

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XVI. Abhandlung:
Über Abkömmlinge der Aminoterephthalsäure
 von
Paul Cahn-Speyer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Die im folgenden mitgeteilten Versuche, welche auf Veranlassung des Herrn Prof. Wegscheider in den Jahren 1901 bis 1902 ausgeführt wurden, betreffen größtenteils die Veresterung der Aminoterephthalsäure. Anschließend sind einige Beobachtungen über die Acetaminoterephthalsäure sowie ein Versuch über die Einwirkung von Jodmethyl auf Silberhemipinat mitgeteilt.

A. Aminoterephthalsäure.

Die Aminoterephthalsäure wurde aus Nitroterephthalsäure, die ich nach der Vorschrift Wegscheider's¹ darstellte, durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure nach den Angaben Bittner's² gewonnen, und zwar ging dieses mit Portionen von je 10 g Nitroterephthalsäure sehr gut, indem ich daraus 8·3 g Reduktionsprodukt erhielt (theoretisch: 8·57 g). Dieses war völlig frei von

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 622 (1900).

² Ibid., 21, 639 (1900).

unverändert gebliebener Nitrosäure, was ich durch fraktionierte Kristallisation aus einem großen Überschuß heißen Wassers erkannte. Bittner reinigte die Säure durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit essigsaurem Natron; ich stieß hiebei auf Schwierigkeiten, offenbar weil zur glatten Durchführung dieses Reinigungsverfahrens die Einhaltung bestimmter Konzentrationen erforderlich ist. Daher habe ich es vorgezogen, die Säure partienweise aus viel Alkohol umzukristallisieren, in dem sie sehr schwer löslich ist.¹ Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurde die Säure verbrannt; folgendes Resultat kennzeichnete ihre Reinheit.

0·2246 g Substanz gaben 0·4337 g CO₂ und 0·0765 g H₂O.

Berechnet für C₈H₇O₄N C 53·03, H 3·90%.

Gefunden C 52·67, H 3·81%.

Außer in den erwähnten Lösungsmitteln Wasser und Alkohol ist Aminoterephthalsäure fast unlöslich in Äther, Benzol, Eisessig, Petroläther, Aceton und Chloroform. Erwähnenswert ist die äußerst intensive violette Fluoreszenz, die überall auftritt, wo sich nur eine Spur Säure gelöst hat, sowohl in Kalilauge als in indifferenten Lösungsmitteln. Dieselbe Fluoreszenz zeigen auch die Ester dieser Säure; für den Neutral-ester sowie für die freie Säure geben dies bereits Warren de la Rue und Müller² an, welche den Methyl- und Äthylester aus den entsprechenden Nitroterephthalsäureestern dargestellt haben. Seither ist der neutrale Methylester noch von Ahrens³ dargestellt und auch analysiert worden.

a) Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure.

Erster Versuch.

5 g Säure wurden in 100 cm³ absoluten Methylalkohols in der Hitze gelöst und unter fortwährendem Erhitzen am Rückflußkühler trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet.

¹ Bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit siehe J. H. Süss, Monatshefte für Chemie, 26, 1334 (1905).

² Ann. Chem. Pharm., 121, 92 (1862).

³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 1636 (1886).

Es kristallisierte unreiner Neutralester aus, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit wenig Methylalkohol nachgewaschen wurde. Weitere Mengen davon wurden gewonnen, indem die Lösung zur Hälfte eingedampft und mit viel Wasser versetzt wurde, wobei nach längerem Stehen Kristallisation eintrat, ferner durch Ausäthern des Filtrates. Die ausgeätherte Lösung schied beim Neutralisieren der Salzsäure mit Alkali reichliche Mengen von freier Säure aus.

Ausbeute: 0·45g Neutralester, 4·2g freie Säure.

Der unreine neutrale Aminoterephthalsäuredimethylester wurde mehrmals aus Benzol umkristallisiert bis zum konstant bleibenden Schmelzpunkt 133 bis 134°. Das Produkt war in Ammoniak unlöslich. Hieraus und aus der Analyse ergab sich, daß Neutralester vorlag.

0·215 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0·4854 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N$: 29·66% OCH₃, gefunden: 29·84%.

