

Bis-limonen-nitrosochlorid und Magnesium.

Läßt man auf 5 g Limonen-nitrosochlorid, gelöst in 50 ccm absolutem Äther, 1 g Magnesiumfeile einwirken, so erfolgt eine ziemlich lebhafte Reaktion, die man schließlich durch Erwärmen zu Ende führt. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure wird die Ätherschicht abgehoben und über Glaubersalz getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand, ein harziges Öl, wurde beim Stehen im Vakuumexsiccator allmählich krystallinisch. Die weißen Blättchen zeigten nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 71—72°, sie waren identisch mit Carvoxim. 0.5 g, in 10 ccm Alkohol gelöst, drehten das polarisierte Licht um 2.04° nach links.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Limonen-nitrosochlorid beruht demnach lediglich auf einer Abspaltung von Chlorwasserstoff. Da man von einem rechtsdrehenden Limonen ausgegangen war, ist hier, wie bei der Abspaltung mit Alkalien, ein Wechsel der Drehung erfolgt.

Über die Einwirkung von Semicarbazid auf Pinen-nitrosochlorid, Terpinen- und Phellandren-nitrosit wird demnächst berichtet werden.

587. A. Wohl: Über Estersäuren und Amidsäuren der Iso-phthalsäure-Reihe, ein Beitrag zur Frage der Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 am Benzolkern.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 28. November 1910.)

Die Tatsache, daß statt der zwei nach dem Kekulé'schem Benzolschema erwarteten *ortho*-Verbindungen stets nur eine darstellbar ist, wird neuerdings meist im Sinne der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen, also dahin gedeutet, daß am Benzolkern überhaupt nicht paarweise gegen einander abgesättigte, freie Affinitäten (gesonderte Doppelbindungen) vorlägen, sondern auf Grund der besonderen Symmetrie des Systems alle 6 freien Valenzen sich gegenseitig neutralisieren (Statischer Ausgleich von mehr als 2 freien Affinitäten.) Dafür sind gewichtige, aber keineswegs andere Auffassungen ausschließende Gründe vorgebracht worden. Insbesondere bietet die Beziehung zum Tautomerieproblem eine zweite und, soweit sich nach bisherigen Erfahrungen übersehen läßt, zunächst gleichberechtigte Deutung der Tatsachen. Zwar entsprechen die beiden nach dem Kekulé-

schen Schema denkbaren *ortho*-Verbindungen  und  nicht ganz dem typischen Fall der Tautomerie, denn es handelt sich ja

nicht um einen Platzwechsel von Wasserstoff, sondern um die Stellungs-
beziehung anderer, im allgemeinen schwerer beweglicher Gruppen;

aber ein Blick auf das dem vorigen gleichwertige Formelpaar 

und  zeigt, daß hier überhaupt kein Platzwechsel von Atomen

oder Atomgruppen, sondern nur eine Verschiebung freier Affinitäten (dynamische Änderung des Affinitätsausgleichs bei einem Reaktionsvorgang) erforderlich ist, die ebenso leicht, wenn nicht leichter erfolgen wird, als der Übergang typischer tautomerer Formen ineinander, bei dem die Wasserstoff-Verschiebung noch dazu kommt. Insbesondere ist der Übergang in die jedesmal stabilste Form am ehesten zu erwarten, wenn die Besetzung der Stellen a oder b durch andere Substituenten einen Eingriff in den Benzolkern erfordert¹⁾. Das aber ist ausnahmslos der Fall gewesen bei den bisherigen Versuchen zur experimentellen Prüfung der Frage, ob sich hier im festen Zustande²⁾ gesonderte, durch Schmelzpunkt oder Krystallform unterscheidbare Formen auffinden lassen, sei es, daß unmittelbar die Form

 in  oder, was auf dasselbe hinauskommt,  in  übergeführt wurde³⁾.

Unter diesen Umständen erschien es nicht ohne Interesse, die Frage nach der Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 am Benzolkern noch einmal aufzunehmen und Vorgänge zur Prüfung heranzu-

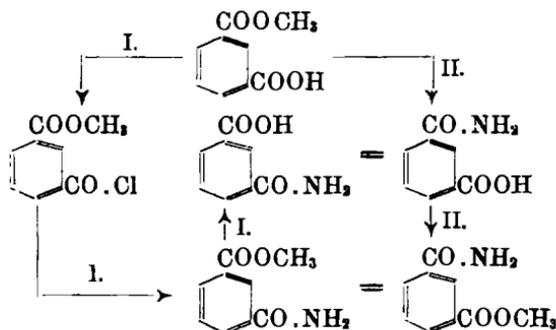
¹⁾ Das entspräche ganz der bekannten Erfahrung, daß Racemisation wie Waldensche Umkehrung gerade dann begünstigt sind, wenn Reaktionen vorliegen, bei denen Änderung der Atombindung unmittelbar am asymmetrischen Kohlenstoffatom erfolgt.

