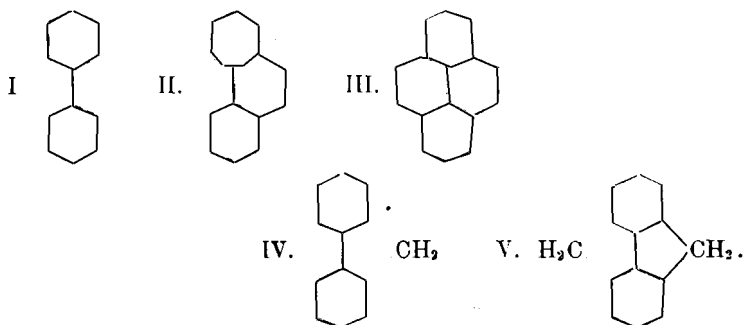


# 70. Richard Meyer und Hans Wesche: Einige Reduktionsprodukte der 5-Nitro-*i*-phthalsäure.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 16. Januar 1917.)

Im Steinkohlenteer finden sich außer Biphenyl I dessen Derivate Phenanthren II, Pyren III und Fluoren IV.



Diese Körper wurden auch als Produkte der pyrogenen Acetylen-Kondensation nachgewiesen. Ein Kohlenwasserstoff V, der sich zum Fluoren verhalten würde wie Pyren zu Phenanthren, ist bisher noch nicht bekannt. Da er möglicherweise im Steinkohlenteer und im Acetyleneer enthalten sein konnte, schien es erwünscht, ihn synthetisch darzustellen, um zunächst seine Eigenschaften kennen zu lernen.

In dieser Absicht haben wir eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, welche zwar ihr Ziel nicht erreichten, aber zu einigen Ergebnissen führten, über welche wir kurz berichten möchten.

P. Adam<sup>1)</sup> beschreibt die Synthese des Fluorens durch Einwirkung von Methylenchlorid auf Biphenyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Wir dachten zu dem gewünschten Kohlenwasserstoff zu gelangen, wenn wir die Adamsche Synthese statt mit Biphenyl, mit Fluoren durchführten.

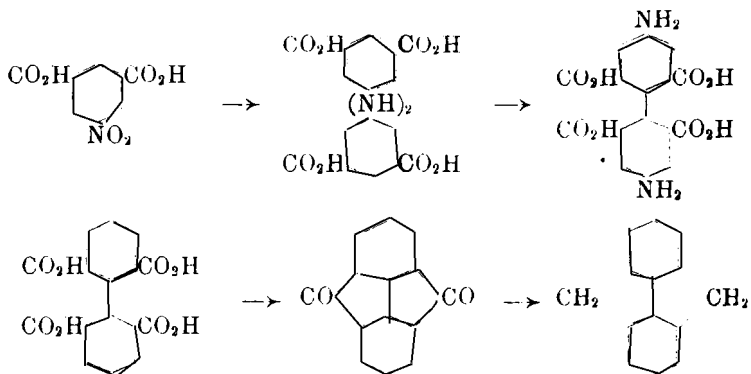
Zu unserer Orientierung haben wir zunächst die Fluoren-Synthese von Adam genau nach seinen Angaben wiederholt, erhielten aber nur unverändertes Biphenyl zurück. Auch ein mit der doppelten Menge Methylenchlorid ausgeführter Versuch verlief negativ, ebenso wie die Steigerung der Temperatur von 40° auf 80°. Obwohl hiernach die Aussicht, Methylenchlorid mit Fluoren zu kondensieren, sehr gering war, haben wir doch 8.0 g Fluoren, 0.5 g Aluminiumchlorid und 8.5 g Methylenchlorid bei 50° auf einander einwirken lassen, ohne aber

<sup>1)</sup> A. ch. [6] 15, 253.

unser Ziel zu erreichen. — In der Meinung, daß die Einführung von Nitrogruppen in die 4.4'-Stellung die 6.6'-Wasserstoffatome des Fluorens reaktionsfähiger machen würde, stellten wir uns das Dinitrofluoren nach R. Fittig und A. Schmitz<sup>1)</sup> dar. 2.5 g davon wurden mit 50 ccm Eisessig und 2 ccm Methylenchlorid im Rohr 6 Stdn. auf 200° erhitzt. Es war starke Verkohlung eingetreten, beim Öffnen des Rohres entwich viel Salzsäuregas; aus dem Rohrinhalt konnte aber nur etwas Dinitrofluoren zurückgewonnen werden.