Der Neutralester ist ein gelblich gefärbtes Pulver, wird aber bei Behandlung mit Tierkohle rein weiß; er kristallisiert beim langsamen Verdunsten aus Benzol in kleinen Nadeln. Er ist in der Kälte leicht löslich in Aceton und Chloroform, in der Wärme in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol und Äther. Ahrens erhielt den Neutralester aus dem Silbersalz mit Jodmethyl und durch Reduktion des Nitroterephthalsäuredimethylesters. Er gibt den Schmelzpunkt 126° an, also um 7° tiefer, als ihn mein reines Produkt zeigte.

Zweiter Versuch.

5 g Säure wurden mit 100 cm³ Methylalkohol übergossen, zu der Suspension 10 cm³ eines mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Methylalkohols zugefügt und 24 Stunden stehen gelassen. Da die Aufarbeitung dieses Versuches keine Esterbildung erkennen ließ, wurde ein gleiches Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die hiebei entstandene dunkle Lösung blieb nach dem Erkalten und 12 stündigem Stehen unverändert. Nach dieser Zeit wurde sie mit Wasser verdünnt und die gelbe Kristallisation abgesaugt. Diese schmolz zwischen 190 bis 215° zu einer trüben Flüssigkeit unter Gasentwicklung vor und

nach dem Schmelzen. Ähnlich verhielt sich die Substanz, die durch Ausäthern der Lauge gewonnen wurde. Daher wurden beide vereinigt und in wässriger Suspension mit kaltem verdünntem Ammoniak behandelt. Ungelöst blieben dabei $0 \cdot 2\text{ g}$ einer Substanz, die unter 120° schmolz, also jedenfalls unreiner Neutralester war. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag nach dem Trocknen 6 Stunden im Soxhletapparat mit Benzol extrahiert. Dabei war fast alles in Benzol gegangen, das abdestilliert wurde und einen Rückstand hinterließ, der von 208 bis 211° schmolz. Durch Lösen dieser Substanz in kaltem Methylalkohol und vorsichtiges Fällen mit Wasser erhielt ich den Schmelzpunkt 213° , den ich durch weiteres Umkristallisieren nicht erhöhen konnte. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug bei diesem Versuche $0 \cdot 5\text{ g}$; die fehlende freie Säure wurde durch Konzentrieren der ausgeätherten Lösung gewonnen.

Bei 4stündigem Kochen von 5 g Säure mit 100 cm^3 Methylalkohol und 10 cm^3 mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohols entsteht überwiegend Neutralester, daneben Estersäure, die beide durch Ausäthern gewonnen werden.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 213° ist, wie sich aus dem folgenden ergibt, 2-Aminoterephthal-4-Methylestersäure. Sie ist in der Kälte leicht löslich in Aceton, Methylalkohol und Äther. Ihre elektrische Leitfähigkeit wurde von J. H. Süss¹ bestimmt.

Die Methoxylbestimmung ergab:

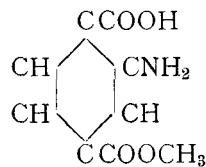
$0 \cdot 2308\text{ g}$ Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten $0 \cdot 2787\text{ g}$ AgJ.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$: $15 \cdot 91\%$ OCH_3 , gefunden: $15 \cdot 96\%$.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 213° ist unzweifelhaft eine Estersäure, was aus der Analyse, der Darstellungsmethode und aus ihrer leichten Verseifbarkeit zu freier Amidoterephthalsäure mittels Kali mit Bestimmtheit hervorgeht. Um auch über die Stellung des veresterten Carboxyls etwas sagen zu können, wurde die Estersäure der Diazotierung unterworfen. $1/2\text{ g}$ Estersäure wurde in Kali gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt,

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1334 (1905).

