

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XIII. Abhandlung:

Über Estersäuren 4-substituierter Phtalsäuren

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und **Erich Bondi**.

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

(Mit 2 Textfiguren.)

Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1905.

Einleitung.¹

Bei der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure² und der 4-Oxyphtalsäure³ nach verschiedenen Methoden wurde nur je eine Methylestersäure erhalten. Selbstverständlich konnten daneben auch die isomeren Estersäuren entstanden sein, nur nicht reichlich genug, um bei den angewendeten Mengen und Arbeitsmethoden ihre Isolierung zu ermöglichen. Aber auch wenn man sich dies vor Augen hält, bleibt das Verhalten der genannten Säuren auffällig, da es bei unsymmetrischen Dicarbonsäuren gewöhnlich möglich ist, durch Wahl geeigneter Veresterungsmethoden die eine oder die andere isomere Estersäure als Hauptprodukt zu erhalten. Weitere Versuche über diesen Gegenstand waren daher von Interesse.

¹ Von Rud. Wegscheider.

² Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 801 [1900].

³ Wegscheider und Piesen, Monatshefte für Chemie, 23, 393 [1902].

Insbesondere war die Untersuchung der Äthylestersäuren der 4-Nitrophtalsäure wünschenswert. Denn Miller¹ sowie Bogert und Boroschek² nehmen an, daß die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Äthylalkohol auf 4-Nitrophtalsäure einerseits, von Äthylalkohol auf 4-Nitrophtalsäureanhydrid andererseits verschiedene Äthylestersäuren geben. Rein haben sie allerdings die zweite Estersäure nicht erhalten. Hiernach würde die Veresterung in der Methyl- und Äthylreihe wesentlich verschieden verlaufen. Bogert und Boroschek haben in der Tat nicht versäumt, darauf hinzuweisen, daß ihre Ergebnisse von den von mir und Lipschitz erhaltenen ziemlich verschieden (rather at variance) sind.

Es war aber auch wünschenswert, weitere Versuche über die Konstitution der Estersäuren zu machen, insbesondere auch darum, weil die Konstitution der bekannten 4-Oxyptalmethylestersäure nur aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit erschlossen wurde.³ Solche Schlüsse sind nicht völlig beweisend, so lange nicht nachgewiesen ist, daß auch die isomere Estersäure eine normale Leitfähigkeit zeigt. Es sollte daher die isomere 4-Oxyptalmethylestersäure dargestellt werden. Diese hatte auch darum Interesse, weil Kahn,⁴ wenn auch mit allem Vorbehalt, die Vermutung ausgesprochen hatte, daß aus der 4-Nitro- und der 4-Oxyptalsäure darum immer dieselbe Estersäure entstehe, weil infolge von Alkylwanderung die Reaktion immer bis zur beständigeren Estersäure fortschreite. Bei der 4-Nitrophtalsäure hat sich diese Vermutung nicht bewährt, denn die isomere 4-Nitrophtalmethylestersäure konnte dargestellt werden⁵ und erwies sich als ein recht beständiger Stoff. Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen des Herrn Bondi zeigen, daß die Kahn'sche Vermutung auch bei der 4-Oxyptalsäure nicht zutrifft.

¹ Liebig's Annalen, 208, 234 [1881].

² J. of the american chem. soc., 23, 754 [1901].

³ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 357 [1902].

⁴ Berichte der Deutschen chem. Ges., 35, 3883 [1902].

⁵ Wegscheider und v. Kušý, Monatshefte für Chemie, 24, 805, 825 [1903].

Die übrigen Hauptergebnisse der von Herrn Bondi ausgeführten Versuche sind im folgenden nebst den daraus folgenden Schlüssen zusammengestellt.

α. 4-Nitrophtalsäure.

Die Annahme von Miller sowie Bogert und Boroschek, daß die Hauptprodukte der Veresterung der Säure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff und der Einwirkung von Äthylalkohol auf das Anhydrid verschiedene Estersäuren seien, hat sich als unzutreffend herausgestellt. Das Hauptprodukt ist bei beiden Reaktionen die bereits von Miller dargestellte, bei 127 bis 128° schmelzende Estersäure. Nur konnte bei der Veresterung des Anhydrids die Bildung der zweiten Estersäure (Schmelzpunkt 137°) in kleiner Menge nachgewiesen, bei der Veresterung der Säure mit Chlorwasserstoff dagegen höchstens wahrscheinlich gemacht werden. Die Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid verläuft nur insofern von der des Äthylalkohols etwas verschieden, als in der Methylreihe sicher keine erheblichen Mengen der zweiten Estersäure gebildet werden.

Die zweite Äthylestersäure von Bogert und Boroschek, deren Schmelzpunkt zu 141 bis 150° angegeben wird, war keine einheitliche Substanz.

Die Konstitution der bei der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure entstehenden Methylestersäure (Schmelzpunkt 129°), die aus der Leitfähigkeit nicht erschlossen werden konnte,¹ ist bereits durch die Darstellung der isomeren Methylestersäure (Schmelzpunkt 140 bis 142°) aus 5-Nitro-2-Aldehydbenzoesäure durch v. Kuśy gegeben; die bei 129° schmelzende Estersäure ist die 4-Nitrophtal-1-Methylestersäure, die bei 140° bis 142° schmelzende die 2-Methylestersäure. Der gleiche Weg wurde zur Konstitutionsermittlung der Äthylestersäuren eingeschlagen.

Die 5-Nitro-2-Aldehydbenzoesäure gibt einen Äthyl- ϕ -Ester vom Schmelzpunkt 95° und einen wahren Äthylester vom Schmelzpunkt 71 bis 72°. Der letztere ließ sich zur neuen,

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 359 [1902].

bei 137° schmelzenden 4-Nitrophthal-2-Äthylestersäure oxydieren. Demgemäß ist die bei 127 bis 128° schmelzende, bei der Veresterung der 4-Nitrophthalsäure entstehende Äthylestersäure geradeso wie die analoge Methylestersäure als 1-Methylestersäure aufzufassen.

Somit verläuft die Veresterung der 4-Nitrophthalsäure in der Methyl- und Äthylreihe (abgesehen von kleinen Unterschieden in den Mengenverhältnissen der gebildeten Estersäuren) gleichartig.

Leitfähigkeitsmessungen an den beiden Äthylestersäuren wird Herr mag. pharm. Paul Lux demnächst mitteilen. Die aus den Messungen folgenden Affinitätskonstanten sind nachstehend mit den berechneten¹ zusammengestellt:

	Gef.	Ber.
4-Nitrophthal-2-Äthylestersäure (Schmelzp. 137°):	0·52	0·36
4-Nitrophthal-1-Äthylestersäure (Schmelzp. 127°):	0·305	0·317

Die Reihenfolge der Affinitätskonstanten ist die nach der Konstitution zu erwartende. Die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem berechneten Wert ist nur bei der 1-Äthylestersäure sehr gut; bei der 2-Säure ist der berechnete Wert um ein Drittel zu klein. Bemerkenswert ist noch, daß die Affinitätskonstante der 1-Methylestersäure (0·46²) wesentlich größer ist als die der entsprechenden 1-Äthylestersäure (0·305) und demgemäß auch abweichend von letzterer mit dem berechneten Wert (0·38³) nicht besonders gut übereinstimmt.

Nach der von mir vorgeschlagenen Benennungsweise⁴ ist die 2-Äthylestersäure (und daher wahrscheinlich auch die analoge Methylestersäure) als *b*-Estersäure, die 1-Äthylestersäure als *a*-Estersäure zu bezeichnen.

Die von mir gegebenen Regeln lassen bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride sowie von Alkyljodiden

¹ Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 289 [1902].

² Ebenda, 23, 323 [1902].

³ Ebenda, 23, 359 [1902].