Statt des Methylenchlorids haben wir dann Phosgen auf Biphenyl und Fluoren einwirken lassen in der Hoffnung, zu einem Diketon des gesuchten Kohlenwasserstoffs zu gelangen, welches dann durch Zinkstaub-Destillation den Kohlenwasserstoff selbst geben sollte. Aber auch diese Versuche hatten keinen Erfolg. Nachdem 5 g Biphenyl mit 6.5 g Phosgen in 5-prozentiger Toluollösung und 0.5 g Aluminiumchlorid 5 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt worden waren, konnte aus dem Rohrinhalt nur das angewandte Biphenyl fast vollständig isoliert werden.

Wir versuchten nun einen ganz anderen Weg. Wie P. Grieß<sup>2)</sup> gefunden hat, wird Azoxybenzoesäure aus *m*-Nitrobenzoesäure durch Zinn und Salzsäure unter Umlagerung der zuerst entstehenden Hydrazobenzoessäure in *m*-Aminodiphensäure übergeführt. Aus dieser erhielt dann Gust. Schultz<sup>3)</sup> Diphensäure, welche weiter durch Abspaltung von 1 Mol. CO<sub>2</sub> Fluorenon liefert. In entsprechender Weise hofften wir von der *m*-Nitro-*i*-phthalsäure aus eine Synthese herbeiführen zu können:



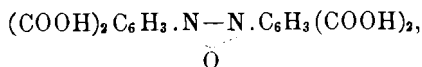
Wir kamen aber nur bis zur Benzidin-tetracarbonsäure, deren Ausbeute leider so unbefriedigend war, daß wir an ihre Benutzung zur Fortführung der synthetischen Versuche nicht denken

<sup>1)</sup> A. 193, 140 [1878].

<sup>2)</sup> B. 7, 1609 [1874].

<sup>3)</sup> A. 196, 15 [1879].

konnten<sup>1)</sup>. — Außer der genannten, bisher unbekannten Säure wurden im Verlaufe der Untersuchung noch die Azobenzol-3.5.3'.5'-tetracarbonsäure,  $(\text{COOH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 (\text{COOH})_2$ , und die Azoxybenzol-3.5.3'.5'-tetracarbonsäure,

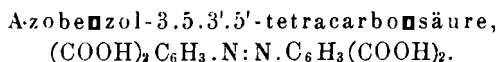


dargestellt und charakterisiert.

Die *m*-Nitro-*i*-phthalsäure stellten wir durch Nitrieren von *i*-Phthalsäure nach den Angaben von Fittig und Storrs<sup>2)</sup> und von Br. Beyer<sup>3)</sup> dar. Dabei zeigte sich, daß die Stärke und Menge der angewandten Salpetersäure von wesentlichem Einfluß ist. Wir arbeiteten wie folgt:

20 g *i* Phthalsäure wurden unter Schütteln in 200 g oder 130 ccm sogen. 100-prozentiger Salpetersäure  $d = 1.525$  eingetragen und unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, wodurch bald Lösung eintrat. Nach 4-stündigem leichtem Kochen war die Nitrierung beendet, so daß eine Probe auf Wasserzusatz keine Abscheidung von *i*-Phthalsäure mehr gab. Nun wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei die Nitrosäure in großen Krystallen mit quantitativer Ausbeute zurückblieb. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser war sie rein; Schmp. 248—249°.

Die alkalische Reduktion der Nitro-*i*-phthalsäure führten wir auf dreierlei Art aus: 1. durch Natriumamalgam; 2. durch Zinkstaub und Natronlauge; 3. durch Elektrolyse. Wir erhielten dabei aber nicht die Hydrazoverbindung, sondern jedesmal die Azobenzol-tetracarbonsäure. Besonders das letzte Verfahren ist sehr bequem und liefert das Natriumsalz der Säure in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit.



