-Phenylen-di-propionsäure, zur linearen Angliederung von piperidinartigen Sechsringen an den Benzolkern benutzt. In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir einige weitere Reaktionen der Säure, namentlich ihre Überführung in die entsprechende zweiwertige Acetylsäure.

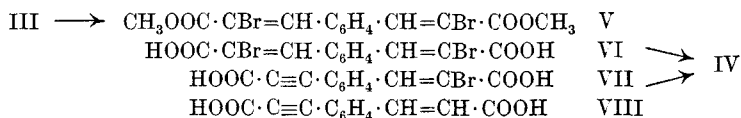
Wie zu erwarten, addiert die Phenylen-di-acrylsäure vier Atome Brom unter Bildung eines Tetrabromids (II), das aber schon beim Behandeln mit warmen Lösungsmitteln Bromwasserstoff abzuspalten beginnt und daher schwer zu reinigen ist. Wir legten aus diesem Grunde und wegen der besseren Ausbeuten den weiteren Versuchen zunächst das Tetrabromid des Di-methylesters (III) zugrunde. Erwärmt man dieses mit unverdünntem Pyridin, so spaltet es unter Dunkelfärbung in unübersichtlicher Reaktion teils Brom, teils Bromwasserstoff ab. Durch Kochen mit Alkohol-Pyridin (3:1) werden im wesentlichen zwei Molekeln Bromwasserstoff (auf jeder Seite eine) abgespalten. Man erhält den kristallisierten Ester der m-Phenylen-di-(monobrom-acrylsäure) (V), daneben ölige Produkte, die sich immerhin durch Alkalibehandlung in m-Phenylen-di-propionsäure (IV) überführen lassen.



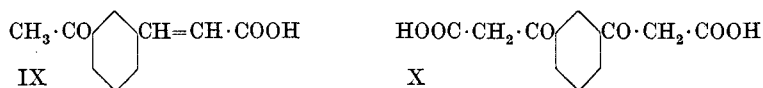
¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. 19, 928 (1936).

²⁾ Helv. 19, 439 (1936).

Besser erhält man diese Acetylsäure (IV), wenn man die alkoholische Lösung des Ester-tetrabromids (III) unter allmählicher Zugabe von Kaliumhydroxyd in geringem Überschuss kocht. Wie die kinetische Untersuchung ergab, werden die ersten beiden Mol Bromwasserstoff (auf jeder Seite eines) momentan abgespalten (V); dann folgt etwas langsamer die Verseifung des Esters und die Abspaltung der letzten beiden Bromwasserstoffmolekeln, wobei sich die letzten beiden Phasen überlagern. Als Zwischenprodukt konnte die m-Phenylen-di-(monobrom-acrylsäure) (VI) sowie die Phenylen-1-propioisäure-3-monobrom-acrylsäure (VII) analysenrein isoliert werden.



Als Nebenprodukt scheint auch in geringer Menge die Phenylen-1-acrylsäure-3-propioisäure (VIII) zu entstehen, die zwar selber nicht gefasst wurde, aber nach Addition von einer Molekel Wasser und Kohlendioxydabspaltung als m-Acetyl-zimtsäure (IX) in geringer Menge nachgewiesen werden kann.

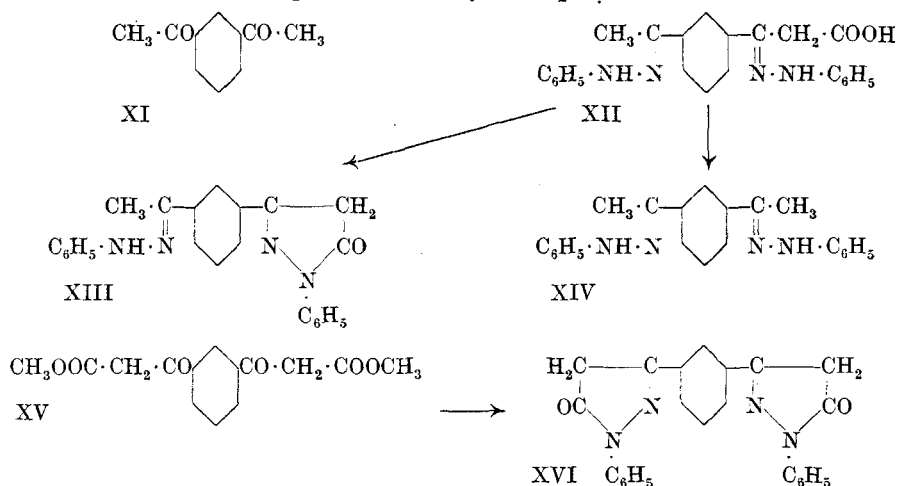


Die als Hauptprodukt mit 55% Ausbeute erhaltene m-Phenylen-di-propioisäure (IV) bildet farblose Nadeln vom Smp. 209°. Beim Schmelzen spaltet sie Kohlendioxyd ab; nach dem hierbei zu erwartenden m-Di-äthynyl-benzol haben wir nicht gefahndet, da diese temperaturempfindliche Substanz jedenfalls besser auf anderem Wege nach *Deluchat*¹⁾ dargestellt wird.