²⁾ Von vornherein ausgeschlossen erscheint eine Unterscheidung im flüssigen oder gelösten Zustande, wie sie bei Enol- oder Ketoformen auf Grund der Verschiedenheit physikalischer Daten oder chemischer Umsetzungen möglich ist. Der Fall liegt also ähnlich wie bei der »virtuellen« Tautomerie v. Pechmanns (Formazyilverbindungen, Diazoaminoverbindungen usw.; diese Berichte **28**, 876 [1895]).

³⁾ Lit. bei Nölting, Über die Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 im Benzolkern, diese Berichte **37**, 1015 [1904].

ziehen, bei denen die Formen  in  ohne Eingriff in

den Benzolkern, also derart übergeführt werden, daß sich nicht das unmittelbar an den Kern geknüpfte Atom ändert, sondern nur die an dieses gebundenen weiteren Atome, die die Verschiedenheit von a und c bedingen. Dieser Fall ließ sich verwirklichen, indem an der Isophthalsäure bzw. substituierten Isophthalsäuren die folgenden Umwandlungen vollzogen wurden, wobei in der ersten Formel die Lage der doppelten Bindung naturgemäß willkürlich eingezeichnet ist:



Die so gekennzeichnete Reaktionsfolge wurde an der Isophthalsäure, 2.1.3-Nitro-isophthalsäure und 2.1.3-Oxy-isophthalsäure durchgeführt; die erhaltenen Amidester und Amidsäuren zeigten in allen Fällen vollkommene Übereinstimmung der Eigenschaften. Mangels einer theoretischen Grundlage für die Bedingungen etwaiger Desmotropie waren die geprüften drei Verbindungsreihen nur nach dem zufälligen Gesichtspunkt der Zugänglichkeit ausgewählt worden. Es wird also die Zahl der Beispiele unter Anwendung anderer, symmetrisch verteilter Substituenten noch vermehrt werden müssen, um den Einwand des jedesmaligen Übergangs in die stabilste Form innerhalb der Grenzen des experimentell Prüfbareren mit einiger Sicherheit auszuschließen.

Die Ergebnisse an der Oxyisophthalsäure bieten auch unabhängig von den dargelegten theoretischen Gesichtspunkten einiges Interesse, weil hier, wohl durch sogenannte sterische Behinderung der direkten Methylierung der Phenolgruppe, das Auftreten einer β -Lactonverbindung begünstigt wird, während sich eine solche in der Salicylsäure-Reihe bisher nicht hat nachweisen lassen (Meyer-Jacobson II, 1, 631). Prinzipiell kann man daraus schließen, daß die sogenannte sterische Behinderung zwar dem Herantreten eines anderen Mols an

die geschützte Gruppe (der primären Additionsphase) entgegenwirkt weil die Nebenvalenzen dieser Gruppe durch die Nebenvalenzen benachbarter Substituenten bereits abgesättigt sind, nicht aber intramolekulare Umsetzungen behindert¹⁾.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von E. Nagelschmidt.)

1. Isophthalsäure.

Zu dem in absolutem Methylalkohol heiß gelösten Dimethylester²⁾ gießt man unter Umschwenken allmählich die auf ein Carboxyl berechnete Menge methylalkoholischen Natrons (1 Mol. Na + 1 Mol. H₂O in abs. CH₃.OH; an CH₃.OH: 7—8 ccm auf 1 g Ester) und erhitzt 2—3 Stunden auf dem Wasserbade. Dabei scheidet sich in geringer Menge Natriumsalz der Isophthalsäure aus, das am besten noch heiß vom Hauptreaktionsprodukt durch Filtrieren getrennt wird. Die methylalkoholische Lösung gießt man in viel Wasser, entfernt durch gründliches Ausäthern geringe Reste unveränderten Neutralesters und säuert nun durch vorsichtiges Zugießen kleiner Portionen Salzsäure allmählich an. Zuerst fällt als schneeweiße Masse fast reiner Monoester aus, später ist das Produkt durch Isophthalsäure stark verunreinigt, von der es durch Umkrystallisieren kaum getrennt werden kann. Aus viel Methylalkohol, Aceton oder Wasser krystallisiert der Isophthalsäure-monomethylester in zarten, zu Sternen vereinigten Nadeln vom Schmp. 193°.

0.1801 g Sbst. verbraucht 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Ber. 10 ccm KOH.

0.1604 g Sbst.: 0.3512 g CO₂, 0.0683 g H₂O.

C₉H₈O₄. Ber. C 59.98, H 4.48.

Gef. > 59.72, > 4.76.

Ausbeute an reinem Monoester bis 30 %; der durch Isophthalsäure stark verunreinigte Rest wird am besten wieder auf Dimethylester verarbeitet.