1) 20 g Nitro-*i*-phthalsäure wurden in der nötigen Menge Natronlauge gelöst und mit Wasser auf etwa 200 ccm verdünnt; darauf 300 g 4-prozentiges Natriumamalgam unter kräftigem Schütteln und Wasserkühlung im Verlaufe von  $\frac{3}{4}$  Stunden eingetragen. Die anfangs rote Lösung nahm dabei eine schmutziggrüne Farbe an und erwärmte sich

<sup>1)</sup> Man könnte daran denken, daß der von Fr. Mayer (B. 44, 2298 [1911]) eingeschlagene Weg zur Darstellung der 2.6.2'.6'-Biphenyltetracarbonsäure sich für unseren Zweck besser eignen würde, aber nach den Angaben des Entdeckers ist das wenig wahrscheinlich.

<sup>2)</sup> A. 158, 285 [1869]. <sup>3)</sup> J. pr. [2] 25, 465 [1882].

ziemlich stark. Nach einiger Zeit schieden sich Krystalle ab. Sobald alles Natriumamalgam eingetragen war, wurden die Krystalle durch Erwärmen in Lösung gebracht, die Lösung vom Quecksilber getrennt und filtriert. Nach dem Erkalten schieden sich gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadelchen ab, welche abgesogen und mehrfach aus Wasser umkrystallisiert wurden. Sie erwiesen sich als Natriumsalz,  $(\text{COO Na})_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 (\text{COO Na})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Die Analyse bot anfangs dadurch Schwierigkeiten, daß das Krystallwasser bei  $300^\circ$  noch nicht vollkommen entwich, während sich schon beginnende Zersetzung einstellte. Wir verzichteten daher auf die Analyse des wasserfreien Salzes und begnügten uns mit der Natriumbestimmung der lufttrockenen Verbindung. Sie wurde ausgeführt nach Fresenius<sup>1)</sup> durch Verkohlung und Erhitzen mit Ammoniumsulfat.

0.7303 g Sbst.: 0.3323 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.7216 g Sbst.: 0.3265 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 14.69. Gef. Na 14.73, 14.65.

Eigentümlich ist, daß auch das Natriumsalz der isomeren Azophthalsäure mit 10 Mol. Wasser krystallisiert<sup>2)</sup>.

Zur Darstellung der freien 3.5.3'.5'-Azobenzol-tetracarbonsäure wurden 25 g des Natriumsalzes in heißem Wasser gelöst und durch Salzsäure die Azosäure mit hellgelber Farbe in schlecht filtrierbarer Form gefällt. Sie wurde abgesogen und mit heißem Wasser gewaschen, darauf mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert.

Die alkoholischen Lösungen neigen sehr zur Übersättigung, so daß man etwa die Hälfte der zum Lösen bei Siedehitze erforderlichen Menge abdestillieren mußte, um beim Erkalten eine Abscheidung zu erhalten. Die Säure krystallisiert so in rotgelben, haarfeinen Nadeln; aus Eisessig in gleicher Form, aber mit viel hellerer Farbe. Einen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht: von  $300^\circ$  ab färbt sie sich dunkler, ist bei  $390^\circ$  schwarz und zersetzt sich dann. Da sie sehr schwer verbrennlich ist, wurde sie für die Analyse mit Bleichromat und Kaliumdichromat gemischt.

0.1985 g Sbst.: 0.3903 g  $\text{CO}_2$ , 0.0542 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2351 g Sbst.: 16.2 ccm N ( $18^\circ$ , 766 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. C 53.63, H 2.79, N 7.82.

Gef. » 53.62, » 3.05, » 7.98.

Methylester,  $(\text{COO CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 (\text{COO CH}_3)_2$ .

2.5 g der Säure wurden mit 500 ccm Methylalkohol größtenteils in Lösung gebracht und unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas bis

<sup>1)</sup> Quantitative Analyse I, 216, 220.

<sup>2)</sup> A. d. Claus und O. May, B. 14, 1330 [1881].

zur Sättigung eingeleitet. Am nächsten Tage wurde dann das Einleiten von Salzsäure noch einige Zeit bei Siedehitze am Rückflußkühler fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde vom Ungelösten abgesogen und zur Entfernung unveresterter Säure mit Sodalösung, darauf mit Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, in dem der Körper sehr schwer löslich ist, wurde er in kleinen, rotgelben Prismen vom konstanten Schmp. 223—224° erhalten.