⁴ Berichte der Deutschen chem. Ges., 35, 4330 [1902].

auf saure Salze die Bildung der α -Estersäure als Hauptprodukt erwarten. Es läßt sich nunmehr sagen, daß die 4-Nitrophthalsäure sich der Erwartung gemäß verhält, da sie nach den bereits erwähnten Versuchen von Lipschitz sowie den hier mitzuteilenden von Bondi bei diesen Reaktionen die 1-Estersäuren gibt.

Daß die Bildung der gleichen Estersäure als Hauptprodukt bei der Veresterung der 4-Nitrophthalsäure mit Alkoholen und bei der Verseifung des Neutralesters eine Anomalie ist, wurde bereits hervorgehoben.¹ Nachdem nunmehr die Konstitution der Estersäuren ermittelt ist, muß angenommen werden, daß die Veresterung der Säure mit Alkohol jene Reaktion ist, die abnorm verläuft. Denn, wie a. a. O. bereits bemerkt wurde, zeigen die Beobachtungen von H. Goldschmidt, daß in den Nitrobenzoesäuren die Nitrogruppe von der *p*-Stellung aus die Veresterung der Säure mit Alkohol stärker hemmt als von der *m*-Stellung. Demgemäß wäre bei der Einwirkung von Alkoholen auf die 4-Nitrophthalsäure die Bildung der 2-Estersäuren als Hauptprodukt zu erwarten, während in der Tat die 1-Estersäuren erhalten wurden. Da der Einfluß der *m*- und der *p*-ständigen Nitrogruppe sich bei den Nitrobenzoesäuren nur wenig unterscheidet, muß, wie in anderen Fällen,² auch bei der Einwirkung von Alkoholen auf 4-Nitrophthalsäure angenommen werden, daß ein zweiter Konstitutionseinfluß die in den Nitrobenzoesäuren auftretende Wirkung der Nitrogruppe überdeckt. Die Veresterung der 4-Nitrophthalsäure bildet den ersten Fall eines anormalen Reaktionsverlaufes bei der Veresterung mit Alkohol und Chlorwasserstoff.

β. 4-Oxyphtalsäure.

Nach den Versuchen von v. Kuśý ist die bei der Veresterung der 4-Nitrophthalsäure entstehende Methylestersäure die 1-Estersäure. Die Leitfähigkeit der durch Veresterung der

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 21, 810 [1900].

² Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 24, 918 [1903].

4-Oxyphthalsäure erhaltenen Estersäure machte es wahrscheinlich, daß sie die 2-Methylestersäure ist. Es war daher zu erwarten, daß aus der 4-Nitrophthalmethylestersäure vom Schmelzpunkt 129° durch Reduktion und Diazotierung die zweite, bisher unbekannte 4-Oxyphthalmethylestersäure zu erhalten sein werde. Diese Erwartung hat sich in der Tat erfüllt; es wurde die bisher unbekannte 4-Aminophthal-1-Methylestersäure und daraus die 4-Oxyphthal-1-Methylestersäure erhalten, welche sich als von der bisher bekannten verschieden erwies; daher ist die durch Veresterung der 4-Oxyphthalsäure erhaltene Estersäure wirklich die 2-Estersäure.

Hiedurch wird bewiesen, daß der Einfluß der Nitrogruppe und der Hydroxylgruppe auf die Veresterung der 4-substituierten Phthalsäuren wesentlich verschieden ist. Bei allen untersuchten Veresterungsreaktionen begünstigt die Nitrogruppe die Veresterung des zu ihr *p*-ständigen Carboxyls, die Hydroxylgruppe dagegen die des *m*-ständigen. Bei der Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff weicht also die Wirkung der Nitrogruppe in der 4-Nitrophthalsäure von der in den Nitrobenzoesäuren auftretenden ab, wie im vorhergehenden ausgeführt wurde, während der Einfluß der Hydroxylgruppe in der 4-Oxyphthalsäure und in den Oxybenzoesäuren gleichartig ist. Letzteres habe ich bereits bei einer früheren Gelegenheit¹ dargelegt und habe dem dort über die Veresterung der 4-Oxyphthalsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff sowie über die Halbverseifung ihres Neutralesters Gesagten nichts hinzuzufügen.

Ein sehr unerwartetes Ergebnis hat die Bestimmung der Leitfähigkeit der 4-Oxyphthal-1-Methylestersäure ergeben. Die Affinitätskonstante der 2-Estersäure war zu 0.0205 gefunden worden,² ein Wert, der sich dem nach der Formel zu erwartenden³ (0.032) immerhin einigermaßen annähert. Für die 1-Estersäure war 0.096 zu erwarten; Herr Paul Lux hat aber 0.0154 gefunden.⁴ Daher ist auch die Beziehung, die in der Regel

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 395 [1902].

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 324 [1902].

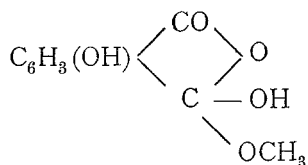
³ Ebenda, 23, 358 [1902].

⁴ Die Beobachtungen werden später mitgeteilt.

zwischen den Affinitätskonstanten der Dicarbonsäuren und ihrer Estersäuren besteht,¹ bei der 4-Oxyphtalsäure auch nicht annähernd erfüllt; das Verhältnis zwischen der Summe der Konstanten der Estersäuren und der Konstante der freien Säure (0.120^2) liegt nicht in der Nähe von Eins, sondern beträgt 0.30.

Es liegt also eine auffällige Abweichung von den Regelmäßigkeiten vor, die sonst bei den Affinitätskonstanten zu beobachten sind. Da die Konstitution der 4-Oxyphtalestersäure insolange als feststehend betrachtet werden muß, als nicht Bedenken gegen die gegenwärtig angenommenen Formeln der *o*-Aldehyddicarbonsäureester auftauchen, darf diese Abweichung vielleicht in folgender Weise gedeutet werden.

Die Affinitätskonstante der Nitroopiansäure macht die Annahme sehr wahrscheinlich, daß sie in wässriger Lösung keine Carbonsäure, sondern ein Oxylakton ist.³ Auf Grund dieses Umstandes ist es wohl zulässig, auch bei *o*-Dicarbonsäuren und ihren Estersäuren das Auftreten einer tautomeren Form in Betracht zu ziehen, wenn ihre Affinitätskonstanten erheblich zu klein sind. Demgemäß wäre anzunehmen, daß die 4-Oxyphtal-1-Methylestersäure in wässriger Lösung zu einem nicht unerheblichen Teil als



vorhanden ist. Bei der 2-Methylestersäure wäre das in viel geringerem Maße der Fall; bei der freien 4-Oxyphtalsäure, deren Affinitätskonstante mit der berechneten gut stimmt,⁴ wäre das Auftreten der tautomeren Dioxylaktonform nicht in erheb-

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 155 [1895]; 23, 346 [1902].

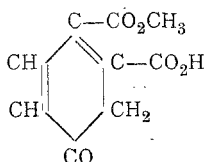
² Ebenda, 23, 324 [1902].

³ Wegscheider, Berichte der Deutschen chem. Ges., 36, 1541 [1903].

⁴ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 310 [1902].

lichem Maß anzunehmen, wenigstens so lange nicht, als man nicht auch für die Phtalsäure die gleiche Annahme macht.¹

Nur nebenbei sei erwähnt, daß für die 4-Oxyphthal-1-Methylestersäure noch eine zweite tautomere Form in Betracht gezogen werden könnte, nämlich



Es wäre das eine Übertragung des von Herzig und Zeisel² an mehrwertigen Phenolen in alkalischer Lösung nachgewiesenen Bindungswechsels auf die Oxysäuren in wässriger Lösung.