Isophthalsäure-monomethylester-chlorid (Weg I).

Nach kurzem Erwärmen mit ca. der fünffachen Gewichtsmenge frisch destilliertem Thionylchlorid³⁾ löst sich die Estersäure unter starker Salzsäure- und Schwefligsäure-Entwicklung auf. Man destilliert

¹⁾ vergl. dazu v. Pechmann, diese Berichte 31, 501 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 166, 840 [1873]; Wien. Monatsh. 22, 437 [1901] aus dem Säurechlorid; bequemere Darstellung: 4-stündiges Kochen mit 5 Gewichtsteilen Methylalkohol unter Zugabe von 10 Vol.-Proz. konzentrierter Schwefelsäure. Ausbeute 70 % der Theorie.

³⁾ Vergl. Hans Meyer, Monatsh. f. Chem. 22, 415 [1901].

das unverbrauchte Thionylchlorid bei Wasserbad-Temperatur im Vakuum ab, löst den nach starker Kühlung erstarrten Rückstand in viel Petroläther, filtriert rasch in einen sorgfältig getrockneten Erlenmeyer-Kolben, den man zweckmäßig noch mit Petroläther benetzt und stellt das verschlossene Gefäß in ein Kältegemisch. Die gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche Verbindung stellt rosettenförmige Krystalle dar, die zur Analyse nochmals umgelöst und im Vakuumexsiccator von Petroläther befreit wurden.

0.1436 g Sbst.: 0.1022 g AgCl.

$C_9H_7O_3Cl$. Ber. Cl 17.86. Gef. 17.60.

Isophthalsäure-monomethylester-amid (Weg I).

Gießt man das in Petroläther klar gelöste, eben beschriebene Säurechlorid oder auch das Rohprodukt nach dem Verjagen des Thionylchlorids in gekühltes, konzentriertes wäßriges Ammoniak, so fällt sofort das Säureamid aus; mit Wasser gewaschen und aus viel Methylalkohol oder Aceton umkrystallisiert, gekreuzte, feine Nadeln, Schmp. 148.5°.

0.1652 g Sbst.: 0.3678 g CO_2 , 0.0785 g H_2O . — 0.1464 g Sbst.: 10.2 ccm N (16.6°, 738.5 mm.)

$C_9H_9O_3N$. Ber. C 60.30, H 5.06, N 7.84.

Gef. » 60.72, » 5.32, » 7.97.

Isophthalsäure-monoamid (Weg I).

3.58 g Amidester in 25 ccm Methylalkohol heiß gelöst, wurden mit 0.46 g Natrium und 0.36 g Wasser in 15 ccm Methylalkohol unter Umschütteln allmählich versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die heiß filtrierte Lösung liefert beim Erkalten und allmählichen Verdunsten des Alkohols das Natriumsalz. Aus der Lösung des Salzes in Wasser fällt Salzsäure die Amidsäure, die, aus viel heißem Wasser und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert, Nadeln, Sternchen oder kurze Stäbchen vom Schmp. 280° bildet.

0.3269 g Sbst.: 24.5 ccm N (19.7°, 736 mm).

$C_8H_7O_3N$. Ber. N 8.50. Gef. N 8.46.

0.1651 g Sbst. verbraucht 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Ber. 10 ccm KOH.

Isophthalsäure-monamid (Weg II).

3 g Estersäure werden in 10 ccm wäßrigem und 20 ccm methylalkoholischem Ammoniak (in der Kälte gesättigt) gelöst. Nach 3—4 Tagen läßt man Alkohol und Ammoniak verdunsten, löst den Rückstand (Gemisch von Ammoniumsalz und freier Amidsäure, die aus dem Salz durch Abgabe von Ammoniak beim Verdunsten entstanden

ist) in Wasser und fällt die Amidsäure mit verdünnter Salzsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser, schließlich aus Methylalkohol, Nadeln, Sternchen oder kurze Stäbchen vom Schmp. 280°.

Eine Probe mit der durch Halbverseifung erhaltenen Amidsäure verrieben, schmilzt an dem gleichen Thermometer ebenfalls genau bei 280°.

0.2022 g Sbst.: 16.0 ccm N (19.2°, 743 mm).

$C_8H_7O_3N$. Ber. N 8.50. Gef. N 9.04.

Isophthalsäure-monomethylester-amid (Weg II).

Die Amidsäure wurde in Methylalkohol gelöst, mit der berechneten Menge Kaliummethylat versetzt, der Alkohol im Vakuumexsiccator abgedunstet und das trockne, fein gepulverte Kaliumsalz, 2 g, mit 5 g Dimethylsulfat ¹⁾ kurze Zeit geschüttelt; schließlich verdünnt man noch mit 10 g Benzol und führt die Reaktion durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende.