Behandelt man die m-Phenylen-di-propioisäure (IV) mit konz. Schwefelsäure, so nimmt sie zwei Molekeln Wasser auf und geht in die Isophthaloyl-di-essigsäure (X) über. Auf analogem Wege wird der Ester (XV) der letzteren Säure dargestellt. Die Isophthaloyl-di-essigsäure spaltet als beidseitige β -Ketonsäure — ähnlich der Benzoyl-essigsäure — leicht zwei Molekeln Kohlendioxyd ab und führt zu dem noch unbekannten m-Di-acetyl-benzol (XI). Dieses krystallisiert gut, lässt sich destillieren und ähnelt in seinen Eigenschaften dem Acetophenon sowie dem bereits bekannten p-Di-acetyl-benzol. Alle diese Körper sollen zu weiteren Synthesen Verwendung finden. Vorläufig wurde das m-Di-acetyl-benzol durch ein Di-phenylhydrazon (XIV), ein Di-oxim (XX) und ein Di-semicarbazon (XVIII) näher charakterisiert. Dieselben Derivate entstehen übrigens auch, wenn man Phenylhydrazin, Hydroxylamin oder Semicarbazid auf

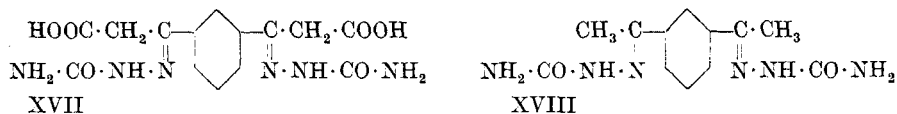
¹⁾ Ann. chim. [11] I, 180 (1934).

Isophtaloyl-di-essigsäure (X) einwirken lässt, indem sich in diesem Falle freiwillig Kohlendioxyd abspaltet.



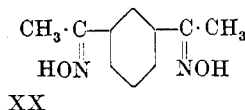
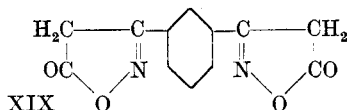
Der Reaktionsverlauf bei der Isophtaloyl-di-essigsäure (X) hängt von den Bedingungen ab. Mit alkoholischem Phenylhydrazin wird mindestens ein Carboxyl abgespalten. Bei 0° entsteht XII neben XIV, bei Zimmertemperatur wenig XIII (mit einem Pyrazolonring) neben vorwiegend XIV. Aus dem Ester der Isophtaloyl-di-essigsäure (XV) erhielten wir wegen der grösseren Haltbarkeit des veresterten Carboxyls mit Phenylhydrazin ein doppeltes Ringschlussprodukt, das m-Phenylen-3,3'-di-(phenyl-pyrazolon) XVI. Dieses entsteht auch aus m-Phenylen-di-propionsäure-ester, in letzterem Falle unter Addition und Ringschluss. Mit freier m-Phenylen-di-propionsäure (IV) erhält man hingegen nur das stabile Phenylhydrazinsalz dieser Säure.

Semicarbazid gibt mit Isophtaloyl-di-essigsäure bei 0° unter Beibehaltung der Carboxylgruppen teilweise das einfache Di-semicarbazon XVII, daneben unter Kohlendioxydabspaltung das Di-semicarbazon des m-Di-acetyl-benzols XVIII. Letzteres entsteht ausschliesslich, wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet. Ersteres (XVII) geht beim Erwärmen gleichfalls in Di-acetyl-benzol-di-semicarbazon (XVIII) über.



Auch mit Hydroxylamin gibt die Isophtaloyl-di-essigsäure zwei Körper. Ein gewöhnliches Dioxim ist nicht fassbar; soweit die Carboxyle zunächst erhalten bleiben, schliesst sich beiderseits der

Ring zum *m*-Phenylen-3,3'-di-isoxazolon (XIX); soweit die Carboxyle abgespalten werden, bildet sich das Dioxim des *m*-Di-acetyl-benzols (XX). Bei 0° entsteht vorwiegend der erstere Körper, bei Zimmertemperatur vorwiegend der letztere.