0.1534 g Sbst.: 0.3258 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O. — 0.1725 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 757.5 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.95, H 4.38, N 6.77.

Gef. » 57.92, » 4.52, » 7.10.

2) 5 g Nitro-*i*-phthalsäure wurden unter Erwärmen in 12 ccm 35-prozentiger Natronlauge gelöst und nach Zusatz von 35 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Darauf im Laufe einer Stunde 5 g Zinkstaub in den mit Rückflußkühler versehenen Kolben eingetragen und nach weiterem Zusatz von 10 ccm Natronlauge gleicher Konzentration und 30 ccm Wasser noch ½ Stunde gekocht. Die dunkelrote Lösung wurde von überschüssigem Zinkstaub abgegossen und nach dem Aufkochen filtriert. Beim Abkühlen schied sich dann das Natriumsalz der Azobenzol-tetracarbonsäure in derselben Form ab, wie das mit Natriumamalgam erhaltene. Es wurde noch einmal aus Wasser umkrystallisiert.

0.5497 g Sbst.: 0.2519 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>4</sub> + 10H<sub>2</sub>O. Ber. Na 14.69. Gef. Na 14.83.

3) Elektrolytische Darstellung der Azobenzol-tetracarbonsäure. Als Zelle benutzten wir ein Becherglas von 25 cm Höhe und 8 cm Durchmesser. Darin befand sich eine Tonzelle, die nur einen engen Raum für die zylindrische Kathode aus Nickeldrahtnetz freiließ. In der Tonzelle stand die Anode aus dickem Bleiblech.

Die aus 10 g Nitro-*i*-phthalsäure, 8 ccm 35-prozentiger Natronlauge und 170 ccm Wasser bestehende Kathoden-Flüssigkeit wurde zuerst in einem Becherglase vorgewärmt; die Tonzelle wurde mit 300 ccm kaltgesättigter, Cl-freier und gleichfalls vorgewärmter Sodalösung beschickt, und der Apparat zusammengesetzt, sobald die Tonzelle von der Sodalösung gut durchfeuchtet war. Die Nickelkathode hatte eine Oberfläche von 250 qcm und wurde von der Lösung vollständig bedeckt. Der obere Teil der Zelle wurde noch mit feuchtem Filz umwickelt, um so als Rückflußkühler zu wirken. Wir elektrolysierten mit einer Stromstärke von 10 Ampere, also einer Kathodendichte von 4 Ampere auf 100 qcm. Kurze Zeit nach Beginn des Stromdurchganges geriet die Flüssigkeit in schwaches Sieden. Nach-

dem so die berechnete Menge von 4.5 Ampere-Stunden durchgeschickt war, begann fast auf die Minute die kathodische Wasserstoff-Entwicklung, gleichzeitig hatte die rote Lösung eine dunklere Farbe angenommen. Nun wurden noch 5 Ampere-Stunden mit 5 Ampere durchgeschickt, um etwa vorhandene Azoxysäure völlig zu reduzieren, darauf die Kathoden-Flüssigkeit in eine Saugflasche gebracht und  $\frac{1}{2}$  l Luft hindurchgesogen, um Hydrazosäure, die gewöhnlich in geringer Menge entsteht, wieder zu oxydieren. Aus der filtrierten Lösung schied sich, nach dem Konzentrieren und Abkühlen, das Natriumsalz der Azobenzol-tetracarbonsäure in rein gelben Nadelchen ab.

0.5002 g Sbst.: 0.2260 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 14.69. Gef. Na 14.63.

Benzidin-2.6.2'.6'-tetracarbonsäure,  
 $(\text{COOH})_2(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_2.\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)(\text{COOH})_2$ .

