

336. F. Ahrens: Ueber Derivate der Terephtalsäure.

(Eingegangen am 11. Juni.)

I. Ueberführung der Terephtalsäure in Trimellithsäure.

Nachdem Traugott Sandmeyer gezeigt hatte, dass die Amido-benzoësauren in glatter Weise in Cyanbenzoësauren und dann durch Verseifung in die entsprechenden Dicarbonsäuren übergeführt werden können, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer zu untersuchen begonnen, ob auch die Amidoderivate der Dicarbonsäuren, der Phtalsäuren nach der Sandmeyer'schen Reaction in Cyanverbindungen und Tricarbonsäuren umgewandelt werden können. Es wurden zuerst mit der Amidoterephtalsäure Versuche angestellt. Aber es zeigte sich bald, dass hier beim Arbeiten nach den Sandmeyer'schen Vorschriften keine Resultate erzielt wurden, denn die Amidoterephtalsäure ist so schwach basisch, dass sie sich nur mit viel concentrirter Säure zu Salzen zu vereinigen vermag, und ihre Salze sind so unbeständig, dass sie schon bei Anwesenheit von Wasser in ihre Componenten gespalten werden. Diese Umstände verhindern die Ausführung der Sandmeyer'schen Reaction in ihrer gewöhnlichen Form, da nach dem Gesagten die Diazotirung der Amidoterephtalsäure in verdünnten Lösungen nicht möglich ist.

Um diesem Uebelstande abzuhelpen, wurde zunächst versucht, die Basicität der Amidoterephtalsäure und somit ihre Löslichkeit in Säuren zu verstärken, dadurch, dass der Wasserstoff der Carboxylgruppen durch Methylgruppen ersetzt, die Säure in einen Aether übergeführt wurde. Aber auch dieser Weg zeigte sich nicht als zweckmässig, da selbst die Salze des Aethers durch Wasser zersetzt werden.

Deshalb wurde von mir die Diazotirung der Amidoterephtalsäure nach der alten Methode durch Einleiten von salpetriger Säure ausgeführt und der Versuch, wie folgt, angestellt.

1 Theil Amidoterephtalsäure wurde in einer kleinen Porzellanschale fein gepulvert, mit 1 Theil concentrirter Salzsäure übergossen, das Ganze zu einem Brei angerührt und einige Zeit stehen gelassen; dann wurde durch den Brei ein kräftiger Strom salpetriger Säure 10 Minuten durchgeleitet und die Masse in die siedende Cyankaliumkupfersulfatlösung langsam unter fortwährendem Umrühren eingetragen.

Diese Lösung wurde so bereitet, dass 6 g Kupfersulfat in 50 g Wasser gelöst und in die heisse Lösung 10 g Cyankalium allmählich eingetragen wurden. Es entsteht zuerst ein Niederschlag, der sich aber beim weiteren Kochen wieder löst.

Beim Eintragen des Diazoterephtalsäurechlorids in diese heisse Lösung trat eine heftige Gasentwicklung ein, so dass es zweckmässig ist, den Versuch in einem geräumigen Gefäss anzustellen. Die

entstandene braune Lösung wurde erkalten gelassen und die Cyanterephthalsäure, die in der stark alkalischen Lösung aufgelöst war, durch Säuren auszufällen versucht, wobei das unlösliche Cyankupfer mit ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und, nach dem Auswaschen mit Alkohol extrahirt, wobei sich aber zeigte, dass derselbe gar keine organische Substanz enthielt. Die entstandene Säure musste also leicht löslich und im Filtrat enthalten sein. Dies wurde daher mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunsten gelassen. Es resultirte eine gelbe, amorphe Masse, die sich nicht umkrystallisiren und reinigen liess, aber doch in diesem rohen Zustande annähernd den Stickstoffgehalt der Cyanterephthalsäure zeigte.

Stickstoffbestimmung.

0.1530 g der Substanz ergaben, mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, 10 cem Stickstoff bei 11° C. und 752 mm Barometerstand.

Ber. für C_6H_3	$\begin{array}{c} \diagup \text{COOH} \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \diagdown \text{CN} \\ \diagup \text{COOH} \end{array}$	Gefunden
N	7.3	7.7 pCt.

Da das Reactionsproduct in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, wurde versucht, dasselbe durch Umkrystallisiren zu reinigen, allein es schied sich immer in Häuten am Rande des Gefässes aus. (Ob es eine wirkliche Cyanverbindung ist oder nicht vielmehr Phtalimid-

carbonsäure, C_6H_3 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \text{CN} \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \text{COOH} \end{array}$ oder C_6H_3 $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{---} \text{C} \text{---} \\ \text{C(NH)} \\ \text{---} \text{O} \\ \text{COOH} \end{array}$, oder vielleicht ein Gemisch beider, lasse ich dahingestellt.)