dann mit 60 cm^3 $1/10$ normaler Schwefelsäurelösung versetzt. Nun wurden sehr langsam, unter fortwährendem Umrühren mit dem Glasstabe, 10 cm^3 wässriger Nitritlösung ($0 \cdot 192\text{ g NaNO}_2$ enthaltend) zutropfen gelassen. Der Titer der Nitritlösung war mit Permanganatlösung (gestellt mit Mohr'schem Salz) bestimmt worden. Beim Zufließen des Nitrits trat keine Erwärmung ein, dagegen, allerdings sehr langsam, klare Lösung. Bleibende Blaufärbung eines Jodkaliumstärkepapieres trat erst nach Zugabe eines elften Kubikzentimeters Nitritlösung auf. Nun wurde am Sandbad kurze Zeit aufgekocht und die Lösung nach dem Erkalten ausgeäthert; der Äther hinterließ $0 \cdot 4\text{ g}$ einer von 148 bis 157° schmelzenden stickstofffreien Substanz. Diese gab mit Eisenchlorid in wässriger Lösung purpurrote Färbung. Aus verdünntem Methylalkohol ließ sie sich bis zum konstanten Schmelzpunkt 177° umkristallisieren. Sie war also mit der von Bittner¹ erhaltenen *b*-Oxyterephthalamethylestersäure identisch. Sie war in Chloroform löslich und gab beim Verseifen mit Kali freie Oxyterephthalsäure, die im Schwefelsäurebad nicht schmilzt und mit Eisenchlorid dieselbe charakteristische Färbung wie die Estersäure gibt. Daraus folgt, daß die Estersäure vom Schmelzpunkt 213° als 2-Aminotephthal-4-Methylestersäure anzusprechen ist, von folgender Struktur:



b) Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

In das auf Zimmertemperatur abgekühlte Gemisch von 150 cm^3 Methylalkohol und 150 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure wurden 10 g Säure eingetragen und zwei Tage stehen gelassen. Hiebei trat anscheinend Sulfatbildung, aber keine nachweisbare Veresterung ein. Daher wurde der Versuch modifiziert

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 649 bis 652 (1900).

In ein noch warmes Gemisch von 100 cm^3 Methylalkohol und 100 cm^3 Schwefelsäure wurden 10 g Säure partienweise eingetragen und dabei sofort ein Farbenumschlag von Gelb in Weiß, also wahrscheinlich die Bildung des Sulfats der Säure, beobachtet, welche Reaktion bei dem früheren Versuch in der Kälte erst nach 48 Stunden eintrat. Nun wurde 6 Stunden am Wasserbad erhitzt und die dunkle Lösung nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde der Ammoniakbehandlung unterworfen, wobei aus der Lösung $0\cdot2\text{ g}$ ziemlich reiner 2-Aminoterephthal-4-Estersäure gewonnen wurden. Der Rückstand, bestehend aus schmutzigelben Blättchen, wog $0\cdot5\text{ g}$ und schmolz von 120 bis 125° , war also unreiner Neutralester. Nach dem Ausäthern wurde die Lösung so lange mit Kalilauge versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel, d. i. die Lösung nur noch schwach sauer reagierte. Der Niederschlag, bestehend aus einer bräunlich-gelben und einer weißen Schichte (Kaliumsulfat) wurde abgesaugt und zur Befreiung von K_2SO_4 so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat mit Chlorbaryum in saurer Lösung keine Fällung gab. Der gewaschene Filterrückstand ergab nach der Ammoniakbehandlung $1\cdot6\text{ g}$ reine freie Säure und $6\cdot5\text{ g}$ unreinen Neutralester, der durch Umkristallisieren aus Benzol auf den Schmelzpunkt 133 bis 134° gebracht wurde. Aus der Mutterlauge konnte nichts mehr gewonnen werden. Dies ist die bequemste Methode zur Darstellung des Neutralesters.

Ausbeute: $7\cdot0\text{ g}$ Neutralester, $0\cdot2\text{ g}$ 4-Estersäure, $1\cdot6\text{ g}$ freie Säure.

c) Veresterung mit Methylalkohol allein.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß im offenen Gefäß keine merkliche Einwirkung von Alkohol auf Säure stattfindet, wurden 5 g Säure mit 50 cm^3 Methylalkohol $11\frac{1}{2}$ Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Es war keine Einwirkung nachweisbar. Nach weiterem $14\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen wurde der Inhalt des Rohres unter Nachspülen mit Methylalkohol auf ein Filter gegossen. Die Lösung enthielt nach dem Abdestillieren des Methylalkohols $0\cdot5\text{ g}$ einer Substanz, die bei 180° unter

Zersetzung weich wurde, aber bei 275° noch nicht klar geschmolzen war. Nach dem Resultate einer Titration bestand dieselbe aus Estersäure und freier Säure. Der Rückstand war ebenfalls ein Gemisch dieser beiden. Beide Fraktionen wurden vereinigt und mit Benzol ausgekocht. Aus der benzolischen Lösung kristallisierte die Estersäure in gelben Flocken aus. Sie zeigte den Schmelzpunkt 213° . Die Identität mit der bisher erhaltenen Estersäure wurde durch einen Mischungsschmelzpunkt festgestellt.

