

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

II. Abhandlung:

Über die Veresterung der Brom- und der Oxyterephthalsäure,

von

Rud. Wegscheider und Karl Bittner.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

A. Experimenteller Theil.¹

Im Anschlusse an die Versuche Wegscheiders über die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren (Monatshefte, Bd. 16, 75; Bd. 18, 418 und 629; Bd. 20, 685) habe ich die Veresterung der Oxy- und der Bromterephthalsäure untersucht und theile im folgenden die Resultate mit.

I. Bromterephthalsäure.

Von Estern der Bromterephthalsäure war bisher nur der neutrale Methylester bekannt, der von Fischli (Ber., 12, 619) durch Einwirkung des Chlorids auf Holzgeist erhalten wurde.

Darstellung und Eigenschaften der Bromterephthalsäure.

Fischli (Ber., 12, 619) stellte dieselbe durch Oxydation von 2-Brom-*p*-Toluylsäure mit Chamäleon dar. Eine andere Darstellungsmethode rührt von Fileti her (Gaz. chim., 16, 297), der die Säure beim Kochen von Bromcymol mit Salpetersäure erhielt. Ich bediente mich zur Herstellung der Bromterephthalsäure der Sandmeyer'schen Reaction, die es gestattet, eine

¹ Von Karl Bittner.

Amidogruppe gegen Brom auszutauschen. Als Ausgangsmaterial benützte ich die Amidoterephtalsäure, die ich aus der Nitrosäure nach dem Vorgange von Burkhardt (Ber., 10, 145) durch Reduction erhielt.

5 g Nitrosäure wurden mit 8 g Zinn und 17 g concentrirter Chlorwasserstoffsäure reducirt. Die Reaction ist so lebhaft, dass beträchtliche Erwärmung eintritt, welche Kühlung nöthig macht. Wenn die freiwillige Erwärmung aufgehört hat, wird noch einige Zeit am Wasserbade erwärmt. Hiebei scheidet sich das Zinndoppelsalz als weiße compacte Masse aus, welche aber beim Verdünnen mit Wasser sofort unter Ausscheidung der gelben Amidosäure zerfällt. Zur Reinigung wird dieselbe mit Wasser gewaschen, dann in Salzsäure gelöst und mit essigsaurem Natrium wieder gefällt.

Diazotierung. Zuerst machte ich den Versuch so, dass ich zu der aus 2.1 g CuSO_4 , 6 g BrK , 6.8 g H_2O , 1 g H_2SO_4 , 3.5 g Kupferspänen bereiteten, bis zur Entfärbung gekochten Lösung von Kupferbromür 3 g Amidosäure zugab¹ und dann 1.4 g NaNO_2 (10% Überschuss), gelöst in Wasser, zutropfen ließ. Das erhaltene Product zeigte aber bloß einen Bromgehalt von 26.2%, also ein Manco von 6.5%. Es war dies ein Gemisch von Amido- und Bromtereptalsäure, dessen Trennung nicht gelang, da ihre Löslichkeitsverhältnisse nur sehr wenig verschieden sind. Folgende Methode erwies sich als die beste. 3 g der Amidosäure wurden, um sie in fein vertheiltem Zustande zu erhalten, in möglichst wenig gewöhnlicher Natronlauge gelöst und wieder mit Schwefelsäure gefällt. Dann wurde dieses Gemisch mit 10 *cm*³ einer 49% Bromwasserstoffsäure versetzt und unter Eiskühlung langsam mit der obigen Menge Natriumnitrit versetzt, wobei die Temperatur 5° nicht überschritt. Diese die diazotierte Amidosäure enthaltende Flüssigkeit wurde in die nach obiger Angabe bereitete Kupferbromürlösung eingetragen, wobei eine außerordentlich lebhafte Gasentwicklung zu bemerken ist. Wenn dieselbe nachlässt, so wird noch einige Zeit zur Erreichung einer vollständigen Umsetzung erwärmt. Die Flüssigkeit wurde dann verdünnt und ausgeäthert, wobei die Hauptmenge sofort in den Äther übergeht. Derselbe zeigte noch immer eine leichte Fluorescenz, was auf eine Verunreinigung

