

575. Victor Meyer und J. J. Sudborough: Weiteres über die Esterbildung aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 10. November.)

Das Erscheinen unserer früheren Abhandlung über das Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren hat einige, unsere Beobachtungen bestätigende Publicationen sowie mehrere private Zuschriften zur Folge gehabt, von welchen letzteren einige ein allgemeineres Interesse haben und deshalb hier besprochen werden mögen.

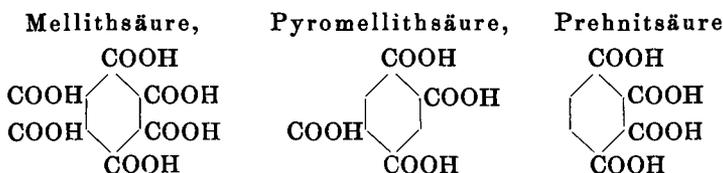
Unter den zahlreichen Belegen, welche wir für das Gesetz beigetragen haben, dass die Benzoësäuren, in welchen beide Orthostellungen neben der Carboxylgruppe besetzt sind, mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester geben, waren von besonderer Beweiskraft die folgenden:

1. Von den beiden isomeren Dibrombenzoësäuren:



gibt die erstere über 90 pCt. Ester, die zweite gar keinen Ester.

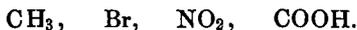
2. Die 3 Säuren der Mellithsäuregruppe:



zeigen folgendes, von der Theorie vorhergesehenes Verhalten:

Mellithsäure gibt gar keinen Ester, Pyromellithsäure gibt glatt einen neutralen Tetramethylester, die isomere Prennitsäure gibt nur einen zweifachsauren Dimethylester.

Die Gültigkeit des Gesetzes ist bisher bewiesen für die Gruppen:



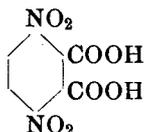
Für die Hydroxylgruppe gilt dasselbe nicht oder nur im beschränkten Maasse, wie denn überhaupt die Hydroxylsäuren sich beim Esterificiren ganz anders verhalten als die nicht hydroxylirten substituirten Benzoësäuren. Während letztere sämmtlich ca. 90 pCt. Ester liefern, giebt z. B. die Salicylsäure bei weitem weniger Ester und erzeugt denselben viel langsamer.

Nach dem Erscheinen unserer letzten Publication erhielten wir zunächst ein Schreiben des Hrn. Prof. Stohmann, welcher ein prächtiges Präparat von Trimesinsäure übersandte, um an demselben das neue Gesetz zu erproben. Wir überzeugten uns sogleich, dass

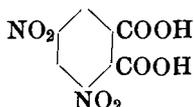
die Säure — wie zu erwarten war — mehr als 90 pCt. des von Stohmann auf anderem Wege erhaltenen Esters giebt.

Hr. Prof. Will lenkte in einer freundlichen Zuschrift unsere Aufmerksamkeit auf die nitrirten Phtalsäuren, welche ebenfalls das Gesetz bestätigen.

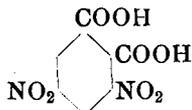
Die Säure



lieferte ihm mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester, während die isomere Säure:

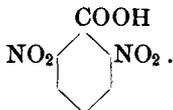


leicht einen Ester, aber, entsprechend der Theorie, nur einen einfach alkylirten, giebt. Weiter giebt die Säure



nach Beilstein und Kurbatow¹⁾ mit Alkohol und Salzsäure einen Monoester.

Noch erwähne ich ein Schreiben des Herrn Dr. Eduard Martz in Stuttgart, welcher eine in unserer letzten Mittheilung vorausgesehene Reaction, schon vor dem Erscheinen unserer Arbeit, studirt und bestätigt hat. Wir machten darauf aufmerksam, dass die neue Regel sich voraussichtlich gut zur Trennung von Säuregemischen werde verwerthen lassen. Bei der Nitrirung von *o*-Nitrobenzoësäure entstehen nach Griess 3 isomere Dinitrobenzoësäuren, deren Trennung mit Hilfe der Barytsalze nur schwierig ausgeführt werden kann. Unter ihnen befindet sich die bisher schwer zugängliche Säure



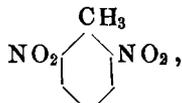
Wir sprachen die Erwartung aus, dass sich dieselbe von ihren Isomeren werde trennen lassen, da sie durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificirt werden könne. Hr. Dr. Martz hat nun bei der Esterificirung jenes Säuregemisches gefunden, dass ein Theil der Säure

¹⁾ Ann. d. Chem. 202, 227.

der Esterbildung entgeht und er erkannte diesen in der That als fast reine *o-o*-Dinitrobenzoësäure.

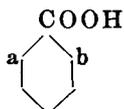
Wir haben in Folge dessen natürlich die Absicht, das Griess'sche Säuregemisch zu untersuchen, aufzugeben.