Aus der heiß filtrierten Benzollösung scheidet sich das methylierte Produkt krystallinisch aus und wird zur Reinigung nochmals aus Methylalkohol umgelöst.

Schmelzpunkt und Krystallform stimmen mit dem auf anderem Wege dargestellten Esteramid genau überein, die gemischten Substanzen weisen an dem gleichen Thermometer ebenfalls den Schmp. 148.5° auf.

Isophthalsäure-monoäthylester.

Die wie der Monomethylester dargestellte Verbindung krystallisiert weniger leicht. Schmelzpunkt des Rohproduktes 130°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser 115–117°.

0.1941 g Sbst.: 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Ber. 10 ccm KOH.

0.1601 g Sbst.: 0.3640 g CO_2 , 0.0806 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.83, H 5.20.

Gef. » 62.00, » 5.63.

2. 2.1.3-Nitro-Isophthalsäure

wurde nach den Angaben Huisings*) durch Oxydation aus dem entsprechenden Nitro-xytol, das die »Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse« (Thann i. E.) in den Handel bringt, hergestellt.

¹⁾ Ullmann, Ann. d. Chem. **827**, 104, 120 [1903]; Graebe, Ann. d. Chem. **340**, 207, 244 [1905].

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-bas **27**, 268 [1908].

Bei Anwendung 10-prozentiger Kaliumpermanganatlösung in geringem Überschuß, der noch die berechnete Menge Kalilauge zugesetzt wurde, so daß das Alkali des Permanganats als Überschuß wirksam war, ging die Reaktion auf dem Wasserbade, bei andauerndem Turbinieren schon nach 10—15 Stunden, zu Ende. Aus der schwach grünlichen Lösung fällt man durch vorsichtiges Neutralisieren mit Salzsäure zuerst geringe Mengen eines verunreinigten Produktes und trennt diese durch Filtrieren von der Hauptmenge. Aus der nunmehr sauer gemachten, wasserhellen Lösung scheidet sich ganz reine Nitroisophthalsäure in mikroskopischen Nadeln ab. Eine Probe wurde aus Wasser und nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei derbere, kurze Stäbchen von der Form rhombischer Prismen entstehen; Schmp. 315° (Huisinga fand 300°)¹⁾.

Beim Titrieren wird die für zwei Carboxyle berechnete Menge Alkali verbraucht; aus 30 g Nitroxylol erhält man 20—25 g Säure.

2.1.3-Nitro-isophthalsäure-dimethylester,

durch mehrstündiges Kochen der Säure mit der 5—6-fachen Gewichtsmenge absoluten Methylalkohols und 10 Volumprozent konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in feinen Nadeln ab. In Petroläther so gut wie unlöslich, wird er am besten aus Methylalkohol oder viel heißem Wasser umkrystallisiert, Schmp. 135°.

0.2978 g Sbst.: 15.7 ccm N (22.1°, 744.5 mm).

$C_{10}H_9O_6N$. Ber. N 5.82. Gef. N 5.97.

Nitro-isophthalsäure-monomethylester.

Zur Halbverseifung wird der Dimethylester in absolutem Methylalkohol gelöst (auf je 1 g Ester ca. 15 ccm $CH_3.OH$), in der Siedehitze allmählich mit der für ein Carboxyl berechneten Menge Natron (1 Mol. Na + 1 Mol. H_2O in absolutem $CH_3.OH$) versetzt und noch ca. zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Die klare Lösung gießt man in Wasser, äthert den in feinen Nadeln sich abscheidenden unveränderten Dimethylester aus, verjagt noch auf dem Dampfbade den in Lösung zurückgebliebenen Äther und säuert dann mit verdünnter Salzsäure an.

Das Verseifungsprodukt scheidet sich bei guter Kühlung gleich zu ca. 50% in Form haarfeiner Nadeln ab. Aus heißem Wasser Nadeln, aus Methylalkohol (sehr leicht löslich) im Kältegemisch rhombische Blättchen, Schmp. 197°; beim Titrieren wird die einem Carboxyl entsprechende Menge $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge verbraucht.

¹⁾ Das beim vorsichtigen Ansäuern zuerst ausgefallene Produkt schmolz allerdings auch bei 300°.

0.3308 g Sbst.: 18.2 ccm N (20.5°, 748 mm).

$C_9H_7O_6N$. Ber. N 6.24. Gef. N 6.31.

Chlorid des Monoesters (Weg I)

wurde wieder mit Hilfe von Thionylchlorid dargestellt; schwach gefärbter fester Körper, der bei kurzem Stehen an der Luft keine Veränderung zeigt; aus Benzol quadratische Blättchen, bei Zusatz von Petroläther zu der warmen Lösung feine Nadeln oder Rosetten, Schmp. 121°.