Experimenteller Teil.

Tetrabromid der m-Phenylen-di-acrylsäure (II).

Die Bromierung der freien *m*-Phenylen-di-acrylsäure wurde auf mehrere Arten ausgeführt.

a) In kalter Eisessig- oder Essigester-lösung bzw. Suspension. Letzteres Medium ist günstiger, weil man vor dem Verdunsten den Bromüberschuss mit etwas Bisulfit wegnehmen kann. Man erhält 60—70% Säure-tetrabromid als weisses Pulver vom Smp. 225—227°; der Bromgehalt stimmt annähernd.

b) Anreiben der Säure mit Brom gibt ein ähnliches Produkt, das aber noch Ausgangsmaterial enthält.

c) Bromierung des Natriumsalzes in wässriger Lösung bewirkt Ausfällung, die nur durch fortlaufenden Alkalizusatz zu verhindern ist und vorwiegend ölige Produkte gibt.

Das nach Methode a) erhaltene Säure-tetrabromid spaltet bei Versuchen zur Umkrystallisation und erst recht beim Umfällen aus Soda merkliche Mengen Bromwasserstoff ab, kann also nur durch Auswaschen z. B. mit Chloroform gereinigt werden.

Die Bromwasserstoffabspaltung zwecks Darstellung der Phenylen-di-propionsäure muss (im Gegensatz zum Ester-tetrabromid) von vornherein mit einem grossen Überschuss von Natronlauge ausgeführt werden, nämlich durch Eintragen in kochende 20-proz. Natronlauge. Durch Fällung mit Säure erhält man 40% Phenylen-di-propionsäure, die noch zu reinigen ist. Ihre Darstellung aus dem Ester-tetrabromid (vgl. unten) ist vorzuziehen und gibt bessere Reinausbeute.

Das Säure-tetrabromid ist in zwei Mol Natronlauge oder Soda löslich; beim Erwärmen dieser Lösung entsteht ein in Alkali unlösliches bromhaltiges destillierbares Öl, in welchem vielleicht ein Di-(brom-vinyl)-benzol vorliegt. Am besten erhält man es, wenn man die heisse alkoholische Lösung des Säure-tetrabromids langsam mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd versetzt.

Tetrabromid des m-Phenylen-di-acrylsäure-di-methylesters (III).

Die Bromierung wurde in Chloroform, Eisessig und Essigester durchgeführt und verläuft am besten in letzterem Lösungsmittel. Durch Belichtung wird die Ausbeute nicht erhöht; wesentlich ist, dass vor der Aufarbeitung das überschüssige Brom entfernt wird. Man schlämmt 50 g *m*-Phenylen-di-acrylsäure-ester in 250 cm³ Essigester auf, wobei teilweise Lösung erfolgt. Unter Umschütteln werden 70 g Brom (etwa 10% Überschuss) tropfenweise zugegeben, wobei unter gelinder Selbsterwärmung vollständige Lösung eintritt. Dann versetzt man im Scheidetrichter mit Wasser und schüttelt unter allmählichem Zusatz von technischer Bisulfitlösung (5 bis 10 cm³)

bis zur vollständigen Entfärbung. Von der abgetrennten Essigesterlösung werden auf dem Wasserbad 200 cm³ abdestilliert, worauf beim Erkalten das Tetrabromid auskrystallisiert. Es wird abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen; Ausbeute 75—80% d. Th. Das Rohprodukt ist bereits recht rein (Smp. 141—143°), kann aber durch Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge heissen Alkohols noch weiter gereinigt werden; Smp. 146°.

4,737 mg Subst. gaben 6,33 mg AgBr

C₁₄H₁₄O₄Br₄ Ber. Br 56,48 Gef. Br 56,86%

Das Tetrabromid ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Essigester und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, mässig in Alkohol, schwerlöslich in Benzin. Es ist (im Gegensatz zum Tetrabromid der freien Säure) gut krystallisiert und leicht zu reinigen, da die Bromatome etwas stabiler gebunden sind und beim Umkrystallisieren kaum Bromwasserstoff abgespalten wird.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Ester-tetrabromid.

Diese Versuche bezweckten, die Zwischenprodukte kennen zu lernen und eine möglichst gute Ausbeute an m-Phenylen-di-propionsäure (IV) zu erzielen. Sie wurden teils mit Pyridin, teils mit Kaliumhydroxyd ausgeführt.