durch Amidosäure schließen ließ. Der nach Abdunsten des Äthers erhaltene Rückstand wurde dann behufs Reinigung einer fractionierten Fällung unterworfen. Das Rohproduct wurde in Kali gelöst, wobei die Lösung eine dunkelrothe Färbung annimmt. Aus dieser Lösung habe ich drei bis vier Fractionen durch Fällung mit sehr verdünnter Salzsäure abgeschieden. Die erste war dunkel, die folgenden immer heller, bis endlich auf Zusatz von viel Salzsäure die Hauptmenge der Säure als weiße voluminöse Masse sich ausscheidet. Dieselbe wurde durch Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Methylalkohol gereinigt und zeigte keine Fluorescenz mehr. Den Schmelzpunkt fand ich zu 301 bis 303°. Das Thermometer war durch Bestimmung des Siedepunktes von Diphenylamin (301°) geprüft worden. Er stimmt also fast genau mit dem, den Fischli angibt (303 bis 304°). Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Folgendes:

0.3307 g Substanz ergab 0.2527 g BrAg.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5BrO_4$	Gefunden
Br	32.4	32.57

Aus den dunkleren Fractionen kann durch Vereinigung und Wiederholung der fractionierten Fällung noch eine kleine Menge allerdings nicht ganz weißer Säure erhalten werden.

Das saure Kalisalz lässt sich nicht auf dem gewöhnlichen Wege herstellen. Löst man Säure in der zur Herstellung des neutralen Salzes berechneten Menge Kali und trägt dann die gleiche Menge Säure ein, so erhält man nach eingetretener Lösung beim Einengen eine Krystallisation, die einen viel zu geringen Gehalt an Kalium ergibt (0.4% statt 13%).

Esterification der Bromterephthalsäure.

I. Mit Salzsäure.

a) 5 g der Säure wurden in 50 cm³ Methylalkohol gelöst, in diese Lösung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Beim Erkalten scheidet sich ein Haufwerk von Krystallen aus; die Hauptmenge wird erst beim Verdünnen mit

Wasser erhalten. Zur Reinigung wurde aus heißem verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4·5 g reiner Neutralester, Schmelzpunkt 54°.

b) 5 g Säure wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 5 cm^3 eines mit Salzsäuregas gesättigten Methylalkohols, der 0·4 g HCl im Cubikcentimeter enthielt, versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Wasser gefällt und die Fällung mit Benzol ausgekocht, um die gebildete Estersäure und Neutralester in Lösung zu bringen. Ungelöst blieb 2·8 g unveränderte Säure. Das Benzol wurde abgedunstet, der Rückstand mit verdünntem Ammoniak verrieben, um die Estersäure in Lösung zu bringen. Ungelöst blieb 0·9 g Neutralester. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde aus heißem Wasser bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisiert. Schmelzpunkt 164°. Ich erhielt 0·1 g an reiner Estersäure, welche ich β -Bromterephthalestersäure nennen will.

II. Mit H_2SO_4 .

a) 5 g Säure wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 5 cm^3 H_2SO_4 1½ Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser gefällt, die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieb 4·3 g Neutralester. Die aus der Lösung mit Salzsäure erhaltene Fällung zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 164°. Ein Gemisch dieser mit der beim vorigen Versuche erhaltenen schmilzt auch bei dieser Temperatur. Ausbeute 0·4 g. Es entsteht also bei diesem Versuche ebenfalls β -Estersäure, wie bei dem Versuche mit Salzsäure.

b) 5 g Säure wurden in 30 cm^3 Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volum Schwefelsäure unter Vermeidung einer Erwärmung versetzt. Nach 24 Stunden war noch keine Reaction wahrzunehmen. Nach 4 Tagen war alles in Neutralester verwandelt worden.

Einwirkung von Jodmethyl auf saures bromterephthalsaures Kali.