Dagegen haben wir mit Erfolg versucht, die *o-o*-Dinitrobenzoësäure auf einem anderen Wege zu gewinnen und auf ihr Verhalten zu prüfen. Durch die Güte der Chemischen Fabrik Griesheim erhielten wir ein Präparat von reinem *o-o*-Dinitrotoluol:



welches daselbst in grösserer Menge dargestellt und von Hrn. Dr. Lepsius eingehend untersucht ist. Durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 150° C. wird dies leicht zu Dinitrobenzoësäure oxydirt, mit deren näherer Untersuchung wir Hrn. Cand. Benfey betrauten. Derselbe constatirte, dass schon die rohe Säure nur minimale Mengen Ester giebt, dass aber gerade die Nichtesterificirbarkeit der reinen Säure das beste Mittel zur völligen Reinigung abgiebt. Wird eine grössere Menge der rohen Säure mit Alkohol und Salzsäure behandelt und so von kleinen Beimengungen befreit, so erhält man die Säure völlig rein. Sie giebt dann keine Spur Ester.

Eine eingehende Untersuchung dieser Säure ist in Angriff genommen, da dieselbe den Ausgangspunkt für die Gewinnung von unsymmetrisch substituirtten Benzoësäuren der Formel 1, 2, 6:



bildet. Hr. Benfey hat damit begonnen, dieselbe zu untersuchen, indem er zunächst die Nitro- zur Amidosäure reducirt und die Amidogruppe durch andere Reste zu ersetzen versucht.

Nachdem nun eine so grosse Anzahl von Bestätigungen für die neue Regelmässigkeit vorliegt, waren wir überrascht, in der Literatur einem sehr bestimmten Ausnahmefalle zu begegnen.

Graebe ¹⁾ hat schon vor Jahren gefunden, dass die

Tetrachlorphtalsäure

mit Alkohol und Salzsäure zwar keinen neutralen, wohl aber einen sauren Aethylester bildet. Nach ihrer Constitution sollte sie aber gar keinen Ester liefern.

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 327.

Wir haben zunächst den Versuch Graebe's in der Methylreihe wiederholt.

Die erforderliche Säure wurde uns von der Fabrique de produits chimiques in Thann mit grosser Liberalität überlassen, wofür wir derselben zu bestem Dank verpflichtet sind.

Die Säure besass den richtigen Schmelzpunkt und erwies sich als rein. Sie gab mit Methylalkohol und Salzsäure reichlich einen sauren Ester, der beim Verdünnen mit Wasser ausfiel. Derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Er bildet farblose Nadeln, die sich leicht in Soda auflösen.

Er schmilzt bei 142° , wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Male bei 250° . Offenbar geht er in das Anhydrid über, wie dies Graebe ganz analog beim sauren Aethylester gefunden hat.

Zur Darstellung eines Silbersalzes wurde der saure Methylester in Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Der erhaltene weisse Niederschlag ergab:

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{CO}_2 \text{Ag}$.

Procente: 25.29.

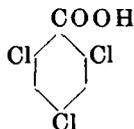
Gef. » 25.47.

Als wir 0.5 g der Säure, gelöst in 10 ccm Methylalkohol, statt in der Kälte, in der Kochhitze eine Stunde lang mit trockenem Salzsäuregas behandelten, erhielten wir als Hauptproduct wiederum den sauren Ester, aus welchem indessen durch Scheidung mittels Natronlauge eine sehr kleine Menge des neutralen Methylesters (Schmelzpunkt $92-93^{\circ}$) erhalten wurde, welchen schon Graebe durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl gewonnen hat.

Sonach steht fest, dass die Tetrachlorphtalsäure sich anders verhält als nach unseren sonstigen, zahlreichen Erfahrungen zu erwarten war.

Zur Erklärung dieser Erscheinung könnte man zunächst daran denken, dass das Chlor, welches wir bisher überhaupt noch nicht geprüft hatten, nicht in analoger Weise wirke wie Brom, Nitro und Methyl.

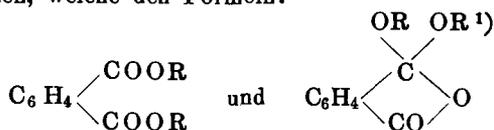
Wir haben zu diesem Zwecke die bisher unbekannte Säure



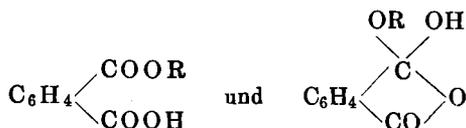
dargestellt (wir berichten darüber weiter unten), fanden aber ihr Verhalten durchaus normal. Dieselbe giebt mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester.

Sonach wirkt das Chlor ebenso verhindernd, wie die übrigen indifferenten Gruppen und das Carboxyl.