Einwirkung von Pyridin: Das Ester-tetrabromid (III) gibt bei direktem Erwärmen mit Pyridin ein braunes Öl. Milder verläuft die Reaktion in alkoholischer Verdünnung. 10 g Tetrabromid wurden in 30 cm³ Alkohol mit 10 cm³ Pyridin drei Stunden unter Rückfluss gekocht, in verdünnte Salzsäure gegossen und ausgeäthert. Der mit Salzsäure und Kaliumbicarbonatlösung gewaschene und getrocknete Äther hinterliess 5,4 g eines gelblichen Öles, aus dem sich in drei Monaten 1,25 g Krystalle abschieden. Sie wurden auf Ton von anhaftendem Öl befreit und zeigten, aus Alkohol umgelöst, den konstanten Smp. 87°. Nach der Analyse liegt der Di-methylester der m-Phenylen-di-(monobrom-acrylsäure) (V) vor.

3,306 mg Subst. gaben 5,020 mg CO₂ und 0,922 mg H₂O

0,1538 g Subst. gaben 0,1447 g AgBr

C₁₄H₁₂O₄Br₂ Ber. C 41,59 H 3,00 Br 39,60%

Gef. „ 41,41 „ 3,19 „ 38,90%

Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, mässig in Äther. Wässrige Natronlauge wirkt kaum ein, wohl aber alkoholisches Kaliumhydroxyd. So wurde das aus 40 g Ester-tetrabromid nach obigem Verfahren gewonnene Rohöl (26,8 g) in 150 cm³ Alkohol zwei Stunden mit 4 Mol Kaliumhydroxyd gekocht; das aus der eingeengten Lösung abgeschiedene Salz gab in Wasser beim Ansäuern 5,5—6 g Phenylen-di-propionsäure entsprechend 35—40% d. Th.

Einwirkung von Alkalien. Durch grössere Serienversuche wurde festgestellt, dass die Überführung des Ester-tetrabromids (III) in m-Phenylen-di-propionsäure (IV) am besten verläuft, wenn man in Alkohol und zwar anfangs in grosser Verdünnung bzw. mit geringer Alkalikonzentration arbeitet. Dabei werden die ersten beiden Molekeln Kaliumhydroxyd nach Art einer Titration fast

momentan verbraucht, zwei weitere langsamer; die letzten beiden treten nur bei Alkaliüberschuss in Reaktion¹⁾. In den letzten beiden Phasen zeigt sich neben der Esterverseifung und der Vervollständigung der Bromwasserstoffabspaltung noch eine gewisse Kohlendioxyd-entwicklung, die auf das intermediäre Entstehen der leicht decarboxylierbaren *m*-Phenylen-di-(monobrom-acrylsäure) (VI) zurückzuführen ist²⁾. Soweit aber die Bromwasserstoff-Abspaltung der Verseifung vorausgeht und Phenylen-di-propionsäure-ester und weiter Phenylen-di-propionsäure entsteht, bleibt das Carboxyl unter diesen Bedingungen erhalten.

m-Phenylen-di-propionsäure (IV).

Die beste Ausbeute (50—55% d. Th.) erhält man folgendermassen: 50 g Ester-tetrabromid (III) werden in 500 bis 750 cm³ kochendem Alkohol gelöst und am Rückfluss unter Rühren zwei Mol alkoholisches Kaliumhydroxyd (9,9 g KOH) so rasch zugegeben, als der sofortige Verbrauch durch die Entfärbung von zugesetztem Phenolphthalein angezeigt wird. Das reichlich ausgeschiedene Kaliumbromid wird nun zur Vermeidung des Stossens abfiltriert.

Darauf setzt man innerhalb drei bis fünf Stunden langsam weitere vier Mol alkoholisches Kaliumhydroxyd (19,8 g KOH) zu und destilliert schliesslich den Alkohol bis auf 50 cm³ ab. Man saugt nun das ausgeschiedene Gemisch von Kaliumbromid mit dem Di-kaliumsalz der Phenylen-di-propionsäure scharf ab. Die Mutterlauge gibt beim Einengen auf 10—20 cm³ einen weiteren Anteil Salzgemisch. (Beim vollständigen Eindampfen und Ansäuern entsteht eine grössere Menge Öl, das aus einer bromhaltigen Säure besteht und nach Reinigung mit Äther und Verkochen mit Alkali noch etwas unreine Phenylen-di-propionsäure neben unbekannten Produkten ergibt).