0.2412 g Sbst.: 0.1404 g AgCl.

$C_9H_6O_5NCl$. Ber. Cl 14.56. Gef. Cl 14.40.

Amidester (Weg I)

Das feste Chlorid wird in viel konzentriertem wäßrigem Ammoniak kurze Zeit stehen gelassen. Die Reaktion verläuft, ohne daß sich das Chlorid merklich löst.

Aus Methylalkohol lange, feine Nadeln, Schmp. 190—191°

0.2669 g Sbst.: 29.7 ccm N (20.2°, 738 mm).

$C_9H_8O_5N_2$. Ber. N 12.53. Gef. N 12.59.

Nitro-isophthalsäure-monoamid (Weg I).

1.1207 g Amidester, 0.1102 g Na, 0.09 g H_2O , in 30 ccm absolutem Methylalkohol; nach ca. zweistündigem Erhitzen am Rückflußkühler gießt man die klare Lösung in Wasser, trennt durch Ausäthern vom unveränderten Amidester und säuert mit Salzsäure an; nach kurzem Stehen im Vakuumexsiccator scheidet sich die Amidsäure in mikroskopischen Krystallen ab. Aus Methylalkohol unter Zusatz von Wasser, Stäbchen oder viereckige kleine Tafeln, Schmp. 252°; beim Titrieren wird genau die für ein Carboxyl berechnete Menge $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge verbraucht.

Nitro-isophthalsäure-monoamid (Weg II).

Aus 6 g Estersäure und 60 ccm halb wäßriger, halb methylalkoholischer, kalt gesättigter Ammoniaklösung; wird nach 3-tägigem Stehen im verschlossenen Gefäß an der Luft Ammoniak und Alkohol zum größten Teil verdunstet, so scheiden sich mikroskopische Nadeln ab, auch in heißem Wasser schwer löslich, leichter in Aceton und Methylalkohol. Aus Methylalkohol durch Versetzen der noch heißen Lösung mit etwa der gleichen Menge Wasser, derbe Stäbchen oder viereckige Täfelchen, Schmp. 252°.

0.2101 g Sbst. verbraucht 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Ber. 10 ccm KOH.

0.2405 g Sbst.: 27.9 ccm N (18.5°, 750 mm).

$C_9H_6O_5N_2$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.40.

Die durch Umwandlung an verschiedenen Carboxylen dargestellten Körper haben an demselben Thermometer genau denselben Schmelzpunkt, den auch die zusammen verriebenen Proben beider Substanzen besitzen.

Amidester aus der Amidsäure (Weg II).

Das trockne, fein gepulverte Kaliumsalz wird mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge Dimethylsulfat einige Zeit geschüttelt, dann mit 8 Teilen Benzol verdünnt, eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich fächerförmig gruppierte Stäbchen aus. Aus Methylalkohol lange Nadeln. Schmp. 190—191°. Der Mischschmelzpunkt mit dem über das Chlorid dargestellten Amidester liegt ebenfalls genau bei 190—191°; auch diese Körper sind also gleich.

3. 2.1.3-Oxy-isophthalsäure.

Zur Darstellung des Oxy-isophthalsäure-monomethylesters läßt man nach Hähle¹⁾ im Autoklaven, bei 150°, überschüssige Kohlensäure²⁾ auf das trockne Natriumsalz des Salicylsäure-methylesters einwirken. Die glatte Trennung der entstandenen Estersäure von einem höher schmelzenden Produkt, das anfangs für Oxyisophthalsäure gehalten wurde, sich dann aber als Salicylsäure erwies, bot einige Schwierigkeiten. Es zeigte sich jedoch, daß beim Umfällen der Estersäure mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak in ätherischer Lösung der in fester Form ausgeschiedene Teil nur geringe Beimengungen an Salicylsäure enthält, weil deren leicht lösliches Ammoniumsalz mit der zweiten Hälfte der Estersäure flüssig ausfällt. In der Folge wurde darum auf diese verunreinigte zweite Portion verzichtet und nur das feste Salz für sich weiter verarbeitet. Der nach wiederholtem Umfällen mit Salzsäure freigemachte saure Ester ist gegen Verseifung recht unempfindlich; zur weiteren Reinigung wurde er aus heißem Wasser umgelöst und dann in Acetonlösung, der man noch warm etwas Petroläther zufügt, zur Krystallisation hingestellt.

0.2107 g Sbst.: 0.4254 g CO₂, 0.0773 g H₂O.

C₉H₈O₅. Ber. C 55.08, H 4.11.

Gef. » 55.06, » 4.10.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 44, 6 [1891].