Da ich das Kalisalz in fester Form nicht erhalten konnte, so nahm ich die Einwirkung des Jodmethyls auf in Methyl-

alkohol gelöstes Salz vor. 5 g Säure wurden in 50 cm³ Methylalkohol gelöst und mit der zur Bildung des sauren Kalisalz'es nöthigen Menge wässerigen Kalis versetzt.¹ Dazu wurde 5 g Jodmethyl gegeben und am Rückflusskühler durch 20 Stunden erhitzt. Die Lösung wurde dann mit Wasser gefällt, die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt, worin sich alles löste, was auf Abwesenheit von Neutralester schließen ließ. Die Lösung wurde also wieder mit Salzsäure gefällt, die Fällung mit heißem Benzol behandelt, worin 4 g Säure ungelöst blieb. Die Lösung wurde abgedunstet. Der Rückstand, aus heißem Wasser umkrystallisiert, liefert 0.8 g einer Estersäure vom Schmelzpunkte 145°, die von der bei den vorigen Versuchen erhaltenen verschieden ist und die ich daher α -Bromterephthalestersäure nennen will.

Einwirkung von Methylalkohol auf Bromterephthalsäure im Einschmelzrohre.

Bei 100° trat keine Einwirkung ein; ich nahm daher einen zweiten Versuch bei 150° vor. 8 g Säure wurden zu 4 g in 30 cm³ Methylalkohol gelöst und im zugeschmolzenen Rohre durch 8 Stunden erhitzt. Aus der erhaltenen Lösung wurde dann der Alkohol abgedunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Die aus der benzolischen Lösung erhaltene Krystallisation zeigt nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 164°, war also β -Estersäure. Die Lauge wurde dann eingeeengt und ergab noch 0.6 g unreiner Estersäure. Die Endlauge wurde schließlich mit Ligroin gefällt und die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt, worin Neutralester ungelöst blieb. Die aus der Lösung mit Salzsäure erhaltene Fällung zeigte den Schmelzpunkt 120 bis 125°. Da ich vermuthete, dass diese ein Gemisch beider Estersäuren sei, versuchte ich, fractioniert zu fällen. Ich erhielt auch eine höher schmelzende Fraction, 143 bis 147°. Ein Gemisch dieser mit der Estersäure vom Schmelzpunkte 145° schmolz aber schon bei 135 bis 137°, also zu tief, so dass sich nicht mit Sicherheit die Bildung auch der zweiten Estersäure bei diesem Versuche constatiren lässt.

¹ Bei Anwendung von methylalkoholischem Kali scheidet sich Salz aus.

Ausbeute 2·3 g reine Estersäure, 0·6 g unreine, 2 g Neutral-ester, 1·4 g unveränderte Säure, Rest diese Gemische.

Halbverseifung des Neutralesters mit Kalilauge.

5 g Neutralester wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit der zur Halbverseifung nöthigen Menge Kali am Rückflusskühler bis zum Eintritte der neutralen Reaction gekocht. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Äther zur Entfernung neutraler Substanzen ausgeschüttelt. 0·2 g Neutralester waren in diesen übergegangen. Das in der wässerigen Lösung vorhandene Kalisalz wurde dann mit Salzsäure zersetzt, wobei sich die freie Estersäure ausscheidet. Dieselbe wurde aus Wasser umkrystallisiert und hatte den Schmelzpunkt 145° , ist also α -Estersäure. Ausbeute 4·4 g reiner Estersäure.

Neutralester.

Derselbe entsteht bei allen Esterificationsmethoden (ausgenommen die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz) in größerer oder kleinerer Menge. Zur Darstellung desselben empfiehlt sich am besten die Esterification mit Salzsäure oder Erhitzen mit H_2SO_4 . Derselbe zeigte im reinen Zustande immer den Schmelzpunkt 54° ; Fischli fand ihn bei 42° , Fileti bei 52 bis 53° .

Eigenschaften und Constitution der Estersäuren.

Zum Unterschiede von der freien Säure zeigen die beiden Estersäuren ein bedeutend besseres Krystallisationsvermögen. Während man die erstere meistens anscheinend amorph, seltener deutlich krystallinisch erhält, gelingt es, die beiden Estersäuren beim langsamen Erkalten der heißen wässerigen Lösung in seidenglänzenden langen Nadeln zu erhalten. Sie sind beide in Alkohol leicht löslich, daraus durch Wasser fällbar, leicht löslich in Äther, heißem Wasser, Benzol, daraus durch Ligroin fällbar. Keine von ihnen zeigte einen Krystallwassergehalt. Die α -Säure ist in kaltem Wasser schwerer löslich als die β -Säure. Die α -Säure ist schneeweiß, die β -Säure habe ich immer hellgelb erhalten. Ich lasse nun ihre Analyse folgen.