Das Salzgemisch (Krystallisation I und II) wird in der zehnfachen Menge heissen Wassers gelöst. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt ein Gemisch von freier Säure und ihrem Kaliumsalz von wechselnder Zusammensetzung aus (bei 180° teilweises Sintern, bei 250—280° Schmelzen). Um salzfreie Säure zu erhalten, löst man das Gemisch nochmals in der 20-fachen Menge heissen Wassers und versetzt mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, worauf beim Erkalten die *m*-Phenylen-di-propionsäure in langen verfilzten Nadeln vom Smp. 199—200° ausfällt.

Die Trennung des Säure-Salz-Gemisches kann auch durch Auskochen mit Alkohol erfolgen, da die Säure hierin leicht, das

¹⁾ Kinetische Messung in der Diss. A. Staub, Basel 1937.

²⁾ Vgl. die Bildung von Brom-styrol aus Brom-zimtsäure: Glaser, A. **154**, 146 (1870); Barisch, J. pr. [2] **20**, 180 (1879).

Salz nicht löslich ist. Zur Verwandlung in Isophtaloyl-di-essigsäure (Anlagerung von Wasser durch konz. Schwefelsäure) ist auch das ungetrennte Gemisch verwendbar.

Die reine m-Phenylen-di-propionsäure ist schwerlöslich in Äther, Petroläther, Xylol und Chloroform, mässig löslich in Eisessig und Essigester, sehr leicht in Alkohol und Methanol. In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich (1 : 10), in kaltem Wasser, namentlich bei Gegenwart von überschüssiger Mineralsäure, sehr schwerlöslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich Wasser oder verdünnter Alkohol¹⁾, aus denen die Säure in haardünnen langen Nadeln krystallisiert. In ganz reinem Zustand schmilzt sie bei 209°.

5,035 mg Subst. gaben 12,373 mg CO₂ und 1,355 mg H₂O

C₁₂H₈O₄ Ber. C 67,29 H 2,80%
Gef. „ 67,03 „ 3,01%

Di-methyl-ester: 3 g Säure werden mit 25 cm³ Methylalkohol und 3 cm³ konz. Schwefelsäure 10 Minuten gekocht; beim Erkalten krystallisieren 2,5 g Ester, der Rest wird mit Wasser gefällt. Ausbeute 90%. Aus Alkohol Smp. 93°.

4,537 mg Subst. gaben 11,505 mg CO₂ und 1,710 mg H₂O

C₁₄H₁₀O₄ Ber. C 69,43 H 4,13%
Gef. „ 69,16 „ 4,22%

Der analog bereitete Di-äthyl-ester schmilzt bei 56°.

Die Reaktion der Phenylen-di-propionsäure und ihres Esters mit Phenylhydrazin ist weiter unten beschrieben.

Zwischenprodukte bei der Darstellung der m-Phenylen-di-propionsäure: m-Phenylen-di-(monobrom-acrylsäure) (VI) und Phenylen-1-propionsäure-3-monobrom-acrylsäure (VII).

100 g Ester-tetrabromid (III) wurden nach obigem Rezept zur Darstellung von Phenylen-di-propionsäure mit Alkali behandelt, aber die ausgeschiedenen Salze stufenweise abfiltriert und untersucht.

a) Nach Zusatz von 2 Mol Alkali ist nur Kaliumbromid ausgeschieden.

b) Nach dessen Entfernung gaben 2 weitere Mol Kaliumhydroxyd mit folgendem Abdestillieren auf etwa ein Drittel einen neuen Salzniederschlag, der neben Kaliumbromid zwei organische Kaliumsalze enthielt. Er wurde in heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure fraktioniert gefällt. Zuerst fielen 4,1 g m-Phenylen-di-(monobrom-acrylsäure) (VI) vermischt mit ihrem Kaliumsalz aus. Letzteres lässt sich durch kaltes Wasser ausziehen und gleichfalls als Säure fällen. Kurze Nadelchen aus Alkohol, Smp. 215°.

5,030 mg Subst. gaben 7,043 mg CO₂ und 0,873 mg H₂O

5,647 mg Subst. gaben 5,655 mg AgBr

C₁₂H₈O₄Br₂ Ber. C 38,30 H 2,14 Br 42,51%
Gef. „ 38,19 „ 1,94 „ 42,61%

Durch weiteres Füllen mit Salzsäure werden noch 1,6 g Phenylen-di-propionsäure (neben ihrem Kaliumsalz) enthalten.

c) Nach Zusatz der letzten beiden Mol Kaliumhydroxyd zur Reaktionslösung wurde auf 250 cm³ abdestilliert und die ausgeschiedenen Salze nach Lösen in Wasser mit Säure gefällt: 7,2 g m-Phenylen-di-propionsäure und ihr Salz.