²⁾ Die Kohlensäure wird am besten durch ein Einlaßventil an dem angebohrten Autoklavendeckel direkt eingeleitet. Will man im Autoklaven auf einmal größere Massen verarbeiten, so erweist sich zur Vergrößerung der Oberfläche eine etagenförmige Einlage von 3—4 Blechtellern als vorteilhaft. Bei nicht absolut dichten Autoklaven empfiehlt es sich auch, den Versuch länger als 24 Stunden gehen zu lassen und dazwischen die zusammengebackenen Massen in einer Reibschale nochmals zu pulvern.

Monoamid der Oxy-isophthalsäure (Weg II)¹⁾

5 g Monomethylester in 100 ccm halb wäßrigem, halb methylalkoholischem Ammoniak gelöst und nach einigen Tagen in einer Krystallisierschale langsam verdunstet, liefert sehr gut ausgebildete Prismen eines Ammoniumsalzes, leicht löslich in warmem Wasser; beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit Salzsäure fällt die Amidsäure aus. Aus der ammoniakalischen Mutterlauge erbält man beim Ansäuern ein weniger reines Produkt. Aus heißem Wasser oder aus viel Methylalkohol umkrystallisiert, Nadeln, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Die wäßrige wie die methylalkoholische Lösung zeigt in starker Verdünnung rötlich-blaue Fluorescenz; mit Eisenchlorid bekommt man eine weinrote Färbung.

0.4269 g Sbst.: 28.8 ccm N (18.0°, 750 mm).

$C_8H_7O_4N$. Ber. N 7.75. Gef. N 7.81.

Amidester durch Methylieren der Amidsäure.

Molekulare Mengen Amidsäure und Kaliummethylat, beide in Methylalkohol wurden zusammengegossen und die Lösung im Vakuum-exsiccator verdunstet, dann 1 g des trocknen Kaliumsalzes mit 5 g Dimethylsulfat einige Zeit geschüttelt und nach dem Verdünnen mit 10 g Benzol noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Aus der heiß filtrierte Lösung scheidet sich bald der Amidester aus, das Produkt ist aber erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren einheitlich. Aus heißem Wasser oder Methylalkohol kleine Nadeln oder derbe Stäbchen vom konstanten Schmp. 185°; Analyse siehe weiter unten.

Versuche zur Darstellung des Esterchlorids (Weg I).

1. Mit Thionylchlorid.

Hans Meyer hat bei seinen systematischen Arbeiten mit Thionylchlorid auch an aromatischen Oxysäuren Erfahrungen gesammelt²⁾, die hier Anwendung fanden. Trotz äußerster Vorsicht wirkte aber Thionylchlorid bei dieser Estersäure nicht chlorierend, sondern nur wasserabspaltend. Die fein gepulverte Ausgangssubstanz löst sich leicht in Thionylchlorid. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird eine deutliche Reaktion eingeleitet, die unter Schwefligsäure- und Salzsäure-Entwicklung in wenigen Minuten zu Ende gelangt. Um jedes Überhitzen zu vermeiden, haben wir das überschüssige

¹⁾ Hier vorausgenommen wegen des komplizierten Verlaufs der Säurechlorid-Darstellung nach Weg I.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 22, 429 [1901].

Thionylchlorid im Vakuumexsiccator verjagt. Als Reaktionsprodukt bleibt dann eine stark aufgeblähte Substanz zurück, die nicht direkt umkrystallisiert werden konnte, sich auch durch wiederholtes Umfällen mit Äther, Petroläther usw. aus Benzol- oder Acetonlösung nur unvollkommen reinigen läßt.

Das so erhaltene weiße Pulver zeigt in wäßriger Acetonlösung beim Zutropfen von Ferrichloridlösung keine Farbenreaktion, die Phenolgruppe ist also nicht mehr frei. Mit Kali gekocht und dann angesäuert, ergibt die Lösung Oxyisophthalsäure. Es liegt darum die Vermutung nahe, daß unter der Einwirkung von Thionylchlorid aus dem Molekül der Estersäure Wasser abgespalten wurde, wodurch ein dem Salicyliden entsprechendes polymolekulares Anhydrid entsteht:



Die gefundenen Analysenzahlen stimmen damit überein, wenn man in Betracht zieht, daß die Werte durch Spuren von anhaftendem Halogen um ein Geringes verschoben sind.

0.1468 g Sbst.: 0.3242 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.1914 g Sbst.: 0.0065 g Ag Cl.

C₉H₆O₄. Ber. C 60.66, H 3.40, Cl 0.00.
Gef. » 60.23, » 3.81, » 0.84.

Die Verbindung bläht sich bei ca. 150° auf, zeigt aber keinen scharfen Schmelzpunkt.