Allerdings ist es zweifelhaft, ob diese Formel die niedrige Affinitätskonstante der 1-Estersäure erklären kann. Die Bildung eines hydrierten Benzolringes muß wohl die Konstante herabdrücken,³ aber andererseits dürfte die Carbonylgruppe in γ -Stellung stärker negativierend wirken⁴ als die phenolische Hydroxylgruppe in m -Stellung.⁵ Es ist somit vorläufig die Annahme der Dioxylaktonätherform wahrscheinlicher.

Hält man diese Auffassung für zulässig, so wäre in der 4-Oxyphthal-1-Methylestersäure trotz ihrer kleineren Affinitätskonstante das stärkere Carboxyl unverestert, in der bei der

¹ Durch diese Annahme würde der Faktor für den Einfluß o -ständigen Carboxyls auf die Affinitätskonstanten (Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 303 [1902]) eine Erhöhung erfahren. Dann würde die auffällig hohe (ebendort, p. 313) Affinitätskonstante der m -Hemipinsäure so gedeutet werden können, daß bei dieser Säure die tautomere Dioxylaktonform in viel geringerem Maß auftritt als bei der Phtalsäure.

² Monatshefte für Chemie, 9, 217 [1888] u. s. w.

³ Vergl. Bethmann, Zeitschr. für phys. Chemie, 5, 399 [1890]; Bader, ebendort, 6, 311 [1890]; Smith, ebendort, 25, 208 [1898]; Collan, Liebig's Ann., 271, 237 [1892]; Lumsden, Chem. Zentr., 1905, I, 670.

⁴ Vergl. Lävulinsäure und Valeriansäure bei Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 175, 193 [1889].

⁵ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 247 [1889].

Veresterung der 4-Oxyphtalsäure erhaltenen isomeren Estersäure das stärkere Carboxyl verestert. In diesem Falle könnte die früher gegebene Besprechung der Veresterung der 4-Oxyphtalsäure¹ durchaus aufrecht erhalten werden, soweit nicht etwa die experimentellen Befunde noch einer Ergänzung bedürfen. Denn aus den nunmehr bekannten Eigenschaften der 1-Estersäure ergibt sich, daß sie leicht übersehen, beziehungsweise als unreine 2-Estersäure betrachtet werden konnte.

Die hier besprochene Auffassung läuft auf die Annahme hinaus, daß die Stärke der Carboxyle nach den für den Einfluß substituierender Gruppen geltenden Regelmäßigkeiten zu beurteilen ist und nicht nach den experimentell an den Estersäuren gefundenen, von diesen Regeln abweichenden Werten der Affinitätskonstanten,² die dann als durch tautomere Umwandlungen gestört zu betrachten sind.

Stellt man sich dagegen auf den rein empirischen Standpunkt, daß jenes Carboxyl als das schwächere zu betrachten ist, welches in der Estersäure mit der kleineren Affinitätskonstante unverestert ist, so würde die 4-Oxyphtalsäure bei der Veresterung ihres Anhydrids und bei der Esterbildung aus dem sauren Kalisalz eine Ausnahme von den von mir aufgestellten Regeln bilden, wenn aus den vorliegenden Versuchen überhaupt ein Schluß gezogen werden darf. Ich glaube aber die Annahme einer Tautomerie vorziehen zu müssen; denn sie stellt nicht nur die Übereinstimmung mit den Veresterungsregeln her, sondern macht auch die vom rein empirischen Standpunkt aus anormalen Werte der Affinitätskonstanten begreiflich.

Versuche.³

I. Veresterung der 4-Nitrophtalsäure mit Äthylalkohol.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete 4-Nitrophtalsäure wurde nach Miller⁴ dargestellt.

¹ Wegscheider und Piesen, Monatshefte für Chemie, 23, 393 [1902].

² Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 18, 432 [1897]. Für die Papaverinsäure ist diese Auffassung allerdings entbehrlich geworden (Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 334, 391 [1902]).

³ Von Erich Bondi.

⁴ Liebig's Ann., 208, 225 [1881].

A. Veresterung von 4-Nitrophthalsäureanhydrid mit Äthylalkohol.

5 g Säureanhydrid, das nach Miller's¹ Angaben hergestellt wurde, wurden in 60 *cm*³ absolutem Äthylalkohol in der Kälte gelöst und der Alkohol über Nacht bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen. Der zurückbleibende weiße Kuchen zeigte einen Schmelzpunkt von 97 bis 102° und enthielt, wie eine Kristallwasserbestimmung durch Trocknen im Vakuum und bei 100° zeigte, kein Kristallwasser.

Eine Äthoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·201 g Substanz gaben 0·173 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$
OC_2H_5	16·6	18·82

Der Verdunstungsrückstand wurde in Äther gelöst und durch Zusatz von Petroläther fraktioniert gefällt. Fraktionen von ähnlichem Schmelzpunkte wurden vereinigt und neuerdings aus ätherischer Lösung mit Petroläther fraktioniert gefällt. Hierbei wurden Fraktionen erhalten, die in Benzol unlöslich waren und einen Schmelzpunkt zeigten, der nur wenige Grade unter dem der 4-Nitrophthalsäure lag, zum größten Teil also aus solcher bestanden. Andere schön kristallisierende, in warmem Benzol lösliche Fraktionen zeigten einen scharfen Schmelzpunkt bei 127°, enthielten kein Kristallwasser und ergaben bei der Äthoxylbestimmung ein auf die Äthylestersäure gut stimmendes Resultat:

0·2102 g Substanz gaben 0·2043 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$
OC_2H_5	18·64	18·82

¹ Liebig's Ann., 208, 230 [1881].

Außerdem wurde eine Reihe von Fraktionen erhalten, die einen unscharfen Schmelzpunkt, einige Grade über oder unter 100° , zeigten. Diese niedrig schmelzenden Fraktionen wurden aus Benzol fraktioniert kristallisiert, wobei als höchstschmelzende Fraktionen solche erhalten wurden, die von 128 bis 133° schmolzen. Im Laufe der weiteren fraktionierten Kristallisation wurden zwar noch höher schmelzende Fraktionen erhalten, doch ließen sich diese alle durch Kochen mit Benzol in lösliche, niedrig schmelzende Bestandteile und in unlösliche, jedenfalls durch Verseifung entstandene freie Säure zerlegen.

Um zu sehen, ob ein Gemisch zweier Estersäuren vorläge, das vielleicht durch Umlagerung in eine der beiden überführbar sei, wurde eine Reihe von Verreibungs-schmelzpunkten verschiedener Fraktionen gemacht, vor und nach längerem Trocknen der Substanzen bei 100° . Die Verreibungs-schmelzpunkte blieben jedoch konstant; es deutete daher nichts auf eine Umlagerung, vielmehr mußten die Fraktionen von unscharfem oder niedrigem Schmelzpunkte Gemische von nicht umlagerungsfähigen Körpern sein. Die Aufarbeitung dieser unscharf schmelzenden Fraktionen geschah nach ihrer Vereinigung mit analogen aus dem folgenden, jetzt zu beschreibenden Versuche:

10 g Säureanhydrid wurden nach Angabe von Bogert und Boroschek¹ 8 Stunden am Rückflußkühler mit überschüssigem Äthylalkohol gekocht und dieser hierauf abdestilliert. Das hinterbliebene rötliche Öl erstarrte im Vakuum und zeigte einen Schmelzpunkt von 96 bis 100° . Es wurde in Äther gelöst und zur Trennung vom entstandenen Neutralester mit wässriger Sodalösung so lange geschüttelt, bis diese ihre alkalische Reaktion dauernd behielt. Die ätherische Lösung ergab als Rückstand zirka 1 g Neutralester. Die wässrige Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand schmolz von 105 bis 120° , während das vom Neutralester befreite Produkt von Bogert und Boroschek einen Schmelzpunkt von 140 bis 150° zeigte; letzteres

¹ Journal of the american chem. soc., 23, 754 (1901).

läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß durch eine unvorsichtige Behandlung mit Sodalösung viel freie Säure entstanden sein dürfte. Der Ätherrückstand wurde zunächst mit Benzol gekocht, um die geringe Menge wohl durch Verseifung entstandener freier Säure abzusondern. Der in Benzol lösliche Teil wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol mit Petroläther, aus Äther mit Petroläther und aus Alkohol mit Wasser zu reinigen und in seine Bestandteile zu zerlegen versucht, doch ohne das wünschenswerte Resultat zu erreichen. Es wurde nur wenig bei 127° schmelzende Estersäure erhalten, die meisten Fraktionen zeigten unscharfe Schmelzpunkte.

