

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

VIII. Abhandlung:
 Über die Veresterung der Nitroterephthsäure II
 von
 Rud. Wegscheider.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Meine früheren Versuche über die Veresterung der Nitroterephthsäure hatten, soweit sie bereits veröffentlicht sind,¹ nicht zur Gewinnung von Estersäuren geführt, da bei der Aufarbeitung die leichte Verseifbarkeit dieser Körper nicht bekannt war. Im folgenden theile ich nunmehr die Beobachtungen über die Bildung der Estersäuren mit. Ein Theil der Versuche wurde von den Herren Otto Breyer und Richard Piesen ausgeführt. Der Anteil dieser Herren ist an den betreffenden Stellen ersichtlich gemacht.

Nitroterephalmethylestersäuren.

Es wurden beide nach der Theorie möglichen Estersäuren erhalten. Ihre Constitution und wichtigsten Eigenschaften sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Name	Stellung			Schmelzpunkt	Affinitätskonstante
	COOH	COOCH ₃	NO ₂		
Nitroterephthal- α -methyl-estersäure.....	1	4	3	174—175 $\frac{1}{2}$ $^{\circ}$	0·077
Nitroterephthal- β -methyl-estersäure.....	1	4	2	133 $\frac{1}{2}$ —135 $^{\circ}$	1·90

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 621 (1900).

Die angenommene Constitution gründet sich auf die Affinitätsconstanten; die Estersäure mit der größeren Constante muss die Nitrogruppe in Orthostellung zum freien Carboxyl haben.

Die α -Estersäure krystallisiert gewöhnlich in mikroskopischen, derben, großenteils gestreiften Säulen. Zum Umkrystallisieren eignen sich Benzol und Wasser. In Wasser ist sie erheblich schwerer löslich als die β -Estersäure; eine 0·09-prozentige Lösung krystallisiert noch bei Zimmertemperatur.

Die aus Wasser umkrystallisierte α -Estersäure enthielt kein Krystallwasser (Unterschied von der β -Estersäure). In diesem Falle bestätigt sich also die von mir gelegentlich geäußerte Vermutung¹ nicht, dass jene Estersäuren leichter Krystallwasser binden, in denen das durch Alkohol und Chlorwasserstoff leichter veresterbare Carboxyl frei ist. Ob das Zutreffen der erwähnten Vermutung bei der Hemipinsäure und bei der 3-Nitrophitalsäure² rein zufällig ist, oder ob es sich doch um eine in der Mehrzahl der Fälle oder wenigstens bei bestimmten Gruppen gültige Regel handelt, müssen weitere Beobachtungen lehren.

Die Verbrennung³ ergab:

0·2030 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·0595 g H₂O und 0·3585 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₇ O ₆ N
C	48·16	47·98
H	3·28	3·17

Die α -Estersäure entsteht bei der Verseifung des neutralen Nitroterephthalsäuremethylesters mit Kali oder Chlorwasserstoff in methylalkoholischer Lösung, ferner bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure nitroterephthalsäure Kali. Als Darstellungsmethode ist nur die Verseifung des Neutralesters

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 139 (1895).

² Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 801 (1901).

³ Ausgeführt von Herrn L. R. v. Kusy.

brauchbar; die Verseifung mit Kali ist bequemer als die mit Chlorwasserstoff. Der hiezu nöthige Neutralester wird am bequemsten durch Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure auf Nitroterephthsäure dargestellt.

Die β -Estersäure wurde in der Regel aus Benzol umkrystallisiert. Sie bildet gewöhnlich Nadeln, bisweilen jedoch auch derbe Krystalle. Mit heißem Wasser lassen sich Lösungen herstellen, die mehr als 2·8% enthalten; die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung enthält in 100 cm³ ungefähr 0·3 bis 0·6 g (Schätzungen auf Grund der Beobachtungen bei präparativen Arbeiten).

Aus Benzol krystallisiert die β -Estersäure wasserfrei, dagegen aus Wasser mit einer Molekel Krystallwasser.

0·4618 g aus Wasser umkrystallisierte lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0336 g oder 7·28%. Die Formel C₉H₇O₆N.H₂O verlangt 7·41%.

Die Zusammensetzung des Körpers wurde durch eine Titration geprüft.