Die bei 100° getrockneten Substanzen ergaben:

α -Säure. 0·2043 g Substanz ergab 0·3128 g CO₂ und 0·0552 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₉H₇BrO₄</u>	Gefunden
C.....	41·74	41·75
H.....	2·70	2·71

β -Säure. 0·1947 g Substanz ergab bei der Methoxylbestimmung 0·1812 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₉H₇BrO₄</u>	Gefunden
OCH ₃	12·36	12·27

Ich habe mit der Bromterephthalsäure und den beiden Estersäuren Fällungen mit Metallsalzlösungen vorgenommen, und zwar so, dass ich einprocentige, mit NH₃ neutralisierte Lösungen der Säuren herstellte. Das Resultat zeigt die folgende Tabelle.

	Bleiacetat	CuSO ₄	AgNO ₃	FeCl ₃	Hg(NO ₃) ₂
Freie Säure	Niederschlag, im Überschusse löslich, fällt beim Kochen sofort wieder aus	Allmählich Fällung	Niederschlag	Bräunliche Fällung	Leichte Trübung
β -Ester-säure	Dasselbe	Keine Fällung	Allmählich Fällung	Weisse Fällung	Reichliche Fällung
α -Ester-säure	Fällt beim Kochen nicht aus	Allmählich Fällung	Reichliche Fällung	Weisse Fällung	Reichliche Fällung

Mit HgCl₂ habe ich keine Fällungen erhalten.

Für die Darstellung der α -Estersäure eignet sich die Halbverseifung des Neutralesters am besten, für die Darstellung der β -Estersäure Erhitzen der freien Säure mit Methylalkohol im Einschmelzrohr. Zur Ermittlung der Constitution der beiden Estersäuren habe ich noch ihre Silbersalze hergestellt. Dazu habe ich die Estersäuren in der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Zur Reinigung habe ich die Salze aus heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem sie sich beim Erkalten in weißen Flocken ausscheiden.

Zur Analyse wurden die Salze bei 100° getrocknet. Das Silber wurde bestimmt, indem die getrockneten Salze zuerst an der Luft und dann im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome geglüht wurden.

Silbersalz der α -Säure: 0.2685 g Substanz ergab 0.0797 g metallisches Silber.

In 100 Theilen:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{AgBrO}_4$	Gefunden
<u>29.39</u>	<u>29.69</u>

Silbersalz der β -Säure: 0.2437 g Substanz ergab 0.0718 g Silber.

In 100 Theilen:

Berechnet	Gefunden
<u>29.39</u>	<u>29.46</u>

Die Zersetzung der Silbersalze wurde in einer Eprouvete im Luftstrome mit vorgelegter Kalilauge und folgendem Barytwasser vorgenommen; bei 220° begann sich letzteres zu trüben, auch machte sich der charakteristische Geruch aromatischer Bromkörper geltend. Doch konnte im Rückstande der Eprouvete nach der Verseifung desselben nur Bromterephthalsäure constatirt werden. Selbst beim Erhitzen auf 300° im Eisenfeilbade war kein anderes Resultat zu erzielen. Schließlich versuchte ich, durch Destillation der freien Estersäuren Kohlensäure abzuspalten, machte aber die interessante Wahrnehmung,

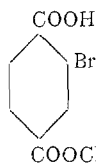
dass dieselben unzersetzt destillieren. Die α -Säure siedet unter 37 mm Druck bei 235°, die β -Säure unter 19 mm Druck bei 233°. Dass dieselben in der That unzersetzt destillieren, beweist der Umstand, dass sie nach dem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt zeigten und nach der Verseifung Bromterephthalsäure zurückgeben.

Nachdem die Versuche, die Silbersalze zu zersetzen, keine Aufschlüsse über die Constitution der beiden Isomeren gaben, so ist für dieselbe bloß die elektrische Leitfähigkeitsconstante entscheidend. Die Bestimmung derselben, die ich Herrn Prof. Wegscheider zu verdanken habe, ergab folgende Werte:

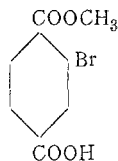
Für die α -Säure $K = 0.037$.

» » β -Säure $K = 0.50$.