Ausbeute: Reine Estersäure 1 g, freie Säure 3·8 g; Neutralester wurde nicht beobachtet.

d) Behandlung des neutralen Silbersalzes mit Jodmethyl.

Ahrens (siehe oben) hat diese Reaktion durchgeführt und dabei den Dimethylester erhalten. Da er nichts Näheres darüber angibt, habe ich die Reaktion sowohl in der Kälte als in der Wärme untersucht.

Die Darstellung des Silbersalzes war folgende: 10 g Säure wurden in überschüssiger Ammoniaklösung gelöst und auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Das rötliche Ammonsalz wurde in heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit Silbernitrat gefällt, das sofort ausfallende weiße Silbersalz rasch abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Dann wurde es im Dunklen ins Vakuum gestellt und schließlich bei 100° getrocknet. Es zersetzt sich in feuchtem Zustand sehr rasch, nach dem Trocknen lässt es sich in pulverisiertem Zustand sogar am Licht einige Zeit gut aufbewahren. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0·444 g Silbersalz gaben bei vorsichtigem Glühen in einem weiten Porzellantiegel 0·2355 g Ag.

Berechnet für $C_8H_5O_4NAg_2$: 54·7% Ag, gefunden: 53·04%.

1. Versuch in der Wärme.

11 g trockenes Silbersalz (zirka 5 g Säure entsprechend) wurden in 20 g Jodmethyl (d. i. mehr als das Doppelte der berechneten Menge) eingetragen und dann 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurde das überschüssige Jodmethyl

durch Durchblasen von Luft entfernt und der Rückstand mit Methylalkohol ausgekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein rötliches Öl, das im Vakuum fest wurde. Dieses wurde mit Ammoniak behandelt, wobei 4g Neutralester vom Schmelzpunkt 120 bis 125° ungelöst blieben. Aus der Lösung wurde durch Ansäuern 1g Estersäure (Schmelzpunkt 199 bis 203°) gefällt. Beide Produkte konnten durch Reinigung leicht auf den Schmelzpunkt 133 bis 134°, respektive 213° gebracht werden.

2. Versuche in der Kälte.

Bei Zimmertemperatur reagiert das Silbersalz außerordentlich träge mit Jodmethyl.

In 30g Jodmethyl wurden unter Wasserkühlung 17g Silbersalz (7.79 g Säure entsprechend) eingetragen und 24 Stunden stehen gelassen. Da das Jodmethyl nach dieser Zeit verdunstet war, wurde frisches zugegeben und weitere 48 Stunden stehen gelassen. Nach Entfernung des Überschusses von Jodmethyl wurde das Reaktionsprodukt 5 Stunden mit wenig Methylalkohol ausgekocht. Dabei wurden 0.3g einer Estersäure vom Schmelzpunkt 200 bis 207° erhalten, den ich durch Umkristallisieren aus Benzol auf 213° erhöhen konnte; die Identität dieser Estersäure mit der früher (mit HCl) erhaltenen bewies ich dadurch, daß ein Gemisch von gleichen Teilen beider Estersäuren ebenfalls bei 213° schmolz. Der Silberrückstand wurde in wässriger Suspension mit Ammoniak verrieben, wobei der größte Teil in Lösung ging. Aus dieser wurde mit Salzsäure ein Gemisch von Aminoterephthalsäure und Chlor-silber gefällt, aus dem beim Auskochen mit Methylalkohol 7g Aminoterephthalsäure in Lösung gingen. Das Silbersalz der Säure war also zum größten Teil nicht in Reaktion getreten. Der kleine ungelöste Teil war gelb und erwies sich als Jod-silber. Mit Ausnahme von 0.3g Estersäure war also bei diesem Versuche keine Veresterung eingetreten.

