

262. W. Marekwald: Ueber einige Amylester substituierter Phtalsäuren.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 19. April 1902.)

Eine in Gemeinschaft mit Alex. McKenzie begonnene Untersuchung¹⁾ über Amylester der Phtalsäurereihe war in der Absicht unternommen worden, einen Weg zur Trennung der Amylalkohole des Fuselöles aufzufinden. Ein willkommener Erfolg dieser Untersuchung war die Reindarstellung des activen Amylalkohols durch die Nitrophthalestersäure hindurch. Diesem Verfahren ist das in der vorausgehenden Abhandlung beschriebene indessen so weit überlegen, dass das erstere in Zukunft praktisch nicht mehr in Betracht kommen dürfte.

Die Untersuchung der Amylestersäuren der Phtalsäurereihe hat aber in Bezug auf die Isomorphie der entsprechenden activen und inactiven Verbindungen einige interessante Ergebnisse geliefert, welche kurz mitgetheilt zu werden verdienen. Die Darstellung der reinen, activen 3-Nitrophthalsäure-1-Amylester ist in der oben angeführten Mittheilung ausführlich beschrieben worden. In dieser war bereits die Vermuthung ausgesprochen worden, dass diese Säure mit dem 3-Nitrophthalsäure-1-isoamy-lester nicht eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilde. Diese Frage sollte durch Feststellung der Schmelzpunktscurve der Gemische beider Säuren geklärt werden. Das ist inzwischen geschehen. Dabei hat sich eine früher mit allem Vorbehalt angeführte Muthmassung nicht bestätigt, welche dahin ging, dass eine etwas weniger als die Hälfte an activer Substanz enthaltende Mischung ein Maximum der Schmelzbarkeit zeigen würde. Die Verhältnisse liegen vielmehr ganz anders.

Die Schmelzpunkte der reinen Säuren und ihrer Gemische haben sich mit der wünschenswerthen Genauigkeit deswegen nicht feststellen lassen, weil alle Phtalestersäuren mehr oder minder geneigt sind, bei höherer Temperatur unter Alkoholabspaltung in die zugehörigen Säureanhydride überzugehen. Die 1-Amyl-3-nitrophthalsäuren sind zwar bei ihren Schmelzpunkten noch verhältnissmässig beständig; indessen genügt doch ein einige Minuten währendes Erhitzen auf die Schmelztemperatur, um den Schmelzpunkt merklich, d. h. um einige Hundertel Grade, herabzusetzen. Aus diesem Grunde wird es genügen, die Beobachtungsergebnisse kurz zu skizziren.

Bei Mischkrystallen hat man es bekanntlich nicht eigentlich mit einem Schmelzpunkte zu thun, sondern mit einem Schmelztemperatur-

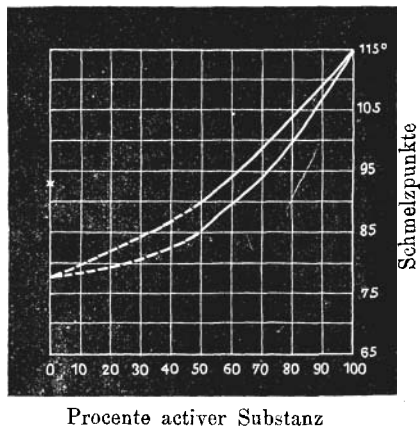
¹⁾ Diese Berichte 34, 485 [1901].

intervall, innerhalb dessen die feste Substanz zu schmelzen beginnt und sich schliesslich vollständig verflüssigt. Experimentell lässt sich diese Temperatur sicherer durch Beobachtung der Erstarrungstemperatur der Schmelze verfolgen.

Die ausgezogenen Curven (Fig. I) deuten an, innerhalb welcher Temperaturgrenzen eine beliebige Mischung der Estersäuren mit einem Gehalt von über 50 pCt. an activer Substanz schmilzt. Unterhalb dieser Grenze hat sich die Curve nicht mehr sicher verfolgen lassen. Der Grund wurde alsbald klar, als versucht wurde, den Erstarrungspunkt der reinen Isoamylestersäure und von Mischungen derselben mit wenig des activen Isomeren zu bestimmen.

Die 1-Isoamyl-3-nitroptalsäure schmilzt scharf bei 93.5° — der früher angegebene Schmelzpunkt von 95° ist ungenau —, und sie zeigt den gleichen Erstarrungspunkt, wenn die Schmelze nach dem Abkühlen bis auf wenige Grade unter den Schmelzpunkt durch Rühren zur Krystallisation gebracht wird. Kühlt man die Schmelze aber ruhig bis auf 70° ab, so steigt, wenn man nunmehr die Krystallisation durch Rühren einleitet, die Temperatur nur auf $77-78^{\circ}$ und bleibt dann bis zum gänzlichen Erstarren der Schmelze constant. Erhitzt man die so entstandene Krystallmasse kurz nach erfolgter Krystallisation wieder zum Schmelzen, so zeigt sie auch als Schmelzpunkt 78° , wartet man aber einige Stunden, so hat sich der Schmelzpunkt wieder auf den ursprünglichen Werth von 93.5° erhöht.