Die Constante der letzteren ist also mehr als zehnmal so groß als die der ersteren. Dies ist auch der Grund, warum ich entsprechend dem Vorschlage Wegscheiders (Monatshefte, 16, 141), die bei 145° schmelzende Estersäure als α -Säure bezeichnet habe. Da nach Analogie mit den Brombenzoesäuren jene Estersäure die stärkere sein muss, die das freie Carboxyl in Orthostellung zum Brom hat, so ergibt sich folgende Constitution für die beiden Estersäuren:



β -Bromterephthalestermethylester.



α -Bromterephthalestermethylester.

II. Oxyterephthalsäure.

Ich habe dieselbe nach der Vorschrift von Burkhardt (Ber., 10, 145) hergestellt. Derselbe machte sie aus Amidosäure durch Diazotieren und Kochen mit Wasser. Beim Diazotieren ist jedoch stets darauf zu achten, dass die Schwefelsäure im Überschusse vorhanden ist, da sonst Dunkelfärbung der Substanz eintritt. Diese ist jedoch leicht durch Entfärben der alkalischen Lösung mit Thierkohle zu beseitigen. Zur vollständigen Reinigung habe ich auch hier die fractionierte Fällung

vorgenommen, doch gelang es nicht, ein vollständig weißes Product zu erhalten; dasselbe zeigt einen gelblichen Stich.

Esterification der Oxyterephthalsäure.

I. Mit HCl.

a) Durch Einleiten von Salzsäuregas durch 2 Stunden in die methylalkoholische Lösung der Säure entsteht, wie schon Burkhardt gezeigt hat, ausschließlich Neutralester.

b) 5 g Säure wurden in 100 cm³ Methylalkohol gelöst und mit 5 cm³ eines mit Salzsäuregas gesättigten Methylalkohols versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Wasser gefällt. In der Fällung konnte aber weder Neutralester, noch Estersäure constatiert werden.

II. Mit H₂SO₄.

a) 4 g Säure wurden in 100 cm³ Methylalkohol gelöst und mit 5 cm³ H₂SO₄ 1½ Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser gefällt und die Fällung mit verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieb 1.7 g Neutralester. Die Lösung wurde mit Salzsäure gefällt, die Fällung aus heißem verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 177°. Das Product ist eine Estersäure, die ich β-Oxyterephthalmethylestersäure nennen will.

b) 4 g Säure wurden in 80 cm³ Methylalkohol gelöst und mit dem gleichen Volum Schwefelsäure in der Kälte versetzt. Nach 24 Stunden schied sich ein Haufwerk von Krystallen aus, das sich als Neutralester entpuppte. Weitere Mengen konnten noch durch Verdünnen der Lauge mit Wasser erhalten werden. Bildung von Estersäure konnte bei diesem Versuche nicht beobachtet werden.

Verseifung des Neutralesters mit Kali.

4 g Neutralester wurden in methylalkoholischer Lösung mit der zur Halbverseifung nöthigen Menge Kali versetzt und bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, wobei

0.6 g Neutralester in den Äther giengen, schließlich mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde dann mit Benzol ausgekocht, worin die freie Säure fast unlöslich ist. Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol zeigte das in Benzol Lösliche dem Schmelzpunkt 177°. Dass diese Substanz mit der bei Versuch II a erhaltenen Estersäure identisch ist, wurde dadurch bewiesen, dass ein Gemisch beider ebenfalls den Schmelzpunkt 177° zeigt. Ausbeute 2.8 g reine Estersäure.

Einwirkung von Jodmethyl auf saures oxyterephthalsäures Kali.

Die Darstellung des sauren Kalisalzes gelingt bei der Oxyterephthalsäure nach der üblichen Methode. 5 g Säure habe ich in der zur Bildung des neutralen Salzes berechneten Menge Kalilauge gelöst, hierauf weitere 5 g Säure hinzugegeben. Beim Einengen tritt Ausscheidung ein. Von dieser habe ich, nachdem sie lufttrocken war, eine Krystallwasserbestimmung gemacht.