Die Bildung der Estersäure gehört in die Reihe der von Wegscheider¹ besprochenen abnormen Reaktionen bei der

¹ Monatshefte für Chemie, 28, 79 (1907).

Einwirkung von Halogenalkylen auf Salze. Sie bleibt aus, wenn entweder Wasserspuren sorgfältig ausgeschlossen oder die Anwendung des Methylalkohols bei der Aufarbeitung vermieden wird, wie folgende Versuche zeigen.

Um Wasser möglichst auszuschließen, wurde der Versuch unter Anwendung von mit Chlorcalcium getrocknetem, genau bei 43° übergehendem Jodmethyl in einem durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben wiederholt. Nach mehrtagigem Stehen wurde das Jodmethyl durch einen mit Schwefelsäure getrockneten Luftstrom entfernt. Die Aufarbeitung geschah wie früher. Hier konnte Estersäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, sondern das Silbersalz wurde nicht merklich angegriffen.

Auch ohne sorgfältigen Wasserausschluß konnte die Bildung von Estersäure vermieden werden. Als das Silbersalz, nachdem es einige Tage mit Jodmethyl im verschlossenen Kolben gestanden und dann vom Jodmethyl befreit war, nicht mit Methylalkohol, sondern mit Benzol ausgekocht wurde, ging keine Estersäure in Lösung, obwohl sie in Benzol genügend löslich ist. Die Bildung des Silbersalzes der Estersäure ist allerdings dadurch nicht ausgeschlossen.

Wahrscheinlich entsteht bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das Silbersalz infolge der Gegenwart von Wasserspuren etwas freie Aminoterephthalsäure, die dann beim Auskochen mit Methylalkohol bei Gegenwart von etwas Jodmethyl die Estersäure gibt.

Eine Verseifung von zuerst gebildetem Neutralester ist sehr unwahrscheinlich, weil dieser überhaupt bei der Reaktion nicht nachgewiesen werden konnte und jedenfalls unter den Versuchsbedingungen nur sehr langsam verseift würde. Die Einwirkung von Jodmethyl auf intermediär gebildetes saures Silbersalz ist nicht anzunehmen, weil das saure Kalisalz Methylierung am Stickstoff gibt und folgender Versuch ein analoges Verhalten des sauren Silbersalzes wahrscheinlich macht.

3 g Aminoterephthalsäure wurden in so viel Methylalkohol gelöst, daß in der Kälte nichts auskristallisierte, ein kleiner Überschuß von Jodmethyl zugegeben, die zur Bildung des

sauren Salzes nötige Menge Silberoxyd (dargestellt durch Fällen der berechneten Menge Silbernitrat mit Ätzkali) eingetragen und 48 Stunden stehen gelassen. Dann wurde vom gelblichen Silbersalz abfiltriert, die Lösung bis zu einem Drittel ihres Volums im Vakuum abdestilliert, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherauszug bestand aus 0·5 g Methylaminoterephthalsäure vom Schmelzpunkt 265°, welche auch aus dem sauren Kalisalz entsteht, wie im folgenden beschrieben wird. Durch Neutralisieren der ausgeätherten Lösung fiel der größte Teil der verwendeten Substanz in Form von unveränderter Aminoterephthalsäure aus.

e) Behandlung des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl.

Da ich das saure Kalisalz in fester Form aus wässriger Lösung nicht erhalten konnte, was dadurch zu erklären ist, daß das neutrale Kalisalz und die freie Säure schwerer löslich sind als das saure Kalisalz, wurden 5 g Säure in heißem Methylalkohol gelöst und zu der Lösung die zur Bildung des sauren Salzes notwendige Menge Kali (in 5 cm³ Wasser gelöst) zugegeben.¹ Dann wurde nach Zugabe von 8 g Jodmethyl 19¹/₂ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde aus der Lösung mit sehr viel Wasser ein Körper gefällt, der zwischen 191 bis 250° unter Zersetzung schmolz.

Er war in Benzol nahezu vollkommen unlöslich, dagegen wie die Estersäure vom Schmelzpunkt 213° leicht löslich in kaltem Methylalkohol. Durch Fällen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser und fünfmaliges Wiederholen dieses Vorganges wurde daraus eine Substanz vom Schmelzpunkt 265° (unkorr.)² unter Zersetzung erhalten.