Unter diesen Umständen möchten wir, wenn auch zunächst unter allem Vorbehalt, auf eine Hypothese zurückkommen, welche Graebe schon früher einmal ausgesprochen und auch experimentell behandelt hat, nämlich die, dass die Ester der substituirten Phtalsäuren eine abweichende Constitution haben oder vielleicht sogar in 2 Formen existiren können, welche den Formeln:



entsprechen. Den sauren Estern dürften dann die Formeln:

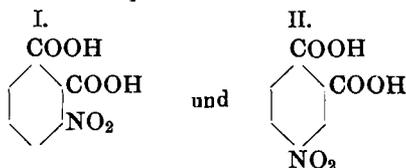


zukommen.

Sollten die bisher bekannten Ester der Tetrachlorphtalsäure keine wirklichen Ester sein, so wäre es verständlich, dass die Esterificirung dieser Säure dem allgemeinen Gesetz der Esterbildung nicht entspricht.

Angeregt durch diese Umstände, beabsichtigen wir die Frage nach der Natur der Ester der Tetrachlorphtalsäure, welche Graebe schon vor Jahren behandelt hat, von neuem experimentell in Angriff zu nehmen. Für den Fall, dass nur die eine der beiden, für den Ester angegebenen Formen existenzfähig sein sollte, wird es freilich schwierig sein, zu einem entscheidenden Resultate zu gelangen. Trotzdem gedenken wir zunächst den zuvor beschriebenen sauren Ester sowohl mit Hülfe seines Silbersalzes wie auf dem Wege über sein Chlorid in einen Dimethylester zu verwandeln, um diesen mit dem auf anderen Wege erhaltenen Dimethylester zu vergleichen.

Eine andere Beobachtung, welche als eine bestimmte Ausnahme von dem Gesetz gelten könnte, haben wir bisher in der Literatur nicht auffinden können. Immerhin sei auf einen Versuch von O. Miller hingewiesen, welcher die Andeutung einer solchen Ausnahme enthält und daher näher untersucht werden soll. Derselbe betrifft ebenfalls die substituirten Phtalsäuren. O. Miller untersuchte 2 isomere Nitrophtalsäuren der Formeln:



1) Entsprechend der Formel des Phtalylchlorides, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$.

Der Theorie nach sollte die Säure I mit Alkohol und Salzsäure nur einen Monoester, die Säure II dagegen einen Di-Ester liefern. Beides ist nach O. Miller ¹⁾ in der That der Fall. Er giebt aber an, dass die Säure I neben dem Monoester, welcher das Hauptproduct bildet, auch eine kleine Menge eines Di-Esters erzeugt habe. Wäre dies der Fall, so läge somit ein ähnlicher Fall vor, wie bei der Tetrachlorphtalsäure, allein dies erscheint auffallend, da nach den oben erwähnten Ergebnissen der Esterificirung bei den Dinitrophtalsäuren das Gesetz völlig bestätigt wird.

Es möge daher die Bemerkung gestattet sein, dass der von Miller angegebene Schmelzpunkt des Dimethylesters (45°) fast mit demjenigen des Esters der Mononitrobenzoesäure (47°) zusammenfällt. Sollte vielleicht bei der andauernden Einwirkung von Alkohol und Salzsäure ein kleiner Theil der Nitrophtalsäure unter Verlust — eines Kohlensäuremoleküls — in Mononitrobenzoesäure übergegangen sein?

Ich beabsichtige diese Frage zu prüfen, wie denn überhaupt die wenigen Fälle, welche sich dem Gesetz bisher nicht anpassen, eine genauere Untersuchung erheischen.

Ich wäre den Herren Fachgenossen, welchen etwa weitere derartige Beispiele bekannt sind, zu grossem Dank verbunden, wenn sie mich auf dieselben aufmerksam machen wollten.

Symmetrische Trichlorbenzoesäure.

Oben ist angegeben, aus welchem Grunde es nothwendig war, diese Säure darzustellen und auf ihr Verhalten bei der Esterificirung zu prüfen.

Als Ausgangspunkt diente das Trichloranilin, für welches es indessen bisher keine irgend ergiebige Darstellungsmethode gab.²⁾

Das bekannte Verfahren, welches Tribromanilin leicht und in beliebiger Menge liefert, versagt beim Chloriren gänzlich. Der Körper schien bisher überhaupt nur in kleinen Mengen erhalten worden zu sein. Wir haben folgende Methode angewandt, welche den Körper leicht in grösserer Menge darzustellen erlaubt.

Darstellung von Trichloranilin.