5 g Azobenzol-tetracarbonsäure wurden in 150 ccm Alkohol und 50 ccm rauchender Salzsäure aufgeschlämmt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nun wurden nach und nach, unter lebhaftem Sieden, etwa 8 g Zinn und zum Schluß noch wenig Salzsäure zugefügt, wobei die anfangs rotgelbe Farbe der Lösung einer schmutziggelben wich. Dabei war das meiste in Lösung gegangen, unter Zurücklassen geringer Mengen eines gelben, in Natronlauge löslichen Körpers, der aber keine unveränderte Azosäure zu sein schien. Nachdem alles Zinn in Lösung gegangen war, wurde filtriert und die saure, jetzt rein gelbe und beim Verdünnen mit Wasser grün fluorescierende Lösung auf dem Wasserbade konzentriert. Hierbei sich abscheidende amorphe Massen wurden durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt, nach dem Aufkochen von dem gefällten Stannohydroxyd abgesaugt und dieses nochmals mit wenig Ammoniak und Wasser ausgekocht. Die mit den Waschwässern vereinigte, fluorescierende Lösung wurde, um Oxydation zu vermeiden, mit wenig Natriumsulfit versetzt, auf dem Wasserbade stark eingedampft, von geringen, sich abscheidenden Verunreinigungen abfiltriert und, da sie sauer geworden war, mit Ammoniak wieder neutralisiert. Nun wurde mit Essigsäure angesäuert, worauf nach dem Erkalten die neue Verbindung in gelben Kryställchen anschoß. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser wurde sie in wetzsteinartig zugespitzten, zu Drusen vereinigten Nadelchen von grünlichgelber Farbe erhalten. Aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, schoß sie in rein gelben, spitzen Nadelchen an. Die wäßrige, alkoholische, essigsäure und ammoniakalische Lösung zeigt starke grüne Fluo-

rescenz. In stark salzsaurer Lösung ist diese nicht vorhanden, erscheint aber beim Verdünnen mit Wasser. Da Benzidin, Diphensäure und Biphenyl-tetracarbonsäure diese Eigenschaft nicht zeigen, so rührt vielleicht die hier beobachtete Fluorescenz von einer geringen Beimengung her, etwa von einem Acridinderivat, welches durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung entstanden sein könnte.

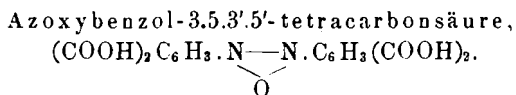
Bei raschem Erhitzen zersetzt sich die Säure scharf bei  $300^\circ$ . Erhitzt man langsam, so tritt zwischen  $250$ — $300^\circ$  Gasentwicklung ein (Anhydridbildung oder  $\text{CO}_2$ -Abspaltung?), ohne daß der Körper schmilzt; bei weiterem Erhitzen wird die Farbe dunkel, bis gegen  $400^\circ$  die Substanz sich verflüssigt und schließlich verkohlt. Zur Analyse wurde die Säure bei  $110$ — $120^\circ$  getrocknet.

0.1734 g Subst.: 0.3381 g  $\text{CO}_2$ , 0.0501 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1833 g Subst.: 0.3582 g  $\text{CO}_2$ . — 0.1814 g Subst.: 11.8 ccm N ( $25^\circ$ , 751.5 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. C 53.32, H 3.36, N 7.78.  
Gef. » 53.18, 53.29 » 3.23, » 7.22.

Erwähnt sei noch, daß die wäßrigen Mutterlaugen der Säure nach einigem Stehen kräftige Schimmelbildung zeigten, was wohl auf die Anwesenheit von Amino-*i*-phthalsäure zurückzuführen ist, an welcher Br. Beyer<sup>1)</sup> diese Erscheinung beobachtet hat.

Bei dem Versuche, die Benzidin-tetracarbonsäure nach dem geschilderten Verfahren in größerem Maßstabe darzustellen, wurden leider weniger günstige Ergebnisse erzielt, und auch eine ganze Reihe von Abänderungsversuchen verliefen unbefriedigend<sup>2)</sup>. Neben der Benzidin-tetracarbonsäure waren immer größere Mengen von Amino-*i*-phthalsäure entstanden. Wir hatten uns zunächst an die Bedingungen gehalten, unter denen früher Diamino-diphensäure aus Azobenzoessäure dargestellt worden ist<sup>3)</sup>. Vielleicht wäre mit saurer Zinnchlorürlösung ein besseres Ergebnis zu erzielen; aber auch diese Versuche mußten wegen Eintritts des Hrn. Wesche in die chemische Kriegsarbeit vorläufig abgebrochen werden.