Ich hielt es daher für besser, gleich das Rohproduct zu verseifen. In einem weiten langen Probierrohr wurde das gelbe Product so lange mit Kalilauge aufgeköcht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr zu bemerken war. Zweckmässig ist es, die Kalilauge in mässiger Verdünnung anzuwenden, auch nicht zu stark und durchaus nicht länger als zur Beendigung der Ammoniakentwicklung zu kochen, da sonst die eine Carboxylgruppe abgespalten wird und die Trimellithsäure in Isophthalsäure übergeht.

Die alkalische Lösung wurde dann angesäuert, von dem Angeschiedenen, welches zum grössten Theil aus Isophthalsäure bestand, abfiltrirt und die Lösung mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Körper zurück, der, mit wenig kaltem Wasser digerirt, sich löste. Die Lösung wurde einige Male mit Thierkohle aufgeköcht und dann der Krystallisation überlassen. Das erst nach mehreren Tagen sich Ausscheidende zeigte den Schmelzpunkt der Trimellithsäure, 216—217° C. Eine Analyse des Silber-

salzes zeigte dann auch, dass man es mit einer dreibasischen Säure zu thun hatte.

0.3150 g Substanz lieferten 0.1930 g Silber oder 61.3 pCt., entsprechend der Formel $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} COOAg \\ COOAg \\ COOAg \end{array} \right.$.

Berechnet	Gefunden
61.1	61.3 pCt.

Beim Erhitzen geht die freie Säure unter Abspaltung von Wasser in ein Anhydrid über, wie dies v. Baeyer bei der Trimellithsäure beobachtet hat.

II. Derivate der Terephtalsäure.

Bei der Darstellung der Ausgangsmaterialien zur vorstehenden Arbeit wurde ich gewahr, dass verschiedene Abkömmlinge der Terephtalsäure, die ich für diese Untersuchungen brauchte, noch gar nicht dargestellt und untersucht waren, so z. B. der Nitroterephtalsäure-

methyläther, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} COOCH_3 \\ NO_2 \\ COOCH_3 \end{array} \right.$, dessen ich behufs der Darstellung

des Amidoäthers bedurfte.

Der Körper wird leicht erhalten, wenn man das Silbersalz mit Jodmethyl am Rückflusskühler aufkocht. Das Reactionsproduct wird mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt der Ester in prachtvollen Prismen, die bei 70° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.2130 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupfer verbrannt, 10 ccm Stickstoff bei 10° C. und 755 mm Barometerstand, entsprechend 5.65 pCt.

Berechnet	Gefunden
5.8	5.65 pCt.

Amidoterephtalsäuredimethyläther, $C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} COOCH_3 \\ NH_2 \\ COOCH_3 \end{array} \right.$.

Derselbe kann aus dem Nitroester durch Reduction, sowie aus dem entsprechenden Silbersalze mit Jodmethyl dargestellt werden. Er krystallisirt am Besten aus der ätherischen Lösung beim langsamen Verdunsten.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 126° C., seine alkoholische und ätherische Lösung zeigen im hohen Grade die blaue Fluorescenz, welche Warren de la Rue und H. Müller als charakteristisch für die Amidoterephtalsäure und ihre Derivate beobachtet haben.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

0.2140 g der Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei 11° C. und 753 mm Barometerstand, entsprechend 6.63 pCt.

Berechnet	Gefunden
6.67	6.63 pCt.

Das salzsaure Salz des Aethers, $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup COOCH_3 \\ -NH_2 \cdot HCl \\ \diagdown COOCH_3 \end{matrix}$

wurde erhalten, indem trocknes Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Esters geleitet wurde. Schon nach kurzer Zeit schied sich das Salz in weissen Nadeln aus. Es ist sehr unbeständig, Wasserzusatz spaltet es sogleich in seine Componenten.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0.2150 g Substanz gaben 0.1204 pCt. AgCl.

Berechnet	Gefunden
Cl 14.2	13.9 pCt.

Das Platindoppelsalz, $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup COOCH_3 \\ -NH_2 \cdot HCl \\ \diagdown COOCH_3 \end{matrix} \cdot PtCl_4 \begin{matrix} \diagup COOCH_3 \\ -NH_2 \cdot HCl \\ \diagdown COOCH_3 \end{matrix} C_6H_5$

fiel aus der alkoholisch-salzsaurer Lösung auf Zusatz von Platinchloridlösung als schön krystallinischer Niederschlag aus.

Eine Platinbestimmung ergab:

0.2235 g Substanz lieferten nach dem Glühen 0.0533 g Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt 23.65	23.8 pCt.

Darstellung einer Chlorterephtalsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COOH \\ -Cl \\ \diagdown COOH \end{matrix}$.