Nun wurden aus beiden Veresterungsversuchen, die vom Anhydrid ausgingen, alle Fraktionen vereinigt, die von 115° bis 126° schmolzen, im ganzen zirka 4·5 g, und die wässrige konzentrierte Lösung ihrer Ammoniumsalze durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Salzsäure fraktioniert gefällt. Dadurch konnten 2·8 g reine, bei 127° schmelzende Estersäure gewonnen werden. Ferner wurden alle zwischen 100 und 115° schmelzenden Fraktionen aus beiden Versuchen vereinigt und in der gleichen Weise behandelt. Die hiedurch erhaltenen ersten sechs Fraktionen gaben reine, bei 127° schmelzende Estersäure, während die weiteren sieben Fraktionen Schmelzpunkte zwischen 110 und 135° ergaben.

Da ich einstweilen zu der gesuchten zweiten Äthylestersäure auf einem weiter unten zu beschreibenden Wege gelangt war, ihren bei 137° liegenden Schmelzpunkt kannte und auch ihre Eigenschaft, in heißem Wasser sich schwerer zu lösen als die bei 127° schmelzende Estersäure, so wurden alle jene Fraktionen, deren Schmelzpunkte zwischen 115 und 137° lagen, vereinigt und aus Wasser umkristallisiert. Der größte Teil der Substanz schmolz unter Wasser zu einem leichtbeweglichen, schmutziggelben Öle, das sich nur träge löste und von dem abgegossen wurde. Aus der heißen Lösung kristallisierten beim Erkalten schöne, weiße Nadeln aus, die kein Kristallwasser enthielten, bei 137° scharf schmolzen und, mit der gleichen Menge auf anderem Wege dargestellten 4-Nitrophthal-2-Äthylestersäure verrieben, keine Schmelzpunktsdepression ergaben.

Bei der Veresterung des 4-Nitrophthalsäureanhydrids mit Äthylalkohol entstehen also beide möglichen isomeren Estersäuren nebeneinander, in der Hauptsache allerdings die bei 127° schmelzende, während analoge Versuche in der Methylreihe nur zu einer bei 129° schmelzenden Estersäure geführt haben, wie im folgenden mitgeteilt wird.

B. Veresterung der Säure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff.

Diese Reaktion wurde von Miller¹ unter Bedingungen durchgeführt, bei denen ganz überwiegend Neutralester entsteht. Um dies zu vermeiden, wurde zunächst der gleiche Weg eingeschlagen, auf dem Wegscheider und Lipschitz² zur Methylestersäure der 4-Nitrophthalsäure gelangt waren.

5 g Säure wurden in 50 cm³ absolutem Äthylalkohol gelöst und mit 5 cm³ eines bei Zimmertemperatur mit Salzsäuregas gesättigten Äthylalkohols versetzt. Nach 48stündigem Stehen wurde die Lösung in überschüssiges Wasser gegossen und dieses samt der entstandenen öligen Abscheidung ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde zur Trennung von eventuell entstandenem Neutralester mit wässriger Sodalösung behandelt, doch hatte sich keine nennenswerte Menge gebildet. Die wässrige Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Der Ätherrückstand zeigte einen Schmelzpunkt von 144 bis 148° und wurde mit Benzol gekocht, wobei der größte Teil ungelöst blieb und sich als unveresterte Säure erwies.

Der lösliche Teil wurde des öfteren aus Benzol fraktioniert kristallisiert, ohne daß jedoch eine Trennung in scharf schmelzende Fraktionen herbeigeführt werden konnte. Die weitere Aufarbeitung dieses Versuches erfolgte so, daß seine Fraktionen mit analogen des nächsten vereinigt weiter verarbeitet wurden.

Da bei dem eben beschriebenen Versuche die Hauptmenge als unveresterte Säure zurückgewonnen worden war, so wurde bei dem folgenden stärker esterifiziert:

¹ Liebig's Ann., 208, 234 [1881].

² Monatshefte für Chemie, 21, 802 [1900].

5 g Säure wurden in 50 cm^3 absolutem Äthylalkohol gelöst und mit 20 cm^3 eines bei Zimmertemperatur mit Salzsäuregas gesättigten Äthylalkohols versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung in überschüssiges Wasser gegossen und dieses ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde wieder mit Sodalösung behandelt, wobei etwas über 0.5 g Neutralester im Äther verblieb. Die wässrige Lösung wurde wie früher angesäuert, ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand schmolz von 106 bis 133° und wurde wiederholt aus Benzol fraktioniert kristallisiert. Hierbei wurde etwas unveresterte Säure zurückgewonnen, eine kleine Menge scharf bei 127° schmelzender und schön kristallisierender Estersäure erhalten und alle zwischen 100 und 130° schmelzenden Fraktionen mit analogen aus dem vorigen Versuch vereinigt.

Diese vereinigten Fraktionen, im ganzen über 3 g, wurden in ihr Ammonsalz übergeführt und dieses aus seiner konzentrierten wässrigen Lösung durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Salzsäure fraktioniert gefällt. So wurde etwas über 1 g Estersäure vom Schmelzpunkt 127° erhalten.

Alle anderen Fraktionen, deren Schmelzpunkte zwischen 110 und 125° lagen, wurden vereinigt und aus Wasser umzukristallisieren versucht.

Die Substanz schmolz unter Wasser zu einem schmutziggelben Öl, das sich nur sehr langsam löste und von dem abgegossen wurde. Aus der heißen Lösung fiel beim Erkalten die Hauptmenge des Gelösten als gelbes, allmählich zu einer amorphen Masse erstarrendes Öl aus; nur ein ganz geringer Teil kristallisierte in Form schöner, weißer Nadeln, die jedoch einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 105 und 120° zeigten.

Es bleibt somit unentschieden, ob bei direkter Veresterung der 4-Nitrophthalsäure mit Alkohol und Salzsäure sich bloß die bei 127° schmelzende Estersäure bildet oder nebenbei auch in geringer Menge die zweite; denn es kann leicht geschehen sein, daß ich die bei 137° schmelzende Estersäure infolge der langwierigen Aufarbeitung der Versuche und schließlich eingetretenen Mangels an Zeit und Material übersehen habe. Immerhin macht die Schwierigkeit, scharf schmelzende Frak-

tionen zu erhalten, die Bildung kleiner Mengen der zweiten Estersäure wahrscheinlich.