Bei 140° verlor 0.2648 g Substanz 0.0190 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5KO_5 + H_2O$	Gefunden
H ₂ O.....	7.60	7.17

Dieser Gehalt entspricht einem Molecüle Krystallwasser.
Analyse der bei 140° getrockneten Substanz:

0.2657 g Substanz ergab 0.1000 g K₂SO₄.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5KO_5$	Gefunden
K.....	17.7	16.90

10 g des Kalisalzes wurden mit Methylalkohol überschichtet und mit 10 g Jodmethyl am Rückflusskühler durch 20 Stunden erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde dann von dem unzersetzten Kalisalze getrennt und abgedunstet. Der Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht. Aus der benzolischen Lösung erhielt ich eine Krystallisation, die nach der Reinigung

den Schmelzpunkt 206 bis 208° zeigte. Ausbeute 0·2 g. Es war eine von der früheren verschiedene Estersäure, die ich α -Oxyterephthalmethylestersäure nennen will. Ein Gemisch dieser mit der β -Säure schmolz bei 170 bis 172°.

Einwirkung von Methylalkohol im Rohre.

5 g Säure wurden mit 30 cm ³ Methylalkohol überschichtet und im Einschmelzrohre auf 180° durch 8 Stunden erhitzt. Der Alkohol wurde abgedunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Ungelöst blieb 2·6 g Säure. Die benzolische Lösung wurde dann abgedunstet, der Rückstand mit verdünntem NH₃ behandelt; ungelöst blieb 0·6 g Neutralester. Aus der Lösung erhielt ich durch Salzsäure eine Substanz, die nach der Reinigung den Schmelzpunkt 177° zeigt, also mit der β -Säure identisch ist, was auch durch den Schmelzpunkt eines Gemisches (177°) bewiesen wird.

Eigenschaften und Constitution der Estersäuren.

Beide sind in heißem Wasser leichter löslich als die freie Säure, löslich in warmem Benzol, in Äther und Alkohol leicht löslich, aus Alkohol durch Wasser fällbar. Sie krystallisieren in feinen weißen Nadeln. Die β -Säure ist in CHCl₃ leichter löslich als die andere. Analysen:

α -Estersäure: 0·2277 g der bei 100° getrockneten Substanz ergab 0·2638 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_8O_5$	Gefunden
OCH ₃	15·81	15·62

β -Estersäure: 0·1501 g der bei 100° getrockneten Substanz ergab 0·1709 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_8O_5$	Gefunden
OCH ₃	15·81	15·01

Die Silbersalze habe ich nach derselben Methode wie bei der Bromterephthalsäure hergestellt.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes der β -Estersäure:

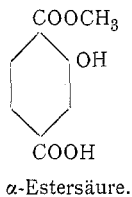
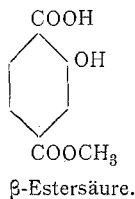
0·2881 g ergab 0·0811 g Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_7AgO_5$	Gefunden
Ag	35·88	35·55

Die Zersetzung des Silbersalzes habe ich unter denselben Bedingungen vorgenommen wie bei der Bromterephthalsäure. Es war der Geruch von Phenol wahrzunehmen; aber trotz der hohen Temperatur von 300° blieb das Salz zum größten Theile unzersetzt.

Indessen ist die Constitution der beiden isomeren Ester-säuren durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Eisenchlorid bis zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit sicher-gestellt. Während nämlich die Estersäure vom Schmelzpunkte 177° die purpurviolette Eisenreaction der freien Säure zeigt, gibt die andere eine gelbrothe Färbung. Verseift man aber die letztere, so zeigt sie natürlich die purpurviolette Eisenreaction der Oxyterephthalsäure. Nimmt man also an, dass das Auftreten der purpurrothen Färbung an das zur Carboxylgruppe benach-barte Hydroxyl gebunden ist, wie es bei der Salicylsäure im Gegensatze zur *m*-Oxybenzoesäure der Fall ist, so ergibt sich folgende Constitution:



Endlich unterscheidet sich auch die Salicylsäure von den beiden anderen Oxybenzoesäuren durch ihre leichte Löslichkeit in Chloroform. Da nun auch die β -Säure in Chloroform viel leichter löslich ist als die α -Säure, so ist die von mir an-genommene Constitution sehr wahrscheinlich. Leider hatte ich

von der α -Säure nur so wenig erhalten, dass für die Leitfähigkeitsbestimmung nichts übrig blieb. Da aber nach der Analogie mit den Oxybenzoesäuren nicht zu bezweifeln ist, dass jene Estersäure die größere Dissociationsconstante hat, in der das freie Carboxyl dem Hydroxyl benachbart ist, befindet sich die gewählte Benennung jedenfalls im Einklange mit den von Wegscheider vorgeschlagenen Bezeichnungen.