Die Säure wurde zuerst nach einem für die Azoxybenzol-dicarbon-säure angegebenen Verfahren<sup>4)</sup> durch Erhitzen von Nitro-*i*-phthal-

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Sie sind in H. Wesches Dissertation (Braunschweig, 1916) beschrieben.

<sup>3)</sup> P. Griess, B. 7, 1690 [1874]; G. Schultz, A. 196, 19 [1879]; C. Paal und E. Fritzweiler, B. 25, 3598 [1892].

<sup>4)</sup> P. Grieß, A. 131, 92 [1860]; G. Schultz, A. 196, 18 [1879].

säure mit alkoholischem Ätznatron dargestellt. Da aber die Ausbeute und Reinheit der erhaltenen Säure nicht befriedigten, gingen wir, und mit besserem Erfolge, zu dem folgenden, von H. Lösner für die Darstellung von Azoxyverbindungen angewandten Verfahren<sup>1)</sup> über.

10 g Nitro-*i*-phthalsäure wurden in 4 g Ätznatron und 100 g Wasser gelöst und eine Lösung von 17 g Arsentrioxyd in 20.5 g Ätznatron und 150 g Wasser hinzugefügt. Die schon anfangs rote Lösung färbte sich hierdurch noch tiefer, und noch mehr während 3 $\frac{1}{2}$ -ständigen Erwärms auf dem Wasserbade. Nach dem Filtrieren wurde mit Salzsäure gefällt, abgesogen und mit heißer, verdünnter Salzsäure ausgewaschen. So wurden 7.5 g trocknes, kakaofarbenes Rohprodukt erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin wurde es bedeutend heller, und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig stellte es hellbraune, glänzende Blättchen dar, welche oberhalb 360° langsam verkohlten. Die Säure ist in Alkohol leichter löslich, als die Azosäure, ebenso in Eisessig. In Aceton löst sie sich schwer, sehr schwer in Äther und Wasser.

Für die Reduktion von 10 g Nitrophthalsäure zur Azoxysäure berechnen sich 6.22 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die von uns angewandten 17 g stellen also einen beträchtlichen Überschuß dar. Wir waren hierzu genötigt, weil wir mit 7 und 10 g Arsentrioxyd nur 2 bzw. 6.4 g roher Azoxysäure erhielten, was einigermaßen auffällig ist, da Lösner angibt, die Azoxyverbindungen bei Anwendung der berechneten Menge Arsentrioxyd in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten zu haben. Im übrigen betont aber Lösner, daß aus einem Nitrokörper mit einem bestimmten Reduktionsmittel, gleichgültig in welcher Menge es angewandt wird, stets vorwiegend dasselbe Reduktionsprodukt gebildet wird.

Die Analyse der bei 120—130° getrockneten Azoxysäure gab für den Kohlenstoff zu hohe Zahlen, während das in der Kugel des Cblorcalcium-Rohres angesammelte Wasser sauer reagierte. Dies änderte sich auch nicht, als wir die Verbrennung in einer längeren Röhre und mit einer 32 cm langen Kupferspirale ausführten<sup>2)</sup>. Auch die Kohlenstoffbestimmung nach Messinger lieferte zu hohe Werte.

0.1538 g Sbst.: 0.2953 g CO<sub>2</sub>, 0.0399 g H<sub>2</sub>O. — 0.1641 g Sbst.: 0.3140 g CO<sub>2</sub>, 0.0402 g H<sub>2</sub>O. — 0.2291 g Sbst.: 0.4377 g CO<sub>2</sub> (nach Messinger). — 0.1695 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 762 mm). — 0.2140 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 757 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 51.32, H 2.69, N 7.49.  
Gef. » 52.37, 52.19, 52.10, » 2.90, 2.74, » 7.14, 7.31.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 50, 563 [1895]; D. R.-P. 77 563, 15. Dez. 1893.

<sup>2)</sup> R. Meyer und E. Saul, B. 26, 1275 [1893].



Methylester,  $(\text{COOCH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 (\text{COOCH}_3)_2$ .