0·2075 g wasserfreie Substanz verbrauchten in der Kälte 18·2 cm³ einer 0·05137 normalen Barytlösung. Nach Zusatz eines Überschusses der Barytlösung, Kochen und Rücktitrieren des Überschusses betrug der gesammte Verbrauch an Barytlösung 36·5 cm³. Das Moleculargewicht berechnet sich aus der Titration in der Kälte zu 221·9, aus der Verseifung zu 221·3. Die Formel C₉H₇O₆N verlangt 225·1.

Die krystallwasserhaltige Estersäure schmilzt im Capillarrohre theilweise schon unter 80°.

Die β -Estersäure entsteht bei der Einwirkung von Methylalkohol mit oder ohne Mineralsäuren auf Nitroterephthsäure, als Nebenproduct in untergeordneter Menge auch bei der Verseifung des Neutralesters mit Kali. Zur Darstellung eignet sich am besten die Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

Einwirkung von Methylalkohol und wenig Schwefelsäure auf Nitroterephthsäure.

10·12 g Nitroterephthsäure wurden in 50 cm³ Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 5 cm³ concentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde am Wasserbade erhitzt. Dann

wurde 29 Stunden stehen gelassen, in Wasser gegossen und unter Kochsalzzusatz ziemlich erschöpfend ausgeäthert. Durch wiederholtes Umkristallisieren des Ätherrückstandes aus Benzol konnte die Hauptmenge der entstandenen β -Estersäure rein erhalten werden (Schmelzpunkt $133\frac{1}{2}$ bis 135°). Eine kleine Menge freier Säure konnte durch Abfiltrieren des in Benzol schwer löslichen Anteils gewonnen werden. Die Mutterlaugen enthielten Gemische von Neutralester mit wenig Estersäure, die durch Verreiben mit kaltem, sehr verdünntem Ammoniak getrennt wurden; die ammoniakalischen Lösungen gaben noch etwas β -Estersäure, die durch Ansäuern, Ausäthern und Umkristallisieren des Ätherrückstandes aus Benzol gewonnen wurde (Schmelzpunkt 131 bis 133°).

Ausbeute: $2 \cdot 80$ g Neutralester, $7 \cdot 11$ g β -Estersäure, $0 \cdot 04$ g freie Säure, $0 \cdot 13$ g Mischfractionen.

Ein zweiter Versuch wurde behufs Darstellung des Neutralesters gemacht. $12 \cdot 23$ g Nitroterephthsäure wurden mit 100 cm^3 Methylalkohol und 10 cm^3 concentrirter Schwefelsäure $5\frac{1}{4}$ Stunden gekocht, rasch auf die Hälfte eingedampft und abgekühlt. Es krystallisierten $9 \cdot 85$ g Neutralester vom Schmelzpunkt 73 bis 74° aus. Durch Verdünnen des Filtrats mit Wasser wurde noch etwas unreinerer Neutralester ausgeschieden. Die Mutterlauge gab beim Ausäthern und Schütteln des Äthers mit kalihältigem Wasser noch etwas Neutralester und freie Säure. Gesammtausbeute $11 \cdot 86$ g Neutralester, $1 \cdot 68$ g freie Säure. Dieses Verfahren ist die bequemste Darstellungsmethode für Neutralester.

Einwirkung von Methylalkohol und viel Schwefelsäure auf Nitroterephthsäure.

In die Lösung von 10 g Nitroterephthsäure in 50 cm^3 Methylalkohol wurden unter Wasserkühlung 50 cm^3 concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Erwärmung wurde dabei nicht völlig vermieden. Nach zwanzigstündigem Stehen wurde das Gemisch in viel Wasser gegossen und die organische Substanz theils durch Abfiltrieren der Krystallisation, theils durch wiederholtes Ausäthern der Mutterlauge gewonnen. Die

Trennung des Gemisches wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol vorgenommen, wobei freie Säure größtentheils ungelöst blieb und β -Estersäure auskrystallisierte; die letzten Mutterlaugen wurden bisweilen mit Petroläther gefällt, wobei der unreine Neutralester sich zuerst als Öl abschied. Die unreinen Neutralesterfractionen wurden durch Verreiben mit kaltem, sehr verdünntem Ammoniak von Estersäuren befreit. Hierdurch wurden zwei Fractionen erhalten, die möglicherweise α -Estersäure enthalten konnten. Die eine schmolz bei 168 bis 181° und wog 0·05 g. Die andere schmolz, als sie durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen worden war, bei 110 bis 118°, nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 119 bis 129° und wog 0·38 g; sie war frei von erheblichen Mengen Neutralester, da sie in sehr verdünntem Ammoniak völlig löslich war. Wenn hierdurch auch der Verdacht auf Gegenwart von α -Estersäure entstand, so konnte sie doch nicht isoliert werden.