2. Mit Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid.

Die von Emil Fischer entdeckte Methode, die beim Chlorieren von Aminosäuren²⁾ wie in anderen Fällen¹⁾ so ausgezeichnete Dienste geleistet hat, führte hier nicht zum Ziele. Der Monomethylester der Oxyisophthalsäure löst sich sowohl bei Zimmertemperatur wie bei 0° in Acetylchlorid bei Zugabe des Phosphorchlorids ziemlich rasch auf, wobei unter Salzsäure-Entwicklung deutliche Reaktion eintritt. Wurde die klare Lösung im Vakuumexsiccator verdunstet, der zurückgebliebene feste oder sirupartige Körper auf Ton gestrichen und über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, so hinterblieb ein Gemisch von unverändertem Ausgangsmaterial und einem chlorfreien Körper, der durch Behandeln mit heißem Benzol von der darin leicht löslichen Estersäure getrennt, aus Aceton-Petroläther körnige kleine Krystalle bildet, die in Form, Schmelzpunkt (ca. 142—144°) und anderen Eigen-

¹⁾ Kraut; *Auschütz*, *Ann. d. Chem.* **273**, 77 [1893].

²⁾ Diese *Berichte* **38**, 612 [1905]. ³⁾ Diese *Berichte* **48**, 666 [1910].

schaften mit dem weiter unten besprochenen Säureanhydrid der Acetylverbindung der Estersäure identisch erscheinen.

3. Mit Phosphorpentachlorid (Weg I)

gelingt es, das Esterchlorid darzustellen; doch muß man auf seine Isolierung in reinem Zustande verzichten, da es weder durch Vakuumdestillation, noch durch Ausfrierenlassen oder Petrolätherfällung gelingt, das entstandene Phosphoroxychlorid ohne weitere Veränderung der Reaktionsmasse zu entfernen. Ob hier doch eventuell zum Teil ein Eingriff des entstandenen Phosphoroxychlorids in die Phenolgruppe¹⁾ eingetreten ist, muß die weitere Untersuchung zeigen.

Man vereinigt in einem trocknen Kölbchen unter kräftigem Umschütteln genau molekulare Mengen Estersäure und fein gepulvertes Phosphorpentachlorid. Es tritt bald Reaktion ein, und durch das aufgesetzte Chlorcalcium-Rohr entweicht in Strömen Salzsäure, während die Masse sich verflüssigt. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade führt man die Chlorierung zu Ende und erhält so ein schwach gelb gefärbtes, ziemlich leicht bewegliches Produkt.

Esteramid (Weg I).

Tropft man das Rohchlorid, in dem noch einige Flocken unveränderter Estersäure schwimmen, unter Umschwenken in viel stark gekühltes, konzentriertes, wäßriges Ammoniak ein, so tritt unter Zischen heftige Reaktion ein.

Um die Estergruppe vor der Einwirkung des starken Ammoniaks zu schützen, haben wir die filtrierte Lösung sofort angesäuert und wiederum von einer geringen Menge Niederschlag, einem Gemisch verschiedener Körper, abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich bei längerem Stehen, eventl. im Vakuumexsiccator, stäbchenförmige Krystalle ab, die mit Äther von einer Beimengung wohl zurückgebildeter Estersäure befreit werden. Beim Kochen des Rückstandes (Schmp. 120—150°) mit Wasser tritt zunächst leicht Lösung ein; dann trübt sich die siedende Flüssigkeit, und die nun reichlich abgeschiedenen Krystalle zeigen den konstanten Schmp. 185°.

Es liegt nunmehr der früher beschriebene Amidester (Schmp. und Mischschmelzpunkt 185°) vor.

0.1087 g Sbst.: 6.9 ccm N (17.8°, 752 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. N 7.20. Gef. N 7.37.

¹⁾ Nach Beobachtungen von Anschütz (Ann. d. Chem. 346, 286 [1906]) liefern zwar im allgemeinen Salicylsäuren Phosphorsäureverbindungen, aber orthosubstituierte Salicylsäuren normale Säurechloride.

Demnach ist auch in diesem Falle als scharf gekennzeichnetes Produkt auf dem einen Reaktionswege die gleiche Verbindung erhalten worden, wie auf dem anderen, freilich erst nachdem ein zuvor unscharf (120—150°) schmelzendes Gemenge durch Kochen mit Wasser einheitlich (Schmp. 185°) geworden, also vielleicht umgelagert war. Andererseits mußte gerade in diesem Falle für die Darstellung des Esteramids ein ganz ungereinigtes Esterchlorid benutzt werden, und es konnte demnach auch so liegen, daß das Kochen mit Wasser nur die dadurch bedingten Beimengungen beseitigte. Da sich hierüber zunächst keine sichere Entscheidung treffen ließ, wurde versucht, die auf der Gegenwart der Phenolgruppe beruhenden Komplikationen durch Acetylieren oder Methylieren auszuschalten.

Acetylverbindungen der Estersäure.

Versuch mit Acetylchlorid.