2.0 g Azoxybenzol-tetracarbonsäure wurden mit Methylalkohol und Salzsäure in derselben Weise verestert, wie es oben bei der Azobenzol-tetracarbonsäure beschrieben wurde. Nach dem Abdestillieren des Alkohols bis auf einen kleinen Teil wurde in Wasser entleert, nach dem Erkalten abgesogen, darauf mit Sodalösung digeriert, wieder abgesogen und mit Wasser gewaschen. So wurden 1.7 g schwach gelblich gefärbter Ester erhalten, der aus Methylalkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisiert wurde. Schwach gelblich gefärbte, feine Nadelchen. Schmp. 231—232°.

0.2026 g Sbst.: 0.4206 g  $\text{CO}_2$ , 0.0770 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2364 g Sbst.: 0.4887 g  $\text{CO}_2$  (nach Messinger). — 0.2238 g Sbst.: 0.4646 g  $\text{CO}_2$ . — 0.2487 g Sbst.: 14.6 ccm N (19.5°, 757 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{N}_2$ . Ber. C 55.79, H 4.22, N 6.51.

Gef. » 56.62, 56.38, 56.62, » 4.25, » 6.73.

Ein Versuch, die Azoxysäure durch Reduktion der Nitroverbindung mit Chloroform und Natronlauge darzustellen, welches Verfahren Elliot<sup>1)</sup> bei der *m*-Nitrobenzoesäure anwandte, lieferte wenig eines sehr unreinen Produktes.

Der Besitz nicht unbeträchtlicher Mengen von Nitro-*i*-phthalsäure veranlaßte uns, daraus die *m*-Amino-*i*-phthalsäure darzustellen, um deren bisher noch nicht beschriebene Acetyl- und Benzoylverbindung kennen zu lernen.

Die Reduktion der Nitro-*i*-phthalsäure bewirkten wir zunächst nach Fittig und Storrs<sup>2)</sup> mit Zinn und Salzsäure. Sie gelang sehr leicht und lieferte die Aminosäure nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in schwach rötlichen, gut ausgebildeten Prismen. Im Capillarrohr erhitzt, färbte sie sich zuerst gelb, von 280° an dunkel, bei 360° war sie noch nicht geschmolzen.

Wegen der unbequemen Ausfällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff versuchten wir weiter die elektrolytische Reduktion, welche aber — unter den von uns gewählten Bedingungen<sup>3)</sup> — zwar die Aminosäure sogleich krystallinisch, aber in unbefriedigender Ausbeute lieferte.

Recht bequem erwies sich aber die Anwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel.

20 g Nitro-*i*-phthalsäure wurden in 150 ccm Wasser gelöst und unter leichtem Sieden nach und nach 50 g Natriumhydrosulfit ein-

<sup>1)</sup> Soc. 73, 146 [1898].

<sup>2)</sup> A. 153, 289 [1869].

<sup>3)</sup> Dissertation Wesche.

getragen, wobei die anfangs stark gelbe Farbe mehr und mehr verblaßte. Nun wurde mit Salzsäure angesäuert, der abgeschiedene Schwefel durch Kochen zusammengeballt, abfiltriert und die saure Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Gemisch von Chlornatrium und dem Chlorhydrat der Aminosäure abgesogen, wieder in Wasser gelöst und nach Zufügen überschüssiger Sodalösung mit Essigsäure angesäuert. Das ausfallende Rohprodukt lieferte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle die reine Säure in schwach gefärbten Blättchen. Mit dieser Säure stellten wir die Acetyl- und Benzoylverbindung her.

Acetyl-*m*-amino-*i*-phthalsäure,  $C_6H_3(COOH)_2.NH.CO.CH_3$ .

2.5 g Aminosäure wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert und nach Zugabe von 2 ccm Essigsäureanhydrid im Ölbade  $3\frac{1}{2}$  Stunden unter häufigem Umschütteln am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der feste Rückstand abgesogen und zur Entfernung nicht in Reaktion getretener Aminosäure mit verdünnter Salzsäure behandelt. Das in Salzsäure Unlösliche wurde wieder abgesogen und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde viel Aminosäure zurückgewonnen. Die Acetylverbindung lösten wir in Ammoniak und fällten wieder mit Salzsäure. Nach dem Absaugen wurde sie aus Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert und so in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen von schwach rötlicher Farbe erhalten. Sie besaß den Zersetzungspunkt  $314-315^\circ$ .