¹⁾ Aus Alkohol-Wasser 1:1 krystallisiert die Säure bei 0° in würfelförmlichen Krystallen, die Wasser enthalten.

d) Das Filtrat gab nach mehrtägigem Stehen 3,7 g lange Nadeln eines Kaliumsalzes, das in Wasser spielend löslich ist und beim Füllen mit Salzsäure Phenyl-1-propion-3-monobrom-acrylsäure (VII) gab. Das erhaltene Dihydrat besteht aus Blättchen vom Smp. 67°.

5,363 mg Subst. gaben 8,489 mg CO₂ und 1,827 mg H₂O

4,959 mg Subst. gaben 2,854 mg AgBr

C₁₂H₇O₄Br, 2 H₂O Ber. C 43,50 H 3,35 Br 24,14%

Gef. „ 43,17 „ 3,81 „ 24,49%

Beim Erwärmen auf dem Wasserbad bildet sich unter vorübergehendem Schmelzen die wasserfreie Säure vom Smp. 161°, die aus abs. Alkohol in Nadelchen krystallisiert und auch analysiert wurde.

Isophthaloyl-di-essigsäure (X).

5 g m-Phenyl-di-propion-3-monobrom-acrylsäure¹⁾ werden bei Zimmertemperatur in 75 cm³ konz. Schwefelsäure eingerührt und 12 Stunden bzw. über Nacht stehen gelassen. Man giesst in die 10-fache Menge Eiswasser, worauf sich eine Trübung und dann ein pulveriger Niederschlag abscheidet, der nach Absaugen und Trocknen auf Ton bei etwa 110° schmilzt. Ausbeute 75% der Theorie. Die Reinigung ist schwierig und für präparative Zwecke nicht nötig, kann aber durch vorsichtiges Umfällen aus eiskalter verdünnter Sodalösung und Trocknen im Exsikkator bewerkstelligt werden. Smp. 116° unter Kohlendioxyd-entwicklung.

4,655 mg Subst. gaben 9,879 mg CO₂ und 1,804 mg H₂O

C₁₂H₁₀O₆ Ber. C 57,60 H 4,00%

Gef. „ 57,88 „ 4,34%

Die trockene Säure kann kurze Zeit auf dem Wasserbad ohne Veränderung erwärmt werden, feuchte oder gelöste Präparate verlieren hingegen leicht Kohlendioxyd. In Wasser, worin die Säure mässig löslich ist, beginnt diese Abspaltung bei 60°, in Alkohol, worin sie leicht löslich ist, schon bei 45°. In Eisessig und Essigester ist sie mässig, in Äther schwer löslich, in Chloroform und Benzol unlöslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisen(III)chlorid eine dunkelvioletten Färbung.

Die Säure kann — ebenso wie Benzoyl-essigsäure — nicht lange aufbewahrt werden. Nach wenigen Tagen weist die Analyse auf teilweise Decarboxylierung hin; nach mehreren Wochen wird sie ölig und geht in m-Di-acetyl-benzol über.

Di-methyl-ester. Eine direkte Veresterung durch Methanol und Säure gelingt wegen der leichten Abspaltung von Kohlendioxyd auch bei sorgfältiger Kühlung nur schlecht, die Darstellung erfolgt daher zweckmässig durch Hydratisierung des m-Phenyl-di-propion-3-monobrom-acrylsäure-esters. 1,5 g des letzteren Esters werden bei — 10° in 25 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung und Wasseranlagerung erfolgt hier viel schneller als bei der freien Säure. Nach vierstündigem

¹⁾ Es kann auch die Mischung der Säure mit ihrem Kaliumsalz verwendet werden, wie sie bei der Darstellung zunächst erhalten wird.

Stehen bei -5° wird auf Eis gegossen und das ausfallende Öl mit Äther ausgezogen. Der mit Kaliumbicarbonat entsäuerte und mit Natriumsulfat getrocknete Äther hinterlässt ein bald krystallinisch erstarrendes Öl; Ausbeute 1,3 g oder 78%. Durch wiederholtes Umlösen aus wenig Essigester erhält man Nadeln vom Smp. 68° .

4,726 mg Subst. gaben 10,530 mg CO_2 und 2,081 mg H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$ Ber. C 60,43 H 5,07%

Gef. „ 60,77 „ 4,93%

Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Essigester. Löslich in Soda oder Natronlauge unter Enolisierung, durch Säure wieder fällbar. Eisen(III)chlorid färbt die alkoholische Lösung violett.