Dieser Körper war Methylaminoterephthalsäure. Folgendes war das Resultat einer Bestimmung von Methyl am Stickstoff nach Herzig und Meyer:

0·2014 g Substanz gaben bei 200 bis 230° 0·2405 g AgJ.

Berechnet für C₉H₉O₄N: 7·7% CH₃, gefunden 7·6%.

¹ Bei Anwendung von alkoholischer Lauge schied sich ein Niederschlag aus.

² Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt, wie Herr Faltis seither gefunden hat, etwas höher. Wegscheider.

Daß tatsächlich eine stickstoffmethylierte Substanz vorliegt, geht aus der Unverseifbarkeit zu freier Säure sowie aus dem Mißlingen des Versuches hervor, sie durch Diazotieren und Verkochen in die Oxyterephthalestsäure vom Schmelzpunkt 206 bis 208°¹ überzuführen.

Auch bei Einwirkung von überschüssigem Kali bildet sich Methylaminoterephthalsäure. 2 g Aminoterephthalsäure wurden in Kalilauge (4 Mol KHO auf 1 Mol Säure) gelöst, mit Jodmethyl im Überschuß versetzt und 4 Stunden gekocht. Das durch Ausäthern gewonnene Reaktionsprodukt schmolz nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol unscharf unter Zersetzung bei 277 bis 279° und gab bei der N-Methylbestimmung ungefähr die der Methylaminoterephthalsäure entsprechenden Zahlen.² Durch mehrstündiges Ausziehen mit kaltem Äther konnte daraus Methylaminoterephthalsäure vom Schmelzpunkt 265° gewonnen werden.

f) Halbverseifung des Neutralesters.

1. Mit Kali.

5 g Neutralester wurden in heißer methylalkoholischer Lösung mit 7·3 cm³ einer wässerigen Kalilösung (0·1835 g KOH im Kubikzentimeter) versetzt und die Lösung am Rückflußkühler 2 Stunden bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus gekocht, dann in der Schale zur Trockene abgedampft und der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. Dabei blieben gegen 2 $\frac{1}{2}$ g Neutralester ungelöst, aus der Lösung wurden durch Salzsäure ungefähr 2 $\frac{1}{4}$ g freie Säure gefällt.

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 649 bis 652 (1900).

² Von diesem Präparat hat Herr J. H. Süss eine Leitfähigkeitsbestimmung gemacht (Monatshefte für Chemie, 26, 1335 [1905]). Seither hat aber Herr Faltis gefunden, daß unter diesen Umständen auch Dimethylaminoterephthalsäure entsteht. Das Cahn-Speyer'sche Präparat war ein Gemisch von Methylaminoterephthalsäure mit Aminoterephthalsäure und Dimethylaminoterephthalsäure. Die Affinitätskonstante der reinen Methylaminoterephthalsäure ist nach einer Messung von Herrn N. L. Müller etwas kleiner als die von Süss an dem unreinen Präparat gefundene Zahl. Wegscheider.

Darauf nahm ich einen analogen Versuch mit methylalkoholischer Lauge vor, wobei nur 1 Stunde gekocht wurde, ohne den Eintritt der neutralen Reaktion abzuwarten. Die Aufarbeitung war dieselbe wie früher. 2 g Neutralester blieben im Rückstand, während durch Ansäuern der Lösung 2 g einer Estersäure vom Schmelzpunkt 198 bis 202° gefällt wurden. Diese wurde aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert und schmolz nach der Reinigung bei 213°. Nach dem Resultat eines Mischungsschmelzpunktes war sie mit der 2-Aminoterephthal-4-Estersäure identisch.

2. Mit Chlorwasserstoff.

Trockenes Salzsäuregas wurde 10 Stunden lang in die siedende methylalkoholische Lösung von 5 g Neutralester eingeleitet. Hierauf wurde der Alkohol teilweise abdestilliert, Wasser zugesetzt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Abdunsten einen 4·8 g wiegenden Rückstand, der mit Ammoniak verrieben wurde. Hierbei ging $1\frac{1}{2}$ g annähernd reiner 2-Aminoterephthal-4-Estersäure in Lösung, während 4 g unverseifter Neutralester ungelöst blieben.