0.1632 g Sbst.: 0.3256 g  $CO_2$ , 0.0634 g  $H_2O$ . — 0.1624 g Sbst.: 0.3236 g  $CO_2$ , 0.0622 g  $H_2O$ . — 0.1368 g Sbst.: 0.2714 g  $CO_2$ , 0.0526 g  $H_2O$ . — 0.2307 g Sbst.: 13.0 ccm N ( $17^\circ$ , 757 mm).

$C_{10}H_9O_5N$ . Ber. C 53.80,                      • H 4.08,                      N 6.28.  
Gef. » 54.41, 54.35, 54.10, » 4.34, 4.28, 4.30, » 6.53.

Da die Umsetzung mit Eisessig und Essigsäureanhydrid unvollständig geblieben war, so wurde noch ein Versuch gemacht unter Anwendung von Acetylchlorid in Benzol (s. u.), der aber unbefriedigend verlief.

Benzoyl-*m*-amino-*i*-phthalsäure,  $C_6H_3(COOH)_2.NH.CO.C_6H_5$ .

5 g Amino-*i*-phthalsäure-Chlorhydrat wurden in 40 ccm Benzol<sup>1)</sup> aufgeschlämmt und nach Zusatz von 3 ccm Benzoylchlorid etwa 20 Stunden in einem auf  $120-150^\circ$  erhitzten Ölbade am Rückfluß-

<sup>1)</sup> Nach H. Franzen, B. 42, 2465 [1909].

kühler im Sieden erhalten. Die anfangs schwache Salzsäure-Entwicklung nahm allmählich zu, hörte aber schließlich ganz auf. Nachdem das Benzol und viel unverändertes Benzoylchlorid vertrieben war, wurde der Rückstand, um unangegriffene Aminosäure zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure behandelt und der nun bleibende rötliche Rückstand abgesogen und mit Wasser gewaschen. Da er deutlich nach Benzoesäure roch, wurde er noch mit Wasser aufgeköcht und mit heißem Wasser gewaschen; darauf wieder mit Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und mit Wasser gewaschen. Die heißgesättigte Lösung in Eisessig ließ den Körper auf Zusatz von Wasser in kleinen Prismen ausfallen. Er hat keinen Schmelzpunkt; oberhalb 360° verkohlt er langsam.

0.1670 g Sbst.: 0.3853 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O. — 0.1867 g Sbst.: 8.2 ccm N (19°, 760 mm).

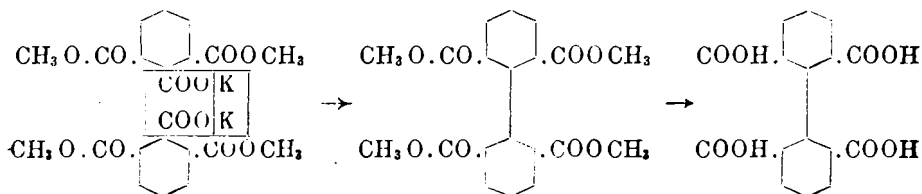
C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 63.13, H 3.89, N 4.91.  
Gef. » 62.92, » 4.02, » 5.02.

## 71. Richard Meyer und Hans Wesche: Notiz über Hemimellitsäure.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 16. Januar 1917.)

Da die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche nicht zu der gewünschten Biphenyl-tetracarbonsäure geführt hatten, so schlugen wir noch einen Weg ein in Anlehnung an die bekannten Elektrosynthesen von Kolbe<sup>1)</sup> und von A. Crum Brown und J. Walker<sup>2)</sup>. Wir hofften von dem Kaliumsalz des Hemimellitsäure-dimethylesters aus in folgender Weise zum Ziele zu kommen:



Die Aussicht der Verwirklichung war freilich gering im Hinblick auf die ungünstigen Erfahrungen, die man hierbei mit aromatischen

<sup>1)</sup> A. 69, 259 [1849].

<sup>2)</sup> A. 261, 107 [1891].