Einwirkung von Ketonreagentien auf Isophtaloyl-di-essigsäure und m-Phenylen-di-propioisäure bzw. ihre Ester.

1. Phenylhydrazin.

Mit freier Isophtaloyl-di-essigsäure. 0,8 g dieser Säure wurden in 12 cm³ Alkohol gelöst und nach Kühlung auf 0° mit 0,6 g Phenylhydrazin in wenig gekühltem Alkohol versetzt. Nach 12-stündigem Stehen bei 0° lassen sich 0,2 g Di-phenylhydrazon der m-Acetyl-benzoyl-essigsäure (XII) rasch absaugen. Gelbliche Krystalle aus Toluol; Smp. 210° . Mässig löslich in Alkohol, löslich in verdünnter Sodalösung und in konz. Salzsäure.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4$ Ber. N 14,51 Gef. N 14,73%

Wenn sich das Filtrat auf Zimmertemperatur erwärmt, scheiden sich unter Kohlendioxydentwicklung 0,3 g Di-phenylhydrazon des m-Di-acetyl-benzols (XIV) als gelber Niederschlag aus, der nach Umlösen aus Alkohol bei 115° schmilzt und mit dem direkt aus m-Di-acetyl-benzol dargestellten Produkt identisch ist.

Führt man die Reaktion von vornherein bei Zimmertemperatur aus, so krystallisieren sofort 10% Phenylhydrazon des 3-(m-Acetyl-phenyl)-1-phenyl-pyrazolons (XIII). Weisse Blättchen aus Alkohol; Smp. $230-232^{\circ}$ (Zersetzung). Unlöslich in verdünnter Soda, dagegen in warmer verdünnter Natronlauge sowie kalter konz. Salzsäure löslich.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{ON}_4$ Ber. N 15,22 Gef. 15,04%

Das Filtrat entwickelt bald Kohlendioxyd und scheidet 60% des Di-acetyl-benzol-derivates (XIV) vom Smp. 115° aus.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4$ Ber. N 16,37 Gef. N 16,02%

Mit Isophtaloyl-di-essigester. 0,1 g Dimethyl-ester und die gleiche Menge Phenylhydrazin wurden in Alkohol einige Minuten gekocht. Das ausfallende m-Phenylen-3,3'-di-(phenyl-pyrazolon) (XVI) vom Smp. 263° wurde durch Umfällen aus Natronlauge und Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und mit dem unten beschriebenen Produkt identifiziert.

Mit m-Phenylen-di-propionsäure. Die alkoholische Lösung gibt mit Phenylhydrazin unter Selbsterwärmung das Di-phenylhydrazinsalz. Aus Alkohol Smp. 166°.

$C_{24}H_{22}O_4N_4$ Ber. C 66,98 H 5,12 N 13,02%
Gef. „ 67,35 „ 5,55 „ 13,35%

Mit m-Phenylen-di-propionsäure-ester. Der Methylester gibt mit der gleichen Menge Phenylhydrazin beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Alkohol-abspaltung m-Phenylen-3,3'-di-(phenyl-pyrazolon) (XVI). Reinigung siehe oben, Smp. 263° (ohne Zersetzung). Schwerlöslich in Alkohol, unlöslich in Benzol; aus Natronlauge unverändert fällbar.

$C_{24}H_{18}O_2N_4$ Ber. C 73,10 H 4,60%
Gef. „ 72,99 „ 4,73%

2. Semicarbazid.

0,5 g Isophtaloyl-di-essigsäure in 7 cm³ Alkohol werden mit einer Semicarbazidlösung (aus 0,4 g Chlorhydrat) 12 Stunden bei 0° stehen gelassen. Man erhält 0,65 g eines weissen Pulvers, das durch Verreiben mit Sodalösung in zwei Komponenten zerlegt wird.

Aus der Sodalösung lassen sich mit Säure 0,2 g Di-semicarbazon der Isophtaloyl-di-essigsäure (XVII) fällen, Smp. 232°, Analyse. Geht beim Erwärmen mit Lösungsmitteln unter Kohlendioxydverlust in das Di-semicarbazon des m-Di-acetyl-benzols (XVIII) über; Smp. 240°. Die Analyse bestätigte die Formel.

Der in Soda unlösliche Anteil erweist sich als identisch mit letzterem Körper. Dieses Di-semicarbazon des Di-acetyl-benzols entsteht als einziges Produkt, wenn man den ganzen Versuch bei Zimmertemperatur vornimmt.