Anhang. Geleitet von dem Bestreben, die Constitution der Oxyterephthalestersäuren festzustellen, habe ich es versucht, vermittels der Schmitt'schen Reaction durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Natriumsalz des *m*-Oxybenzoesäuremethylesters eine Oxyterephthalestersäure zu erhalten. Dazu habe ich den noch unbekannten Methylester der *m*-Oxybenzoesäure dargestellt. Ich erhielt ihn durch Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein Öl ab. Ich habe die Flüssigkeit ausgeäthert; nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung habe ich in wenig Benzol gelöst, worin sich der Äther leicht löste, und mit Ligroin versetzt. Nach einiger Zeit scheidet er sich in prachtvoll rechteckigen Blättchen aus. Schmelzpunkt 69° .

Zur Herstellung des Natriumsalzes habe ich ihn in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit der in absolutem Alkohol gelösten, berechneten Menge Natriumäthylat versetzt. Der Alkohol wurde im Vacuum abgedunstet; das Salz hinterbleibt als rein weiße Masse. Es wurde noch weiter bei 100° im Vacuum getrocknet.

Der Versuch, Carboxyl einzuführen, misslang, da Verseifung des Natriumsalzes eintrat.

Da Haehle die Schmitt'sche Reaction mit dem Äthylester durchführen konnte,¹ wird sie wohl auch beim Methylester durchführbar sein, wenn Wasserspuren vollständig ausgeschlossen sind. Feuchtes Natriumsalz verseift sich schon bei 100° . Da aber auch eine Wanderung der Methylgruppe bei höherer Temperatur nicht ausgeschlossen ist und die Synthese

¹ Journal für prakt. Chemie, N. F., 44, 14.

einer Oxyterephthalestersäure auf diesem Wege daher doch keinen völlig unanfechtbaren Beweis für die Constitution geliefert hätte, habe ich den Versuch nicht weiter verfolgt.

B. Theoretischer Theil.

Sowohl bei der Brom-, als bei der Oxyterephthalsäure ist das dem Brom, respective Hydroxyl benachbarte Carboxyl das stärkere und zugleich dasjenige, bei dem die sterischen Hinderungen stärker wirksam sind. Es ist daher bei den substituierten Terephthalsäuren ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Veresterung zu erwarten wie bei der Hemipinsäure.

Nach den von mir (Monatshefte, 16, 141; 18, 640) aufgestellten Regeln hängt die Esterbildung aus sauren Salzen und Jodalkyl von der Stärke der Carboxyle ab, und zwar wird das stärkere verestert. Es entstehen also α -Estersäuren. Diese Regel war bisher nur durch das Verhalten der Hemipinsäure (Wegscheider, Monatshefte, 16, 131) gestützt. Bei der Camphersäure, deren Carboxyle sich hinsichtlich der Dissociierbarkeit nicht sehr unterscheiden, waren beide Estersäuren erhalten worden (Wegscheider, Monatshefte, 20, 685). Die von Bittner untersuchten Säuren gaben ebenfalls α -Estersäuren, wodurch die Regel bestätigt wird.

Bei der Veresterung mit Salzsäure und Alkohol soll nach einer von mir aufgestellten Regel jenes Carboxyl zuerst verestert werden, bei dem die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind. Bei den substituierten Terephthalsäuren ist daher wie bei der Hemipinsäure und im Gegensatze zur Camphersäure die Esterification des schwächeren Carboxyls, also Bildung von β -Estersäuren zu erwarten. Das wurde in der That bei der Bromterephthalsäure beobachtet; bei der Oxyterephthalsäure würde auf diesem Wege nur Neutralester erhalten, doch werden sich wohl auch Bedingungen ermitteln lassen, unter denen auch Estersäure entsteht.

Für die Veresterung mit Schwefelsäure und Alkohol habe ich dieselbe Regel gegeben wie für Salzsäure. Das hat sich

¹ Von Rud. Wegscheider.

auch bei den untersuchten Säuren bestätigt, indem auf diesem Wege β -Estersäuren erhalten wurden.