Abgesehen von diesen Mischfractionen wurden 1·69 g freie Säure, 2·51 g β -Estersäure (Schmelzpunkt 132 $\frac{1}{2}$ bis 134°) und 5·66 g Neutralester gewonnen.

Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf Nitroterephthsäure.

(Von R. Piesen.)

Die Lösung von 4 g Nitroterephthsäure in 30 cm³ Methylalkohol wurde mit 25 cm³ eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohols versetzt, nach neunzehnstündigem Stehen mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Beim Kochen des Ätherrückstandes mit Benzol blieben 0·3 g freie Säure ungelöst. Aus der eingegangenen Benzollösung wurden durch Ligroin 2·64 g β -Estersäure vom Schmelzpunkte 133 bis 133 $\frac{1}{2}$ ° gefällt.

Einwirkung von Methylalkohol auf Nitroterephthsäure bei Abwesenheit von Mineralsäuren.

(Von R. Piesen.)

5 g Nitroterephthsäure wurden mit 30 cm³ Methylalkohol 30 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Die Röhre

enthielt dann eine Krystallisation, die wesentlich aus unveränderter Säure bestand. Nachdem diese abfiltriert war, wurde die Lösung abgedampft. Der Abdampfrückstand wurde aus Benzol umkristallisiert oder daraus durch Ligroin gefällt. So wurden $0\cdot32\text{ g}$ β -Estersäure vom Schmelzpunkte $133\frac{1}{2}^{\circ}$ erhalten. $4\cdot5\text{ g}$ Säure wurden unverändert zurückgewonnen.

Einwirkung von Jodmethyl auf das saure nitroterephthal-saure Kali.

(Von R. Piesen.)

14 g saures Kalisalz wurden mit 8 g Jodmethyl und 100 cm^3 Methylalkohol 40 Stunden am Rückflussküller erhitzt. Ungelöst blieb unverändertes Kalisalz, aus dem die Nitroterephtalsäure durch Zersetzen mit Salzsäure und Auskochen der Ausscheidung mit Benzol zurückgewonnen werden konnte; das Benzol nahm nur wenig auf.

Die methylalkoholische Lösung wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Das Benzol nahm α -Estersäure und Neutralester auf, die durch Umkristallisieren getrennt wurden. So wurden $0\cdot22\text{ g}$ α -Estersäure (Schmelzpunkt $174\frac{1}{2}$ bis 175°) und $0\cdot2\text{ g}$ Neutralester erhalten. Letzterer schmolz nach der Reinigung durch Fällen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser bei 70° .

Verseifung des neutralen Nitroterephthalsäuremethylesters durch Kali.

Es wurde die für die Bildung der Estersäure berechnete Kalimenge angewendet. Bei den ersten Versuchen wurde die ätherische Lösung der Reactionsprodukte behufs Trennung von Neutralester und Estersäure mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt. Die alkalische Lösung enthielt dann nur freie Säure, und zwar viel mehr, als der bei der Verseifung angewendeten Kalimenge entsprach. So wurden aus $4\cdot17\text{ g}$ Neutralester $2\cdot31\text{ g}$ freie Säure neben $1\cdot28\text{ g}$ unveränderten Neutralestern, aus $7\cdot69\text{ g}$ Neutralester nicht weniger als $6\cdot51\text{ g}$ freie Säure (neben $0\cdot21\text{ g}$ Neutralester) gewonnen. Hieraus

geht klar hervor, dass selbst sehr verdünnte, kalte Kalilauge rasch verseift. Als bei der Aufarbeitung diese leichte Verseifbarkeit der Estersäure berücksichtigt wurde, konnte sie ohne Schwierigkeit isoliert werden.