3. Hydroxylamin.

0,5 g Isophtaloyl-di-essigsäure werden in 5 cm³ Alkohol gelöst und bei 0° mit 0,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 5 cm³ Alkohol versetzt. Nach einstündigem Stehen bei 0° wird mit 10 Tropfen 10-proz. Salzsäure versetzt und teilweise eingedunstet, wobei 0,15 g m-Phenylen-3,3'-di-isoxazolon (XIX) krystallisieren. Sie werden durch Waschen mit warmem Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei raschem Erhitzen bei 190°, langsam erhitzt tritt erst bei etwa 230° Verkohlung ein. Leicht löslich in Soda, durch Salzsäure fällbar; gibt mit Eisen(III)chlorid in Alkohol eine dunkle schmutzige Färbung. Beides ist charakteristisch für Isoxazolone.

$C_{12}H_8O_4N_2$ Ber. C 59,01 H 3,28 N 11,48%
Gef. „ 58,75 „ 3,63 „ 11,13%

Aus der Mutterlauge erhält man bei vollständigem Eindunsten 0,2 g Di-oxim des m-Di-acetyl-benzols (XX), das sich vom vorgenannten Körper durch Unlöslichkeit in Soda unterscheidet, aber in Natronlauge löslich ist. Nach Umlösen aus Alkohol zeigt

es den Smp. 204° und wurde mit dem aus Di-acetyl-benzol direkt erhaltenen Di-oxim identifiziert. — Führt man den ganzen Versuch bei Zimmertemperatur aus, so verschiebt sich die Ausbeute noch mehr zugunsten des letzteren Körpers.

m-Di-acetyl-benzol (XI).

Da die Decarboxylierung der Isophtaloyl-di-essigsäure in Gegenwart von Säure besonders glatt verläuft, erwärmt man 1 g dieser Säure mit 40 cm³ 10-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, bis die Gasentwicklung beendet ist. Beim Kühlen auf — 10° krystallisiert das *m*-Di-acetyl-benzol in weissen dünnen Nadeln; Ausbeute 0,45 bis 0,5 g oder 70—77 % der Theorie. Das Di-acetyl-benzol ist spielend löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester. Zum Umkrystallisieren eignen sich Äther und Alkohol. Mässig löslich in Petroläther; gut löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert zeigt es den konstanten Smp. 32°. Es ist unzersetzt destillierbar.

4,755 mg Subst. gaben 12,917 mg CO₂ und 2,753 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₀ O ₂	Ber. C 74,07	H 6,17%
Gef. „	74,00	„ 6,48%

Das Di-phenylhydrazon (XIV) entsteht beim Erwärmen mit alkoholischem Phenylhydrazin. Gelbe Nadelchen vom Smp. 115° aus Alkohol, leicht zersetzlich.

C ₂₂ H ₂₂ N ₄	Ber. N 16,37	Gef. N 16,05%
--	--------------	---------------

Das Di-semicarbazon (XVIII) ist ein weisses Pulver vom Smp. 238—240°, löslich in konz. Salzsäure.

C ₁₂ H ₁₆ O ₂ N ₈	Ber. C 52,17	H 5,80	N 30,43%
Gef. „	51,94	„ 5,99	„ 30,79%

Die schwer verbrennliche Substanz gibt nur in Gegenwart von Kaliumchlorat richtige Stickstoffwerte.

Das Di-oxim (XX) wird mit alkoholischem Hydroxylamin-chlorhydrat bereitet und bildet weisse Nadelchen vom Smp. 204° aus Alkohol.

C ₁₀ H ₁₂ O ₂ N ₂	Ber. C 62,50	H 6,25	N 14,58%
Gef. „	62,78	„ 6,34	„ 14,32%

m-Acetyl-zimtsäure (IX).

Wenn man die Reaktionsfolge Phenylen-di-propiolsäure, Isophtaloyl-di-essigsäure, *m*-Di-acetyl-benzol mit nicht umkrystallisiertem Ausgangsmaterial vornimmt, so erhält man neben dem letztgenannten Produkt eine kleine Menge *m*-Acetyl-zimtsäure, die aus der durch eine geringe Nebenreaktion gebildeten Phenylen-1-propiolsäure-3-acrylsäure (VIII) entstanden sein muss. Diese Acetyl-zimtsäure krystallisiert vor dem Di-acetyl-benzol und lässt sich durch Umfällen aus Soda und Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen. Weisse Nadelchen vom Smp. 128°.

C ₁₁ H ₁₀ O ₃	Ber. C 69,47	H 5,26%
Gef. „	69,18	„ 5,18%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.