Bei der Anwendung von viel Schwefelsäure wurde nur Neutralester erhalten. Die von mir (Monatshefte, 18, 652) aufgeworfene Frage, ob bei Anwendung von viel Schwefelsäure ein specifischer, von der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen verschiedener Einfluss der Schwefelsäure in Betracht kommt, hat daher durch die Versuche Bittners keine Beantwortung erfahren.

Die Verseifung des Neutralesters mit Alkalien soll nach einer von mir (Monatshefte, 16, 147) aufgestellten Regel Ester-säuren geben, welche mit den mit Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure entstehenden isomer sind. Das ist in der That bei der Bromterephthalsäure der Fall, welche bei dieser Reaction α -Estersäure gibt. Ich und bald darauf auch V. Meyer haben hervorgehoben, dass die Verseifung ebenso wie die Veresterung mit Salzsäure und Alkohol von den sterischen Hinderungen abhängt, so dass das schwerer zu esterificierende Carboxyl auch schwerer verseift wird. Daraus folgt nothwendig die von mir aufgestellte Regel. Indes habe ich seither aufmerksam gemacht (Monatshefte, 18, 634), dass der Satz von der Analogie zwischen der Veresterung mit Salzsäure und der Verseifung mit Kali einer Einschränkung bedarf. Hiefür liefert die Oxyterephthalsäure einen experimentellen Beleg. Sie ist die erste unsymmetrische Dicarbonsäure, die bei der Veresterung mit Schwefelsäure und bei der Verseifung des Neutralesters dieselbe Estersäure liefert. Beim Oxyterephthalsäureester wird jenes Carboxyl zuerst verseift, bei dem die sterischen Hinderungen stärker wirksam sind. In welcher Weise der Satz von der Beeinflussung der Verseifung durch sterische Hinderungen einzuschränken ist, wird sich erst an der Hand eines größeren Beobachtungsmateriales ermitteln lassen.

Ich habe auch die Frage aufgeworfen (Monatshefte, 18, 655), ob die Esterbildung aus Säure und Alkohol bei Gegenwart starker Säuren (indirecte Esterbildung) in derselben Weise von der Constitution des Säuremolecüls abhängt, wie die Esterbildung aus Säure und Alkohol allein (directe Esterbildung). Bei der Hemipinsäure geben die directe und die

indirecte Esterbildung verschiedene Estersäuren. Ich habe hervorgehoben, dass aus diesem Resultate nicht auf eine wesentliche Verschiedenheit der directen und der indirecten Esterbildung geschlossen werden kann, sondern dass das Verhalten der Hemipinsäure wahrscheinlicher als ein durch intermediäre Anhydridbildung bedingter Ausnahmefall aufzufassen ist. Diese Auffassung wird durch Bittners Versuche bestätigt. Bei beiden untersuchten substituierten Terephtalsäuren liefert die directe, wie die indirecte Methode β -Estersäuren. (Bei der Bromterephtalsäure ist allerdings die Bildung der Isomeren in kleiner Menge nicht ausgeschlossen.) Es wird also auch bei der directen Esterbildung jenes Carboxyl zuerst esterifiziert, welches weniger durch sterische Hinderungen beeinflusst ist. Daher kann bei der directen Esterbildung entsprechend der Henry'schen Hypothese eine intermediäre Anlagerung von Alkohol an die Carbonylgruppe angenommen werden.

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue Darstellungsmethode der Bromterephtalsäure aus Amidosäure beschrieben. Ferner wurde die Esterification der Brom- und der Oxyterephtalsäure mit Methanol allein und bei Gegenwart von Salzsäure und Schwefelsäure, ferner die Einwirkung von Jodmethyl auf die sauren Kalisalze dieser Säuren, endlich die unvollständige Verseifung der Neutralester untersucht. Hierbei wurden die beiden isomeren Methylestersäuren beider Säuren zum erstenmale dargestellt. Ferner wurden Angaben über den *m*-Oxybenzoesäuremethylester gemacht. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den Wegscheider'schen Regeln über die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren überein. Nur bei der Verseifung des Neutralesters der Oxyterephtalsäure tritt eine (von Wegscheider vorausgesehene) Ausnahme ein. Für die Esterbildung aus Säure und Alkohol allein gelten dieselben Regeln wie für die bei Gegenwart starker Säuren.