Diese Erscheinung ist so zu deuten, dass die 3-Nitroptal-1-isoamylestersäure in zwei allotropen Modificationen existirt, von denen die niedriger schmelzende sehr labil ist. Wenn wir nun die beiden Schmelzpunkte der Verbindung in das Schema (Fig. I) eintragen, so fällt die Beziehung des niedrigeren Schmelzpunktes zu dem ausgezogenen Theil der Schmelzpunktscurve in die Augen. Das legt die Vermuthung nahe, dass die bei 78° schmelzende Form der inactiven Säure mit der activen Säure isomorph ist, nicht dagegen die bei 93.5° schmelzende Form. Letztere scheint überhaupt nicht befähigt zu sein, eine nachweisbare Menge der activen Verbindung in fester Lösung aufzunehmen. So erklärt sich denn auch die Thatsache, dass die Reindarstellung der Isoamylestersäure, wenn man von käuflichem, etwa

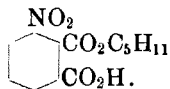


Procente activer Substanz

80 pCt. Isoamylalkohol enthaltendem Amylalkohol ausgeht, sehr leicht und ohne Anwendung der fractionirten Krystallisation gelingt. Ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren des Rohproductes genügt vollkommen.

Es ist nun begreiflich, dass sich der Feststellung der Schmelzpunkte von Gemischen der Isoamylestersäure mit wenig der activen Säure besondere Schwierigkeiten in den Weg stellen. Es scheiden sich je nach zufälligen Umständen bald Mischkrystalle von niedrigerem Schmelzpunkte, bald die hochschmelzende Modification aus. Die oben erwähnte Unbeständigkeit der Verbindungen in chemischer Beziehung kommt als erschwerendes Moment hinzu. Deshalb ist auf ein weiteres Studium dieser Verhältnisse verzichtet worden.

Im Anschluss hieran seien noch einige andere Amylester der Phtalsäurereihe kurz besprochen. Bei der Einwirkung von Amylalkohol auf das 3-Nitrophtalsäureanhydrid entsteht, wie schon von Marckwald und McKenzie erwähnt wurde, neben geringeren Mengen der 1-Amyl-3-nitrophtalsäure als Hauptproduct die 2-Amyl-3-nitrophtalsäure,



Die reine Isoamylestersäure ist bereits von McKenzie¹⁾ beschrieben worden. Ich fand den Schmelzpunkt etwas niedriger, nämlich bei 161—162°. Diese Differenz von 4° ist wohl zum Theil darauf zurückzuführen, dass die Verbindung beim Schmelzpunkt eine nicht unerhebliche Zersetzung unter Anhydridbildung erleidet.

Der 3-Nitrophtalsäure-2-*d*-Amylester wurde durch Erhitzen des Nitrophtalsäureanhydrids mit reinem *d*-Amylalkohol in geringem Ueberschuss bereitet und durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol von der isomeren 1-Estersäure befreit. Die Verbindung krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, welche bei 154—155° schmelzen und in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte sehr schwer löslich sind. Die Zusammensetzung wurde durch eine Titration bestätigt.

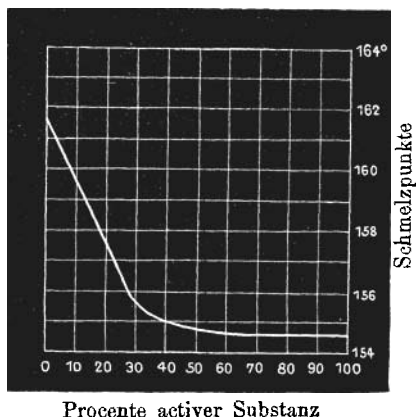
0.4185 g Säure verbrauchten 15.1 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Kalilauge, während sich aus der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_6$ 14.9 ccm berechnen.

Das Drehungsvermögen dieser Verbindung ist gegenüber demjenigen der isomeren 1-Estersäure auffallend gering. Beobachtet wurde in Acetonlösung $\alpha_D = + 0.52^\circ$ ($l = 2$, $c = 10$), demnach $[\alpha]_D = + 2.6^\circ$.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 1135 [1901].

Der 3-Nitroptalsäure-2-isoamyl- und der -2-*d*-Amyl-Ester geben eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, deren Schmelzpunktcurve in Fig. II dargestellt ist. Aus dieser ersieht man, dass der Schmelzpunkt der activen Säure durch Beimischung der inactiven bis zu mehr als 50 pCt. überhaupt keine nachweisbare Veränderung erfährt. Erst dann steigt die Curve bis zu dem um 7° höheren Schmelzpunkt der Isoamylestersäure an; das Schmelztemperaturintervall ist in diesem Falle zu gering, um bei der Ungenauigkeit der Beobachtung bemerkbar zu sein.