C. Kristallform der 4-Nitrophthal-1-Äthylestersäure.

Die bei 127° schmelzende 4-Nitrophthaläthylestersäure läßt sich leicht in meßbaren Kristallen erhalten. Herr Hofrat V. v. Lang hatte die Güte, sie zu untersuchen und teilt darüber folgendes mit:

»Kristallsystem monoklinisch.

$$a : b : c = 1.7447 : 1 : 1.4277$$

$$ac = 118^\circ 31'.$$

Formen:

$$001, \bar{1}0\bar{1}, \bar{2}0\bar{1}, 110, 021, \bar{1}11$$

	Ger.	Beob.
$\left\{ \begin{array}{l} 001.100 \\ 100.20\bar{1} \\ 20\bar{1}.10\bar{1} \end{array} \right.$	$= 61^\circ 29'$ 37 11 31 38	— 37° 22' 31 27
$\left\{ \begin{array}{l} 100.10\bar{1} \\ 10\bar{1}.00\bar{1} \end{array} \right.$	68 49 49 42	— —
$\left\{ \begin{array}{l} 110.100 \\ 110.\bar{1}10 \end{array} \right.$	56 53 66 14	— *66 14
$\left\{ \begin{array}{l} 001.021 \\ 021.02\bar{1} \end{array} \right.$	68 16 43 28	67 47 —
$\left\{ \begin{array}{l} 10\bar{1}.110 \\ 20\bar{1}.110 \end{array} \right.$	78 37 64 12	*78 37 63 58
$\left\{ \begin{array}{l} 110.021 \\ 021.\bar{1}11 \end{array} \right.$	29 0 27 39	— 28 —
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1}11.\bar{2}01 \\ 110.001 \end{array} \right.$	59 9 74 53	— *74 53
$\left\{ \begin{array}{l} 021.100 \\ \bar{1}11.\bar{1}01 \end{array} \right.$	79 49 52 58	79 44 52 —
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1}11.02\bar{1} \end{array} \right.$	53 29	54 —

Die Kristalle sind durch Vorherrschen der Fläche 010 plattenförmig, wobei sie parallel der Y-Achse durch die Flächen 100, $\bar{1}0\bar{1}$, $\bar{2}01$ begrenzt werden. Senkrecht dazu sind

die aus Benzol erhaltenen Kristalle durch die Fläche 110 geschlossen, während die aus Alkohol gezogenen an Stelle dieser Fläche die Fläche 021 zeigen. An einem der letzteren Kristalle wurde auch einmal die einzelne Fläche $\bar{1}11$ beobachtet, welche aber abgerundet war. Die Kristalle sind nach 100 vollkommen spaltbar, auf der Spaltungsfläche ist eine optische Achse sichtbar, so daß die Ebene der optischen Achsen parallel der Symmetrieebene ist. Auch auf Fläche 001 sieht man beim Na-Licht

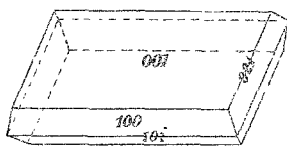


Fig. 1.

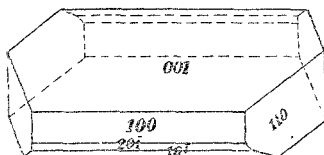


Fig. 2.

symmetrisch gelegene Kurven, es dürfte also diese Fläche nahezu senkrecht zur zweiten Mittellinie sein«.

II. Veresterung des 4-Nitrophthalsäureanhydrides mit Methylalkohol.

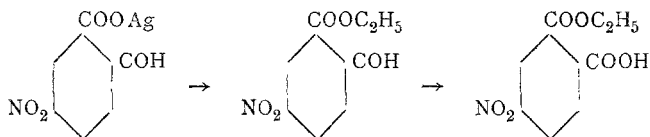
Angeichts der Bildung beider Estersäuren bei der Einwirkung von Äthylalkohol auf das Anhydrid wurde untersucht, ob bei Veresterung des 4-Nitrophthalsäureanhydrides mit Methylalkohol unter allen Umständen nur die bei 129° schmelzende Estersäure erhältlich sei. Da Lipschitz¹ das Anhydrid 2 Stunden mit Alkohol gekocht hatte, wurden 5 g Säureanhydrid in der Kälte in 60 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und der Alkohol bei Zimmertemperatur über Nacht verdunsten gelassen. Der Rückstand schmolz von 126 bis 129° und zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser den scharfen Schmelzpunkt von 129° . Eine Kristallwasserbestimmung im Vakuum ergab den Betrag für ein Molekül Kristallwasser und eine Methoxylbestimmung ergab 13·65% OCH₃, während für C₉H₇O₆N 13·78% OCH₃ berechnet sind. Ein Verreibungsschmelzpunkt mit der von Lipschitz erhaltenen, bei 129°

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 805 [1900].

schmelzenden Estersäure ergab keine Depression. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes zeigt, daß die zweite von v. Kuśy dargestellte Estersäure nicht in erheblicher Menge entstanden sein kann. Die Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol auf das Anhydrid verläuft also insofern etwas verschieden, als das Mengenverhältnis der beiden Estersäuren merklich verschieden ist.

III. Äthylester der 5-Nitro-2-Aldehydbenzoesäure und Konstitution der 4-Nitrophthaläthylestersäuren.

Die 5-Nitro-2-Aldehydbenzoesäure liefert ebenso wie in der Methylreihe¹ mit Äthylalkohol einen ϕ -Ester, ihr Silbersalz mit Jodäthyl einen wahren Ester, der zu 4-Nitrophthal-2-Äthylestersäure oxydiert werden konnte entsprechend der Formeln:



Als Ausgangsmaterial diente Phtalaldehydsäure.

A. Darstellung der Phtalaldehydsäure.

Die Phtalaldehydsäure wurde nach C. Graebe und F. Trümpy² aus Natriumphtalonat mit Natriumbisulfitlösung dargestellt. An der zitierten Stelle wird nach dem Eintragen des Natriumphtalonats in die erwärmte Bisulfitlösung folgendes vorgeschrieben:

»Man dampft zur Trockene, macht sauer, zieht mit Äther aus und erhält direkt eine Phtalaldehydsäure vom Schmelzpunkt ungefähr 96°; Ausbeute 63 bis 65% der theoretischen«.

¹ Wegscheider und v. Kuśy, Monatshefte für Chemie, 24, 823, 824 [1903].

² Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 31, 375 [1898].

Zum Ansäuern der zur Trockene eingedampften Bisulfitverbindung wurde zunächst nur ein wenig mehr als die berechnete Menge Salzsäure zugesetzt und erwärmt, wobei die Hauptmenge des Trockenrückstandes ungelöst blieb. Sowohl Lösung wie Ungelöstes wurden hierauf ausgeäthert. In den Äther ging jedoch nur wenig Substanz, die außerdem noch stark schwefelhaltig war, wie eine Reaktion mit Nitroprussidnatriumlösung nach dem Erhitzen mit Natrium ergab. Die Bisulfitverbindung läßt sich nur durch andauerndes Einwirken eines großen Überschusses von Salzsäure zerstören und auf Grund mehrerer Vorversuche wurde nun folgendermaßen verfahren: Die Bisulfitverbindung wurde mehrere Tage lang mit einem großen Überschuß verdünnter Salzsäure am Wasserbad erhitzt und zwar so lange, bis die Lösung auf weiteren Zusatz von Salzsäure nicht mehr merklich nach Schwefeldioxyd roch. Die so erhaltene Lösung zeigte bläuliche Fluoreszenz und wurde stark eingeeengt. Beim Erkalten kristallisierte ein aschehaltiger Körper aus, der erschöpfend mit Äther extrahiert wurde. Der Rückstand der ätherischen Lösung war reine Phtalaldehydsäure vom Schmelzpunkt 97° . Der in Äther unlösliche, noch schwefelhaltige Teil wurde mit verdünnter Salzsäure abermals einen Tag gekocht. Die erhaltene Lösung gab nach dem Einengen eine Kristallisation, die aus reiner Phtalaldehydsäure (Schmelzpunkt 97°) bestand. Die vereinigten Filtrate gaben an Äther unreine Phtalaldehydsäure vom Schmelzpunkt 80° bis 114° ab, die durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht werden konnte. Aus der salzsauren Lösung konnten durch neuerliche Behandlung des noch schwefelhaltigen Abdampfückstandes mit Salzsäure und Einengen weitere Mengen unreiner Phtalaldehydsäure gewonnen werden, teils durch Auskristallisieren (neben Kochsalz), teils durch Ausäthern, die dann durch Umkristallisieren aus Wasser auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht werden konnten.