B. Acetaminoterephthalsäure.

5 g staubtrockene Aminoterephthalsäure wurden mit 12 g Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten tritt ein Farbenumschlag von Gelb in Weiß ein, ohne daß sich die Substanz löst.¹ Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in viel Wasser gegossen und der fast rein weiße Niederschlag abgesaugt. Er wurde bei 100° getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert, bis der in der Mutterlauge bleibende Anteil sich bei der Schmelzpunktsbestimmung ähnlich verhielt wie die auskristallisierte Säure. Die so gereinigte Säure zersetzt sich unter Verkohlung bei ungefähr 355°.² Die Ausbeute ist

¹ Energischere Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetaminoterephthalsäure ist kürzlich von Bogert, Wiggin und Sinclair (Journ. Am. chem. soc., 29, 86 [1907]) untersucht worden.

² Bogert, Wiggin und Sinclair (a. a. O.) haben die Säure aus dem entsprechenden Acetxylid dargestellt und finden Dunkelwerden bei 256°, Zersetzung über 300°.

fast quantitativ. Die Analysen stimmten auf Acetaminoterephthalsäure.

- I. 0·2207 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0754 g H₂O und 0·4321 g CO₂.
 II. 0·3988 g Substanz wurden zur Acetylbestimmung nach Wenzel verwendet. Vorgelegt wurden 20·0 cm³ 1/10 normale Kalilauge. Das Zurücktitrieren verbrauchte 2·9 cm³ H₂SO₄ (22·1 cm³ H₂SO₄ neutralisierten 21·4 cm³ KHO).

Berechnet für C₈H₇O₄N... 3·90 % H, 53·02 % C, 0 % CH₃CO.

Berechnet für C₁₀H₉O₅N... 4·06 % H, 53·79 % C, 19·3 % CH₃CO.

Gefunden..... 3·79 % H, 53·38 % C, 18·6 % CH₃CO.

Sie unterscheidet sich von der nicht acetylierten Säure durch das Fehlen der Fluoreszenz. Ferner ist sie in den bei der Aminoterephthalsäure angegebenen Lösungsmitteln (Wasserausgenommen) bedeutend schwerer löslich als diese. Aus Wasser scheidet sie sich in Form von samtweichen, verfilzten, schwach gelblichen Nadelchen aus. Ihre Leitfähigkeit wurde von Süß bestimmt.¹

Eine von Kunckell und Hecker² erhaltene Dicarbonsäure C₁₀H₉O₅N ist wahrscheinlich von der Acetaminoterephthalsäure verschieden, da sich die Kunckell-Hecker'sche Säure aus Äther umkristallisierten ließ.

Die Entacetylierung der Acetaminoterephthalsäure wurde in folgender Weise durchgeführt.³ 20 g Acetaminoterephthalsäure wurden mit verdünnter Schwefelsäure (3 Volumen H₂SO₄, 2 Volumen H₂O) zum Sieden erhitzt. Es trat bald Essigsäuregeruch und Lösung ein. Nach 3 Viertelstunden wurde stark mit Wasser verdünnt und mit Natriumcarbonat nahezu neutralisiert. Der ausfallende gelbe Niederschlag (15 g) erwies sich als acetylfrei.

0·3543 g Substanz wurden unter Vorlage von 25 cm³ 1/10 normaler Kalilauge der Acetylbestimmung nach Wenzel unterworfen. Beim Zurücktitrieren wurden 24·95 cm³ 1/10 normaler Kalilauge gefunden.

¹ Monatsh. für Chemie, 26, 1335 (1905). Der Zersetzungspunkt ist dort irrtümlich als Schmelzpunkt bezeichnet.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 33, 2650 (1900).

³ Seither wurde die Entacetylierung in wenig abweichender Weise auch von Bogert, Wiggin und Sinclair (a. a. O.) durchgeführt.

Silbersalz. Acetaminoterephthalsäure wurde in Ammoniak gelöst, zur Trockene verdampft, in heißem Wasser aufgenommen, von einer geringen Menge ungelöster Substanz abfiltriert und mit Silbernitrat gefällt. Der weiße käsige Niederschlag färbt sich beim Trocknen violett.

0·306 g bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben 0·1456 g Ag.

Gefunden: 47·6 % Ag, berechnet für $C_{10}H_7O_5N\text{Ag}_2$: 49·4 %.