Fig. II.



Endlich wurden noch die Amylestersäuren, welche sich von der Tetrachlorptalsäure ableiten, etwas näher untersucht. Diese bilden sich beim Erhitzen des Tetrachlorptalsäureanhydrids mit dem betreffenden Alkohol leicht, aber nicht ganz vollständig, weil die Tendenz zur Rückbildung des Anhydrids aus der Estersäure ausserordentlich gross ist. Beide Estersäuren sind in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, dagegen unterscheiden sie sich charakteristisch in ihrem Verhalten gegen Ligroïn. Darin ist die Isoamylestersäure selbst in der Siedehitze sehr schwer, die active Säure hingegen in der Hitze leicht, in der Kälte mässig löslich.

Die Isoamyltetrachlorptalsäure krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in derben, glasglänzenden Prismen, die bei 112—113° schmelzen. Die Schmelze erstarrt übrigens bei der Schmelztemperatur sehr schnell wieder in Folge der Bildung des Tetrachlorptalsäureanhydrids.

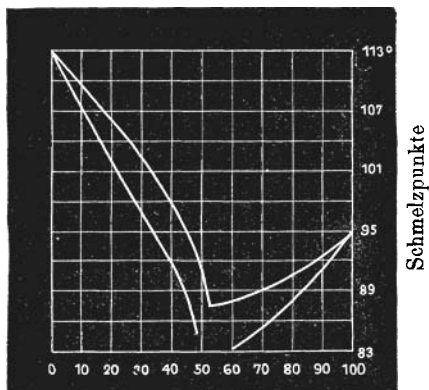
0.6710 g Säure verbrauchten 18.1 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Kalilauge, während sich aus der Formel $C_{13}H_{12}O_4Cl_4$ 18.0 ccm berechnen.

Die α -Amyltetrachlorptalsäure krystallisirt aus Ligroïn in derben, undurchsichtigen Krystallen von geringem Glanz, welche bei 94—95° unter ähnlichen Zersetzungserscheinungen wie die Isoverbindung schmelzen.

Trotz des enormen Unterschiedes in der Löslichkeit der beiden Verbindungen in Ligroïn lässt sich doch ein Gemenge der Säuren durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel nur schwierig entmischen. Denn auch hier bilden sich Mischkrystalle, aus denen die Abscheidung des im Ueberschuss vorhandenen Bestandtheiles nur durch fractionirte Krystallisation zu erreichen ist. Die Bestimmung der

Schmelzpunktscurve der Gemische ist in diesem Falle sehr unsicher wegen der grossen Zersetzlichkeit der Estersäuren. Immerhin giebt

Fig. III.



das Schema (Fig. III) ein ungefähr zutreffendes Bild. Wie man daraus ersieht, bilden die beiden Verbindungen keine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, sondern wir haben zwei Arten von Mischkrystallen zu unterscheiden. In den einen ist die inactive Verbindung das Lösungsmittel, welches mehr als sein eigenes Gewicht an activer Substanz zu einer festen Lösung aufzunehmen vermag, in den anderen Mischkrystallen ist als Lösungsmittel der festen Lösung die active Verbindung anzusehen.

Die Curven, welche die Punkte des beginnenden Schmelzens andeuten, sind wegen der grösseren Ungenauigkeit der Beobachtung unsicherer als die Curven, welche aus den Punkten der völligen Verflüssigung construirt sind.

263. Eug. Bamberger: Ueber die Selbstzersetzung des Nitrosobenzols.

(Eingegangen am 18. April 1902.)

Der Reichthum des Nitrosobenzols an chemischer Energie und die ihm in Folge dessen eigenthümliche Veränderlichkeit, auf welche wiederholt hingewiesen wurde, zeigt sich u. a. auch im Verhalten des Nitrosokohlenwasserstoffs gegen sogenannte indifferente Medien. Bewahrt man z. B. eine benzolische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an einem hellbelichteten Ort auf, so findet man nach einiger Zeit keine Spur des Nitrosobenzols (300 g) mehr vor, an seiner Stelle aber:

Azoxybenzol 185 g,
Nitrobenzol 13 g,
Anilin 4.85 g,
Hydrochinon ca. 0.6 g,
o-Oxyazobenzol 7.8 g,
o-Oxyazoxybenzol 2.5 g,

Iso-*o*-Oxyazoxybenzol ca. 0.2 g,
p-Oxyazoxybenzol ca. 0.5 g,
Wasser (unbestimmt),
Harz ca. 50 g,
Aminophenole (Spuren),
Primäre, dampfvolflüchtige Basen (Spuren).