Im ganzen erhielt ich aus 98 g Phtalonsäure 56 g Phtalaldehydsäure, was einer Ausbeute von 73% der theoretischen gleichkommt. Ob man nicht zweckmäßiger mit starker Salzsäure arbeiten müßte, habe ich nicht untersucht.

B. Veresterung der 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure.

Die zu den folgenden Versuchen nötige 5-Nitro-2-Aldehydobenzoesäure wurde nach den Angaben von Wegscheider und v. Kuśý dargestellt.¹

1. Behandlung der Säure mit Äthylalkohol.

5 g Nitrophtalaldehydsäure wurden mit 50 g Äthylalkohol 2 Stunden am Wasserbade gekocht und der Alkohol hierauf im Vakuum abdestilliert. Der bereits schön kristallisierende Rückstand schmolz zwischen 80 und 90°. Er wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung so lange mit verdünnter wässriger Ammoniaklösung geschüttelt, bis diese ihre alkalische Reaktion dauernd behielt. Die ätherische Lösung enthielt 2·9 g unveränderte Nitrophtalaldehydsäure. Die wässrige Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand betrug 2·1 g und schmolz von 90 bis 93°. Durch zweimaliges Füllen aus seiner konzentrierten benzolischen Lösung mit Petroläther wurde der Oxy-laktonäther in Form sehr schön ausgebildeter, fast farbloser, zu Büscheln angereicherter, nadelförmiger Kristalle erhalten, die den konstanten Schmelzpunkt von 95° zeigten. Eine Äthoxylbestimmung ergab folgendes gut stimmendes Resultat:

0·2131 g Substanz gaben 0·221 g Jodsilber.

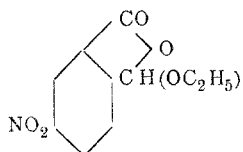
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9O_5N$
OC_2H_5	19·91	20·18

Entsprechend der analogen Verbindung in der Methylreihe² kommt dieser Substanz die Konstitutionsformel eines Äthoxy-laktons

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 809 [1903].

² Monatshefte für Chemie, 24, 824 [1903].



zu.

2. Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz.

22 g Säure wurden in feinzerriebenem Zustande mit wenig Wasser übergossen und durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak unter beständigem Rühren gelöst. Das Ende der Reaktion wurde durch Zusammenbringen eines Tropfens der Lösung mit Phenolphthaleïn bestimmt. Die nahezu neutrale Lösung wurde mit einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat im Überschusse versetzt, wodurch das Silbersalz als weißer Niederschlag gefällt wurde, der jedoch bald eine hellgelbbraune Färbung annahm. Die 34 g getrockneten und fein zerriebenen Silbersalzes wurden in drei Portionen mit je 40 g Jodäthyl vorsichtig übergossen; um die sonst eintretende starke Erwärmung zu vermeiden, wurde die Reaktionsmasse gut gekühlt, so daß die Temperatur nicht über 22° C. stieg. Nach 16stündigem Stehen wurden die drei Portionen vereinigt und das Jodäthyl am Wasserbad abdestilliert.

Der Rückstand wurde so lange mit kochendem Benzol extrahiert, bis nichts mehr in Lösung ging, und die rotgelbe Benzollösung mit niedrig siedendem Petroläther versetzt. Es fiel ein rotgelber, amorpher Niederschlag aus, der sich nach wenigen Sekunden zu einer harten, harzigen Masse zusammenballte. Diese wurde abfiltriert und in Äther gelöst, worin sie nicht leicht und sehr langsam löslich ist. Aus der ätherischen Lösung fiel auf Zusatz von Petroläther ein hellgelbes, sehr feines Pulver aus, im ganzen gegen 4 g, das in Wasser unlöslich, in Äthylalkohol und in Äther in der Hitze leichter, in der Kälte schwerer löslich war; aus den erwähnten heißen Lösungen fiel es beim Erkalten wieder als amorphes Pulver aus. Das gleiche Verhalten zeigte es auch gegen Benzol. Beim Erhitzen wurde die Substanz bei 145° weich, war bei 160° ein zähes, rotes Öl und zeigte zwischen 165 und 170° eine starke Gasentwicklung. Beim Reiben wurde sie stark elektrisch.

Es wurden zwei Analysen gemacht, die folgendes Resultat ergaben:

- I. 0·2328 g Substanz gaben 0·4534 g CO₂ und 0·077 g H₂O.
 II. 0·2027 g Substanz gaben 0·3922 g CO₂ und 0·0664 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_8O_9N_2$
C	53·11	52·7	51·59
H	3·67	3·63	2·17

Die beiden Verbrennungen stimmen also untereinander nicht schlecht, jedoch nicht mit der vermuteten Formel eines Nitrophthalaldehydsäureanhydrides. Ob bei der Bildung dieses Körpers eine Reduktion oder eine Abspaltung von CO₂ eine Rolle spielt, lasse ich dahingestellt.

Die Substanz wurde zweimal zu verseifen gesucht. Zuerst wurden 0·2 g in Wasser suspendiert und so lange Alkohol tropfenweise zugesetzt, bis der suspendierte Niederschlag benetzt wurde. Dann wurden 2 bis 3 Tropfen Kalilauge zugesetzt und erwärmt. Die Lösung färbte sich rot, zeigte aber noch nach sechsständigem Erhitzen die alkalische Reaktion. Es war auch fast gar nichts in Lösung gegangen. — Hierauf wurde 1 g mit verdünnter Kalilauge im Überschusse versetzt und gekocht, wobei ein Teil zu einer roten, klebrigen Masse verharzte, von der abgegossen wurde. Die erkaltete dunkelrote Lösung wurde angesäuert, wobei ein braungelber Niederschlag ausfiel, der bei 85° teilweise verkohlte und dann bis 200° unverändert blieb. Er löste sich leicht in Äther und Alkohol, viel schwerer in Benzol und heißem Wasser. Es wurde kein Mittel gefunden, ihn zu reinigen und von seiner Untersuchung aus Mangel an Zeit abgesehen. Die angesäuerte Lösung wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand, eine rotbraune, ölige Masse, nicht weiter untersucht.

Von der Benzollösung, aus der der besprochene Körper ausgefällt und abfiltriert worden war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 40° abdestilliert, wobei als Rückstand feine, gelbe, zu Drusen angereicherte Nadeln verblieben, die von 65°

bis 68° schmolzen, im ganzen 15 g. Sie lösten sich sehr leicht in Benzol, Alkohol und Äther. Durch wiederholtes Fällen ihrer konzentrierten benzolischen Lösung mit Petroläther wurde die Substanz in sehr schön ausgebildeten, feinen, farblosen Nadeln erhalten, die einen konstanten Schmelzpunkt von 71 bis 72° zeigten. 0.1 g wurde mit der berechneten Menge Kalilauge vorsichtig verseift und ergab als Verseifungsprodukt reine 5-Nitro-2-Aldehydbenzoesäure.

Eine Äthoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2327 g Substanz gaben 0.2431 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9O_5N$
OC_2H_5	20.04	20.18

Aus dem mit Benzol extrahierten Jodsilber konnten durch Äthylalkohol sowie durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und Äther nur geringe Mengen verunreinigter Substanzen gewonnen werden. Die Ausbeute bei diesem Versuche betrug aus 22 g Nitrophthalaldehydsäure 14 g wahren Äthylesters.

C. Oxydation des wahren Äthylesters zu 4-Nitrophthal-2-Äthylestersäure.

v. Kuśy hatte beim analogen Versuch den wahren Methylester der 5-Nitro-2-Aldehydbenzoesäure als feinverteilte Emulsion in siedendem Wasser mit einer heißen, fünfprozentigen Kaliumpermanganatlösung oxydiert, doch wegen der dabei stattfindenden Verseifung nur eine sehr geringe Ausbeute an 4-Nitrophthal-2-Methylestersäure erhalten.¹ Um die Verseifung zu vermeiden, wurde daher die Oxydation des Äthylesters nicht in wässriger Lösung durchgeführt, sondern nach dem von Sachs² empfohlenen Verfahren in Acetonlösung. Das verwendete Aceton wurde zweimal über Kaliumpermanganat destilliert und über Kaliumcarbonat getrocknet.³ In 100 g dieses

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 825 [1903].

² Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 34, 497 [1901].

³ A. a. O., p. 501.

Acetons wurden 5 g Äthylester gelöst und zu der am Rückflußkühler kochenden Flüssigkeit eine Lösung von 2·5 g Kaliumpermanganat in 150 g Aceton tropfenweise zugesetzt. Die Oxydation dauerte $\frac{5}{4}$ Stunden und die Reaktionsmasse war auch nach Zusatz der ganzen Permanganatlösung nicht rot gefärbt, während sich reichlich Braunstein ausgeschieden hatte. Es wurde noch eine Viertelstunde erhitzt, dann erkalten gelassen und abfiltriert. Das Filtrat war eine dunkelbraune, trübe Lösung. Der abfiltrierte Braunsteinschlamm wurde mit Aceton gewaschen, hierauf mit kaltem Wasser gut verrieben, dann abfiltriert, das Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand bestand aus 1·5 g einer fast weißen, kristallisierten Masse, die bei 134° weich wurde und von 135 bis 137° schmolz. Durch Fällern der Substanz aus ihrer konzentrierten benzolischen Lösung mit Petroläther wurde sie in Form feiner, farbloser Nadeln erhalten, die den konstanten Schmelzpunkt von 137° hatten. Eine Äthoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·2135 g Substanz gaben 0·209 g Jodsilber.

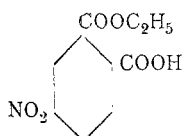
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$
OC_2H_5	18·78	18·82

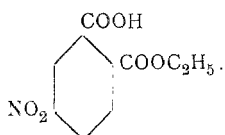
0·16 g der Estersäure wurden mit Kalilauge verseift und ergaben als Verseifungsprodukt reine 4-Nitrophthalsäure, wie Schmelzpunkt und Verreibungsschmelzpunkt zeigten. Es war also estersaures Salz im Manganschlamm enthalten. Obige Acetonlösung wurde nun auf $\frac{1}{5}$ ihres Volumens abdestilliert, wobei sich weiterer Braunsteinschlamm abschied, mit Wasser im Überschuß und einigen Tropfen Kalilauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion versetzt, dann vom Braunsteinschlamm abfiltriert. Das Filtrat wurde zunächst direkt im alkalischen Zustand ausgeäthert, doch ging nichts Nennenswerthes in den Äther. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand war ein gelbes Öl, das mit Benzol gekocht wurde. Der größte Teil ging in Lösung, während zirka 0·5 g als gelblicher, fester Körper ungelöst blieb, der sich aber in

Wasser leicht löste und bei 161° schmolz, also als durch Verseifung entstandene 4-Nitrophthalsäure anzusehen ist. Die benzolische Lösung wurde eingeeengt und im konzentrierten Zustand mit Petroläther gefällt. Der so erhaltene kristallinische Niederschlag schmolz unscharf von 108 bis 130° und betrug 2.5 g. Durch wiederholtes Fällen der benzolischen Lösung mit Petroläther konnten daraus 1.5 g reine, bei 137° schmelzende Estersäure gewonnen werden. Hierauf wurde noch der abfiltrierte Brauneinschlamm mit Äthylalkohol gekocht und vom Unge lösten, das nun, wie eine Verbrennung am Platinblech zeigte, nichts Organisches mehr enthielt, abfiltriert. Der Alkohol wurde abdestilliert und als Rückstand ergab sich eine geringe Menge braungefärbter, halbfester Substanz, die sich aus Benzol mit Hilfe von Petroläther umkristallisieren ließ, unter 100° schmolz und als unoxydierter Äthylester der Nitrophthalaldehydsäure anzusprechen ist.

Aus 5 g Äthylester der 5-Nitro-2-Aldehydobenzoessäure wurden im ganzen zirka 3 g einer bei 137° schmelzenden Estersäure der 4-Nitrophthalsäure erhalten, der somit die Konstitutionsformel



und der Name einer 4-Nitrophthal-2-Äthylestersäure zukommt. Die isomere, bei 127° schmelzende Estersäure ist daher die 4-Nitrophthal-1-Äthylestersäure und hat die Konstitutionsformel



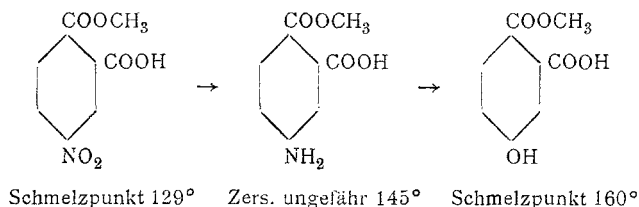
Beide Estersäuren lassen sich aus Wasser ohne merkliche Verseifungsgefahr sehr gut umkristallisieren und liefern wasserfreie Kristalle.

Um auf eine eventuelle Umlagerung der einen Estersäure in die andere zu prüfen, wurden von jeder 0.1 g innig verrieben und der Schmelzpunkt des Gemisches bestimmt; es wurde bei

103° weich und schmolz von 108 bis 115°. Dieser Schmelzpunkt blieb auch derselbe, nachdem das Gemisch durch 48 Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt blieb, so daß keine merkliche Umlagerung stattfindet.

IV. Überführung der 4-Nitrophthal-1-Methylestersäure in eine neue Oxyphthalestersäure.

Um zu der zweiten, noch unbekannten 4-Oxyphthalmethylestersäure zu gelangen, ging ich aus den in der Einleitung erwähnten Gründen von der von Wegscheider und Lipschitz aus 4-Nitrophthalsäure erhaltenen, bei 129° schmelzenden Methylestersäure aus, deren Konstitution durch Wegscheider und v. Kušý ermittelt wurde:



A. Reduktion der 4-Nitrophthal-1-Methylestersäure mit Zinnchlorür.

Um Verseifung und Umlagerung möglichst auszuschließen, wurde versucht, die Estersäure in ätherischer Lösung mit einer wässerigen Zinnchlorürlösung zu reduzieren.

10 g kristallwasserhaltige Estersäure wurden in 50 cm³ Äther gelöst und langsam unter Wasserkühlung, so daß nur geringe Erwärmung eintrat, eine Lösung der für die Reduktion und Bildung des Chlorhydrats nötigen Menge Zinnchlorür (27·8 g SnCl₂·2H₂O) und Salzsäure (10·6 g HCl) in 70 cm³ Wasser zugesetzt. Der Zinnchlorüргеhalt war durch Titration mit Jod geprüft worden. Dann wurde über Nacht stehen gelassen und hierauf die wässerige und die ätherische Schicht getrennt (bei einem zweiten Versuche wurde die wässerige Schicht erschöpfend ausgeäthert, so daß ihre weitere Aufarbeitung entfallen konnte).

Die wässrige Schicht wurde mit Schwefelwasserstoff entzinnt, mit Natriumhydrocarbonat nahezu neutralisiert und im Vakuum abdestilliert. Der Abdampfrückstand wurde mit Methylalkohol ausgekocht, wobei alles Organische in Lösung ging. Die erhaltene Lösung wurde verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, wobei fast alles in Lösung ging, und die Lösung ausgeäthert. Der Ätherrückstand verfärbte sich bei 135° und zersetzte sich über 140° unter Gasentwicklung, war also, wie aus dem folgenden hervorgeht, Aminophtalestersäure. Da die wässrige Lösung noch Chlorhydrat dieses Körpers enthielt, wurde sie nun mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand war ein gelbes Öl.