In eine Lösung von 50 g Anilin in 500 g Schwefelkohlenstoff oder Chloroform wird trocknes Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die ganze Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Krystallbrei, welcher aus salzsaurem Trichloranilin und den salzsauren Salzen chlorärmerer Aniline besteht. Auf Zusatz von Wasser wird das erstere zersetzt und die entstandenen Nebenproducte bleiben als salzsaure Salze in der wässrigen Lösung. Das Trichloranilin schmilzt nach dem Trocknen

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 234 und 243.

bei 75°, nach dem Sublimiren zeigt es einen Schmelzpunkt von 77°. Man erhält ungefähr 30 g Trichloranilin aus 50 g Anilin.

Ueberführung von Trichloranilin in symmetrische Trichlorbenzoësäure.

12 g Trichloranilin wurden mit 20 g concentrirter Salzsäure zerrieben und mit einer Lösung von Natriumnitrit in 100 g Wasser diazotirt.

Die Diazolösung liess man allmählich zu einer auf 90° erwärmten Lösung von 20 g Cyankalium und 18.6 g Kupfervitriol in 120 g Wasser tropfen und erhitze darauf das ganze noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und mit warmem Aether ausgezogen. Das durch Verdampfen des Aethers gewonnene rohe Nitril wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohre bei 200° verseift.

Der mit Wasser verdünnte Rohrinhalt wurde mit Aether ausgeschüttelt, die rohe Säure durch Lösen in Alkali und Ausfällen mittels verdünnter Säure gereinigt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpt. 160° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_6H_2Cl_3 \cdot COOH$.

Procente: Cl 47.22.

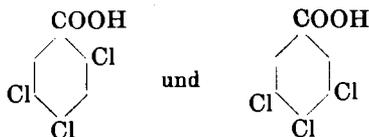
Gef. » » 46.98.

Esterbildung.

Die Säure wurde in der bekannten Weise mit Methylalkohol und Salzsäuregas behandelt. Sie ergab, nach Entfernung der wieder gewonnenen Säure, nur 0.75 pCt. eines Rückstandes; sie ist also, analog der Tribrombenzoësäure, nicht esterificirbar.

Das Resultat wurde sowohl in der Kälte wie in der Hitze erhalten ¹⁾.

Im Gegensatze zu der symmetrischen Trichlorbenzoësäure geben ihre Isomeren:



nach Beilstein und Kuhlberg ²⁾ und nach Salkowsky ³⁾ mit Alkohol und Salzsäure die entsprechenden Ester, welche bei 65° bezw. 86° schmelzen.

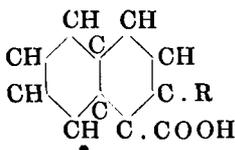
¹⁾ Ueber das interessante Verhalten des Chlorides dieser Säure gegen Wasser und Alkohol vergleiche man die vorstehende Abhandlung.

²⁾ Ann. d. Chem. 152, 237.

³⁾ Ann. d. Chem. 163, 32.

Diese Untersuchungen werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt, zumal in Hinsicht auf die muthmaasslichen stereochemischen Ursachen des Gesetzes, über welche wir uns früher geäußert haben.

Unter vielen sich darbietenden Fragen ist diejenige von besonderem Interesse, wie sich die substituirten Naphtoësäuren von der Formel:



verhalten.

Die Frage, ob diese Säuren durch Salzsäure und Alkohol esterificirbar sind oder nicht, ob also das mit einem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom dieselbe Rolle spielt, wie ein einwerthiges Radical, steht im nächsten Zusammenhange mit derjenigen nach der Configuration des Benzolmoleküls. Wir beabsichtigen daher, diese, freilich nicht ganz leicht zugänglichen Säuren auf ihr Verhalten beim Esterificiren zu untersuchen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

576. Victor Meyer: Ueber einige mehrfach nitrirte aromatische Körper.

(Eingegangen am 10. November.)

Die interessanten und umfassenden Publicationen des Hrn. Lobry de Bruyn¹⁾ über mehrfach nitrirte Verbindungen decken sich zum Theil — nämlich soweit es sich um Ersatz der Nitrogruppe durch Aethoxyl handelt — mit einer Anzahl von Beobachtungen, welche auch ich gemacht habe und welche ich, in Rücksicht auf die Priorität des Hrn. Lobry de Bruyn, natürlich nicht weiter verfolgen werde. Ich erlaube mir indessen — indem ich die erwähnten Befunde nur kurz berühre — eine Reihe von Beobachtungen mitzuthellen, welche mit denjenigen Lobry de Bruyn's nichts gemein haben und welche ich weiter zu studiren beabsichtige.

Wie schon früher mitgetheilt, führten meine Untersuchungen über die Esterbildung aromatischer Säuren mich auf die

symm. Trinitrobenzoësäure,

welche jetzt durch die chemische Fabrik Griesheim dargestellt wird und von welcher mir durch die Freundlichkeit der Direction erheb-

¹⁾ Rec. d. tr. ch. Pays bas 1894, 13, 101.