Ich stellte den Versuch, wie folgt, an:

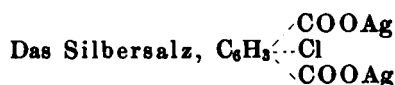
1 Theil Amidoterephtalsäure wurde mit 1.2 Theil concentrirter Salzsäure und 3 Theile Kupferchlorür innig gemengt, in ein Kölbchen gebracht und unter Erwärmen und heftigem Umschütteln langsam aus einem Tropftrichter 0.4 Theile Natriumnitrit zufließen gelassen. Es trat bald eine heftige Reaction ein, Stickstoff entwich reichlich; aus der Anfangs bei der Reaction vorhandenen braunen Lösung schied sich bald ein gelblich weisser Niederschlag, die Monochlorterephtalsäure aus. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und umkrystallisirt. Die Monochlorterephtalsäure ist löslich in viel

heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, man krystallisiert sie am besten aus heissem Wasser oder aus sehr verdünntem Alkohol um. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

Eine Chlorbestimmung der Säure ergab:

0.1720 g Substanz lieferten 0.1216 Chlorsilber oder 17,53 pCt. Cl.

Berechnet	Gefunden
17.7	17.53 pCt.

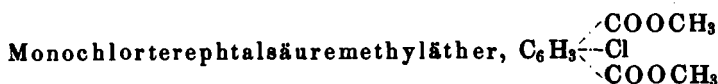


entsteht, wenn man das Ammoniumsalz der Säure mit Silbernitrat fällt; es ist ein weisser Niederschlag, der sich am Licht etwas bräunt.

Eine Analyse desselben ergab:

0.2476 g Substanz lieferten 0.1290 g Silber.

Berechnet	Gefunden
52.04	52.1 pCt.

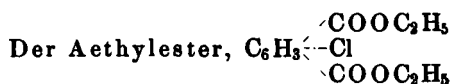


wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die holzgeistige Lösung der Säure erhalten und durch Wasser ausgefällt. Der so erhaltene Aether lässt sich aus Methylalkohol in seidenglänzenden Blättchen erhalten. Sehr leicht lösen ihn Alkohol und Aether, schwierig ist er in Wasser löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 60° C.

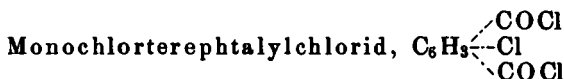
Der gleiche Aether wurde auch mittelst Jodmethyl aus dem Silbersalz dargestellt. So wird indessen der Aether weniger schön und rein als mittelst Holzgeist und Salzsäuregas erhalten.

0.1908 g Substanz gaben 0.1222 g AgCl.

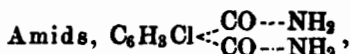
Berechnet	Gefunden
15.53	15.83 pCt.



wurde genau nach oben beschriebenen Methoden dargestellt, er bildet ein Oel, das nicht erstarrt.



wird in der üblichen Weise mittelst Phosphorpentachlorid erhalten; es siedet gegen 300° und erstarrt theilweise krystallinisch. Ich benutzte dasselbe lediglich zur Darstellung des



das mittelst Ammoncarbonat leicht erhalten wird. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Krusten. Schmelzpunkt oberhalb 300°:

	Berechnet	Gefunden
N	14.1	14.25 pCt.

Ich bin mit der Umwandlung der amidirten Phtalsäuren der Ortho- und Metareihe in Tricarbonensäuren beschäftigt.

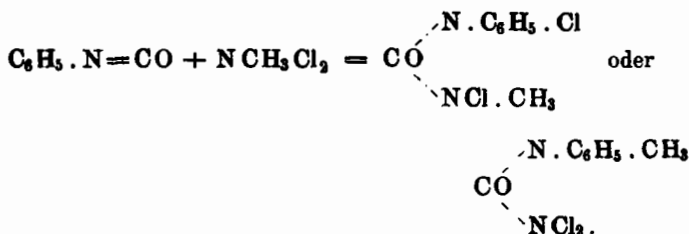
Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

337. Ludwig Gattermann: Ueber die Einwirkung von halogensubstituirten Aminen auf Phenylcyanat.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Wie man durch die Einwirkung von Aminen auf Phenylisocyanat zu substituirten Harnstoffen gelangt so stand zu erwarten, dass bei Anwendung von halogensubstituirten Aminen Harnstoffe entstehen müssen, deren Amidwasserstoff ebenfalls durch Halogene ersetzt ist. So konnte z. B. Dichlormethylamin mit Phenylecyanat nach folgender Gleichung reagieren:



Lässt man äquivalente Mengen von Phenylecyanat und Dichlormethylamin längere Zeit in der Kälte stehen, so beginnen sich nach einem Tage Krystallnadeln auszuscheiden und nach 2—3 Tagen ist