Zur heißen Lösung von $5 \cdot 11\text{ g}$ Neutralester in 100 cm^3 Methylalkohol wurden innerhalb einer Viertelstunde $20 \cdot 9\text{ cm}^3$ einer $1 \cdot 023$ normalen Kalilauge zutropfen gelassen; die Reaction war zum Schlusse neutral. Dann wurde stark eingedampft, wobei leider ein beträchtlicher Verlust eintrat, und in Wasser gegossen. Durch Ausäthern wurde Neutralester vom Schmelzpunkte 72 bis 74° gewonnen. Die wässrige Lösung wurde dann angesäuert und erschöpfend ausgeäthert; die Nitroterephitalsäure und ihre Estersäure gehen leicht in den Äther über. Der Ätherrückstand wurde mit Benzol ausgekocht, wobei etwas Nitroterephitalsäure ungelöst blieb. Aus der Benzollösung krystallisierte zuerst α -Estersäure vom Schmelzpunkte 171 bis 173° , welche durch Umkrystallisieren aus Wasser auf den Schmelzpunkt 174 bis $175\frac{1}{2}^\circ$ gebracht wurde. In der Mutterlauge blieben Gemische von α - und β -Estersäure, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser und aus Benzol möglichst getrennt wurden. Die erhaltene β -Estersäure schmolz bei 130 bis 131° . Durch Verreiben mit einer gleichen Menge β -Estersäure, die mit Methylalkohol und Schwefelsäure hergestellt worden war und bei 130 bis 132° schmolz, wurde keine Änderung des Schmelzpunktes bewirkt. Somit ist die Bildung von β -Estersäure hinreichend nachgewiesen.

Ausbeute: $0 \cdot 42\text{ g}$ Neutralester, $0 \cdot 24\text{ g}$ freie Säure, $2 \cdot 42\text{ g}$ α -Estersäure, $0 \cdot 32\text{ g}$ β -Estersäure, $0 \cdot 10\text{ g}$ unreinere β -Estersäure (Schmelzpunkt 121 bis 125°), $0 \cdot 02\text{ g}$ Gemische.

Durch Zusatz von 26 cm^3 concentrirter Schwefelsäure zu einer Lösung von $5 \cdot 29\text{ g}$ Neutralester in 26 cm^3 Methylalkohol, wobei mit Wasser gekühlt, aber Erwärmung nicht völlig vermieden wurde, und 23-stündigtes Stehen des Gemisches trat keine merkliche Verseifung ein. Es konnten $5 \cdot 10\text{ g}$ Neutralester zurückgewonnen werden; andere Körper waren nicht nachweisbar.

**Verseifung des Neutralesters durch methylalkoholischen
Chlorwasserstoff.**

(Von O. Breyer.)

In die Lösung von 7 g Nitroterephthalsäuremethylester in 50 cm³ Methylalkohol wurde 20 Stunden unter Erhitzen Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Beim Umkristallisieren des Ätherrückstandes aus Benzol blieben 2 g Nitroterephthalsäure ungelöst, die nach dem Reinigen durch Wasser und Thierkohle bei 262° schmolz. Aus dem Benzol krystallisierte α -Estersäure ($3\frac{1}{2}$ g), die nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 175° schmolz. In der Mutterlauge blieb eine geringe Menge Neutralester.

Besprechung der Versuche.

Das Verhalten der Nitroterephthalsäure bei der Veresterung entspricht in jeder Beziehung den von mir für die Veresterung der Dicarbonsäuren angegebenen Regeln.¹ Das der Nitrogruppe benachbarte Carboxyl ist das stärkere; demgemäß wird es bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz leichter verestert, beziehungsweise die hiebei entstehende Estersäure hat die kleinere Affinitätskonstante, da in ihr das schwächere Carboxyl frei bleibt.