Durch Fällen der Lösung des sauren Kalisalzes mit Silbernitrat entsteht ebenfalls das neutrale Silbersalz.

0·2655 g Silbersalz gaben 0·1275 g Ag.

Berechnet: 49·4 %, gefunden: 48·0 % Ag.

Saures Kalisalz. Das feste Salz konnte nicht durch Auflösen von 1 Mol Säure in 2 Mol Kalilauge, Zugabe eines zweiten Mol Säure und Einengen erhalten werden. Wohl aber wurde es erhalten, als 5 g Acetaminoterephthalsäure in Methylalkohol gelöst und mit der für das saure Salz erforderlichen Menge methylalkoholischer Kalilauge versetzt wurden. Beim Einengen der Lösung fällt das saure Kalisalz in weißen Schuppen aus. Es enthält lufttrocken eine Molekel Kristallwasser.

0·3255 g Substanz verloren bei 100° 0·0174 g H_2O , bei 130 bis 140° 0·0046 g, zusammen 0·0220 g H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_8O_5NK + H_2O$: 6·45 %, gefunden: 6·76 %.

0·3035 g getrocknete Substanz gaben 0·0995 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_{10}H_8O_5NK$: 14·98 % K, gefunden: 14·72 %.

Ester der Acetaminoterephthalsäure können durch Acetylieren der entsprechenden Aminoterephthalsäureester erhalten werden. Der neutrale Methylester der Acetaminoterephthalsäure schmilzt bei 167°, die 2-Acetaminoterephthal-4-methylestersäure bei 163°.¹

¹ Die Leitfähigkeit dieses Präparates wurde von Süß bestimmt (Monatshefte für Chemie, 26, 1336 [1905]). Der Schmelzpunkt 163° konnte von Herrn Faltis nicht wieder erhalten werden. Herr Faltis fand 208°. Auch das Cahn-Speyer'sche Präparat zeigte nach jahrelangem Liegen den Schmelzpunkt 196 bis 199°. Herr Cahn-Speyer hat daher vielleicht eine polymorphe Form in Händen gehabt.

Methylacetylaminoterephthalsäure vom Schmelzpunkt 255° (unter Zersetzung) wurde durch Acetylieren der Methylaminoterephthalsäure erhalten.¹

C. Einwirkung von Jodmethyl auf hemipinsaures Silber.

Die Bildung von Estersäure bei der Einwirkung von Jodmethyl auf aminoterephthalsaures Silber veranlaßte zur Untersuchung der gleichen Reaktion bei dem viel reaktionsfähigeren hemipinsauren Silber. Das aus 5 g Hemipinsäure bereitete Silbersalz wurde 2 Tage in der Kälte mit Jodmethyl stehen gelassen, das Jodmethyl verdunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Der Benzolrückstand wurde in Vakuum fest. Beim Behandeln mit kaltem, verdünntem Ammoniak blieben 5·2 g Neutralester² (Schmelzpunkt ungereinigt 48 bis 55°) unlöslich. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde durch Essigsäure 0·1 g einer bei 115 bis 118° schmelzenden Substanz gefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol zeigte sie den Schmelzpunkt 121° und die Eisenreaktion der Hemipin-*a*-Methylestersäure.³

Letztere verdankt ihre Entstehung wohl der intermediären Bildung von saurem Silbersalz.⁴ Denn bei der Einwirkung von Jodmethyl auf letzteres ist die Bildung von *a*-Estersäure zu erwarten⁵ und andere Reaktionen, welche *a*-Estersäure liefern könnten (Verseifung des Neutralesters, Veresterung des Anhydrids), können unter den obigen Versuchsbedingungen wohl nicht eingetreten sein.

¹ Leitfähigkeitsbestimmung bei Süss, Monatshefte für Chemie, 26, 1336 (1905). Die Identität des Präparates bedarf übrigens erneuter Prüfung. Die Untersuchung der Veresterung der Aminoterephthalsäure und ihrer am Stickstoff substituierten Abkömmlinge wird in meinem Laboratorium fortgesetzt.

Wegscheider.

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 90 (1895).

³ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 3, 362 (1882); 16, 93 (1895).

⁴ Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 28, 82 (1907), Nr. 8.

⁵ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 133 bis 135 (1895).