Die ätherische Schicht gab beim Verdampfen eine gelbe, amorphe, zinnhaltige Masse. Sie wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, was durch vorsichtiges, teilweises Neutralisieren der freiwerdenden Salzsäure beschleunigt werden kann, das Filtrat mit Kalilauge neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Die ätherische Lösung zeigte ebenso wie die früher erhaltenen starke blaue Fluoreszenz und hinterließ einen gelben, nicht deutlich kristallinen Körper, der sich bei der Analyse als 4-Aminophtal-1-Methylestersäure erwies.

I. 0·2112 g Substanz gaben 0·4261 g CO₂ und 0·0872 g H₂O.

II. 0·226 g Substanz gaben bei der Zeisel'schen Methoxylbestimmung 0·2742 g AgJ.

III. 0·2012 g Substanz gaben 0·2201 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für <u>C₉H₉O₄N</u>
	I	II	III	
C	55·03	—	—	55·38
H	4·59	—	—	4·61
OCH ₃	—	16·00	15·1	15·90

Die Analyse III wurde mit dem durch die letzten Ätherungen erhaltenen Produkte gemacht, welches im Fall eingetretener Verseifung an freier Aminophtalsäure reicher sein

mußte als die Produkte der ersten Ausschüttelungen. Das Ergebnis dieser Analyse beweist daher, daß Verseifung überhaupt nur in geringem Maße eingetreten ist.

Die 4-Amino-1-Methylestersäure ist in Äther langsam und schwer löslich, in Chloroform und Benzol unlöslich, in Methyl- und Äthylalkohol sowie in heißem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser nahezu unlöslich.

Die Ausbeute war wenig befriedigend. Da aber die Ester-säure sich gegen Wasser und Salzsäure als recht beständig erwiesen hatte, wurde nunmehr das von A. v. Baeyer¹ bei der Reduktion des 4-Nitrophthalsäurediäthylesters verwendete Verfahren benutzt.

B. Reduktion mit Zink und Salzsäure.

Portionen zu 10 g Nitrophthal-1-Methylestersäure wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und 40 bis 50 cm^3 konzentrierte Salzsäure unter Kühlung zugesetzt. Hierauf wurde Zinkstaub in kleinen Portionen unter fortdauernder Kühlung so lange eingetragen bis deutliche Wasserstoffentwicklung bemerkbar war, eine halbe Stunde stehen gelassen und dann vom Zink abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und mit 20 cm^3 einer Essigsäure, die im Kubikzentimeter 0.132 g Essigsäure enthielt, angesäuert. Dann wurde ausgeäthert. Letztere Operation konnte nicht immer bis zur Erschöpfung fortgesetzt werden, da sich bisweilen eine sehr beständige Emulsion bildete. Der Ätherrückstand enthielt Aminophthalestersäure, die jedoch manchmal noch zinkhaltig war. In diesem Falle wurde sie in Wasser suspendiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag bestand dann aus Zinksulfid und Aminophthalestersäure, die durch Auskochen mit Methylalkohol gewonnen werden konnte.

Die ausgeätherte Lösung enthielt offenbar noch estersaures Salz, welches durch Essigsäure nicht zerlegt worden war. Sie wurde daher entweder gleich mit verdünnter Salzsäure gefällt,

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 10, 1079 [1877].

wobei (allerdings unreinere) Estersäure ausfiel, die durch Methylalkohol von anorganischen Beimengungen getrennt werden konnte, und dann nochmals ausgeäthert; oder es wurde zuerst das Zink mit Schwefelwasserstoff ausgefällt (wobei ebenfalls aus dem Zinksulfid durch Methylalkohol Estersäure gewonnen werden konnte) und dann zuerst direkt, dann nach Zusatz von Salzsäure (wobei ein Niederschlag ausfiel) ausgeäthert. Das Ausäthern der noch nicht mit Salzsäure versetzten Lösung gab ein reineres Produkt.

Zur Reinigung wurde die Estersäure in verdünnten Ammoniak gelöst und mit Essigsäure oder Salzsäure fraktioniert gefällt. Die ersten Fraktionen zersetzten sich bei ungefähr 145° , die letzteren zwischen 110 und 125° .

Die so erhaltene 4-Aminophtal-1-Methylestersäure zeigte dieselben Eigenschaften wie die mit Zinnchlorür erhaltene und gab bei Methoxylbestimmungen folgende Werte:

- I. 0.200 g direkt aus der essigsauren Lösung durch Ausäthern erhaltene und mit Wasser gewaschene Substanz gaben 0.2307 g AgJ.
- II. 0.2035 g durch fraktionierte Fällung gereinigte Substanz gaben 0.2507 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$
OCH_3	15.23	16.28	15.90

C. Diazotierung der 4-Aminophtal-1-Methylestersäure.

Die Diazotierung wurde analog der von A. Baeyer bei der Diazotierung des neutralen Äthylesters der 4-Aminophtalsäure angegebenen Methode¹ mit jenen Abänderungen durchgeführt, die durch das Vorhandensein einer noch freien Carboxylgruppe bedingt waren.

3.5 g Aminophtalestersäure wurden in 110 cm^3 verdünnter Schwefelsäure unter schwacher Erwärmung gelöst und die rotgelbe Lösung 15 Minuten lang mit Tierkohle geschüttelt. Die

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 10, 1079 (1877).

von der Tierkohle abfiltrierte Lösung war nahezu entfärbt und wurde sofort zur Diazotierung verwendet. Diese wurde bei Zimmertemperatur durch langsamen Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung durchgeführt. Die salpetrige Säure reagierte nur langsam, denn sie ließ sich während des ganzen Verlaufes der Diazotierung durch Jodstärkepapier nachweisen.

Dann wurde die Lösung einige Zeit auf 60° und später bis zum Aufhören der reichlichen Stickstoffentwicklung auf 100° erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde erschöpfend ausgeäthert und der gelblich-weiße, kristallinische Ätherrückstand im Vakuum getrocknet; er betrug 0.6 g und ergab bei der Schmelzpunktsbestimmung einen Zersetzungspunkt von 157°, der nach zweimaligem Fällen der Substanz mit Benzol aus ihrer konzentrierten ätherischen Lösung auf 159 bis 160° stieg.

Eine Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.203 g Substanz gaben 0.2347 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_5$
OCH_3	15.25	15.82

Die Substanz, welche als 4-Oxyphthal-1-Methylestersäure anzusprechen ist, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, ist dagegen in Benzol und Petroläther unlöslich. Ihre sehr konzentrierte wässrige Lösung wird durch konzentrierte Eisenchloridlösung rotgefärbt, während bei etwas verdünnterer Lösung nur eine starke Gelbfärbung auftritt.

0.1 g der Oxyphtalestersäure wurde mit Kalilauge 20 Minuten lang erhitzt, dann angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand zeigte einen Zersetzungspunkt bei 180° und gab in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine starke Rotfärbung, wodurch der Nachweis geliefert ist, daß die neue Estersäure sich von der 4-Oxyphthalsäure ableitet. Nach tagelangem Stehen an der Luft veränderte sich das Verhalten der Estersäure beim Erhitzen dahin, daß sie schon bei 150° weich

wurde und sich erst bei 161° zersetzte. Längere Zeit bei 100° getrocknet, erweichte sie schon bei 149° und zersetzte sich erst von 161 bis 162° . Die Ursache dieses Verhaltens konnte aus Mangel an Zeit und Material nicht weiter untersucht werden. — Ein Verreibungsschmelzpunkt mit der von Wegscheider und Piesen erhaltenen, bei 166° schmelzenden Estersäure¹ ergab folgende Beobachtung: Das Gemisch beider Estersäuren wurde bei 130° weich, schmolz von 143 bis 149° und ließ bei 152° eine lebhafte Gasentwicklung erkennen. Hieraus geht die Verschiedenheit der beiden Estersäuren hervor.

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 394 (1902).