Das der Nitrogruppe benachbarte Carboxyl ist zugleich das weniger reaktionsfähige bei jenen Reaktionen, welche durch die »sterischen Hinderungen« beeinflusst werden. Daher ist es bei der Veresterung der Säure durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure dasträger reagierende; es bildet sich die β -Estersäure, in der dieses Carboxyl frei ist und die daher die größere Affinitätskonstante hat. Dasselbe Carboxyl reagiert auch bei der Verseifung des Neutralesters träger; man erhält daher bei der Verseifung überwiegend jene Estersäure, in der das der Nitrogruppe benachbarte Carboxyl noch verestert ist und die daher isomer ist mit der aus der Säure durch Methylalkohol entstehenden. Die Verseifung durch Chlorwasserstoff und durch Kali gab

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 141 (1895); 18, 630 (1897).

als Hauptproduct dieselbe Estersäure; das gleiche war bei der Hemipinsäure beobachtet worden.¹

Die Veresterung der Nitroterephtalsäure mit einem Gemische gleicher Raumtheile Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure hat β -Estersäure geliefert, gerade so wie die Veresterung bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure. Die β -Estersäure ist jedenfalls direct aus der Nitroterephtalsäure entstanden. Sie kann nicht der Verseifung des gebildeten Neutralesters ihre Entstehung verdanken. Denn ein im vorstehenden mitgetheilter Versuch lehrt, dass Neutralester durch das Gemisch gleicher Raumtheile Methylalkohol und Schwefelsäure unter gleichen Bedingungen kaum angegriffen wird. Der Versuch führt also zu dem Schlusse, dass bei Säuren, welche kein Anhydrid bilden, kein specifischer, von der Wirkung verdünter Säuren verschiedener Einfluss concentrirter Schwefelsäure auf die Esterbildung nachweisbar ist.² Zu dem gleichen Schlusse hatte bereits das Verhalten der 3-Nitrophtalsäure³ geführt, obwohl bei dieser Säure Anhydridbildung möglich ist. Man kann daher bis auf weiteres annehmen, dass ein specifischer Einfluss des Zusatzes von viel Schwefelsäure auf den Verlauf der Bildung von Estersäuren aus Säure und Alkohol nur auftritt, wenn die Säure leicht in Anhydrid übergeht; das Auftreten des Anhydrids als Zwischenproduct kann auf den Reactionsverlauf Einfluss nehmen, wofür die Hemipinsäure ein Beispiel bietet.⁴

Die Veresterung der Nitroterephtalsäure mit Methylalkohol allein liefert dieselbe Estersäure, wie die Veresterung bei Gegenwart von Mineralsäuren. Dasselbe wurde bereits bei der Brom- und Oxyterephthalsäure,⁵ sowie bei der 4-Nitroptal-

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 92 (1895).

² Vergl. Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges., 28, 3127 (1895); Monatshefte für Chemie, 16, 142 (1895); 18, 646, 650, 652 (1897); Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie, 21, 653 (1900).

³ Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 808 (1900).

⁴ Monatshefte für Chemie, 18, 647 (1897).

⁵ Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie, 21, 653 (1900).

säure¹ und 4-Oxyphtalsäure² gefunden. Das Verhalten der Nitroterephtalsäure liefert eine weitere Stütze für die Annahme, dass es dem Einflusse einer intermediären Anhydridbildung zuzuschreiben ist, wenn in einzelnen Fällen (Hemipinsäure,³ 3-Nitrophtalsäure⁴) die Veresterung der Säure mit Alkoholen mit und ohne Gegenwart von Mineralsäuren verschiedene Estersäuren liefert.

Zusammenfassung.

Es werden die beiden Methylestersäuren der Nitroterephtalsäure beschrieben und ihre Bildungsweisen angegeben; dieselben stehen sämmtlich mit den vom Verfasser für die Veresterung von Dicarbonsäuren aufgestellten Regeln in Einklang. Ferner wird eine Darstellungsmethode für den neutralen Methyl-ester mitgetheilt.

Abweichend von der Hemipinsäure und 3-Nitrophtalsäure ist bei der Nitroterephtalsäure jene Estersäure, welche aus der Säure durch Alkohol und Mineralsäuren entsteht, durch die Fähigkeit ausgezeichnet, Krystallwasser zu binden.

Die Einwirkung von Methylalkohol auf Nitroterephtalsäure liefert bei Abwesenheit von Mineralsäuren, sowie bei Gegenwart von wenig oder viel Schwefelsäure dieselbe Estersäure. Hierin liegt eine Stütze für die Annahme, dass das hieron abweichende Verhalten einiger substituierter Phtalsäuren durch intermediäre Anhydridbildung hervorgerufen wird.

¹ Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 812 (1900).

² Wegscheider und Piesen, Monatshefte für Chemie, 23 (1900).

³ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 18, 655 (1897).

⁴ Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 809 (1900).