Analog einer Darstellungsart der Acetyl-salicylsäure nach Kraut und v. Gilms¹⁾ wurde der erste Versuch mit Acetylchlorid ausgeführt.

Man erhitzt die Estersäure mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade, so lange noch Salzsäure entweicht; dabei löst sich das Ausgangsmaterial allmählich auf. Nach beendeter Reaktion wird die klare Lösung auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raume eingeengt, die erhaltene sirupartige Masse am besten durch Umlösen aus Aceton gereinigt, wobei man etwa die Hälfte der Substanz in fester Form erhält.

Der mehrfach umkrystallisierte Körper bildet körnige Krystalle, die bei etwa 144—146° wenig scharf schmelzen, löst sich nicht in verdünnter Sodalösung und gibt in Wasser-Aceton-Lösung mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion.

Gegen heißes Wasser sehr widerstandsfähig, findet bei stundenlangem Kochen doch allmählich Lösung statt, wobei der Körper in die Ausgangsestersäure aufgespalten wird. Der noch nicht gelöste Teil schmolz unverändert bei 144—146°.

Die Analyse zeigt, daß ein Anhydrid aus 2 Mol. der Acetylverbindung vorliegt.

0.2012 g Sbst.: 0.4247 g CO₂, 0.0807 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₁₁. Ber. C 57.62, H 3.96.

Gef. » 57.57, » 4.48.

Acetyl-oxy-isophthalsäure.

Die fein gepulverte Estersäure (1 Mol.) wird in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid (ca. 2 Mol.) mit einem Tropfen konzentrierter

¹⁾ Ann. d. Chem. 150, 9 [1869].

Schwefelsäure eingetragen. Bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich der Körper allmählich auf. Man hält kurze Zeit, etwa eine Viertelstunde, zwischen 40—50° und läßt dann erkalten; aus Aceton oder Essigester kurze, flache Nadeln (Schmp. 118—119°).

Das Ausbleiben einer Farbenreaktion mit Ferrichloridlösung zeigt an, daß die Phenolgruppe besetzt ist. Die Analyse zeigt, daß in diesem Falle die erwartete Acetylverbindung vorliegt.

0.1742 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.0726 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₆. Ber. C 55.44, H 4.23.

Gef. » 55.33, » 4.66.

Versuche zur Darstellung des acetylierten Säurechlorids führten nicht zum Ziel. Sowohl Thionylchlorid, wie Phosphorpentachlorid in Acetylchloridlösung, spalten zunächst die sehr locker haftende Acetylgruppe ab. Thionylchlorid wirkt dann in ähnlicher Weise, wie bei den Versuchen mit freier Oxyestersäure beschrieben, noch weiter ein und liefert anscheinend dasselbe Lacton.

Methylierung der Oxy-isophthalsäure: Dimethylester.

Nach ca. vierstündigem Kochen der Säure¹⁾ mit der fünffachen Gewichtsmenge absolutem Methylalkohol und 5—10 Volumprozent concentrirter Schwefelsäure scheidet sich der Ester beim allmählichen Erkalten in sehr guter Ausbeute in Form länglich-sechseckiger Krystalle ab; Schmp. 72°.

0.1815 g Sbst.: 0.3808 g CO₂, 0.0829 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅. Ber. C 57.12, H 4.80.

Gef. • 57.22, » 5.11.

Trimethylester der 2.1.3-Oxy-isophthalsäure.

Das Kaliumsalz des Dimethylesters fällt, schwach citronengelb gefärbt, fast quantitativ aus, wenn man die methylalkoholische Lösung mit Kaliummethylatlösung versetzt; auch in kaltem Wasser ist es schwer löslich. Eine Probe, in Äther suspendiert und mit Salzsäure angesäuert, liefert in Form und Schmelzpunkt unveränderten Ausgangsester.

Nach dreistündigem Erwärmen des trocknen Kaliumsalzes mit der berechneten Menge Dimethylsulfat, mit der doppelten Gewichtsmenge Benzol verdünnt, hat sichtbare Umsetzung stattgefunden. Läßt man die Benzol-Dimethylsulfat-Lösung im Vakuumexsiccator über Paraffin verdunsten, so bleibt nach einigen Tagen das Reaktionsprodukt als

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 44, 9 [1891].

leicht bewegliche Flüssigkeit zurück, die auch bei starker Kühlung nicht erstarzt.

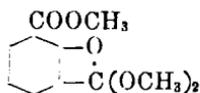
Im luftverdünnten Raum destilliert, geht bei 11 mm Druck die ganze Menge, bis auf ein paar Tropfen Vorlauf, zwischen 170—171° als klare, farblose Flüssigkeit über (Ölbade 200—210°).

0.3174 g Subst.: 0.6823 g CO₂, 0.1580 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₅. Ber. C 58.90, H 5.40.

Gef. » 58.63, » 5.57.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung des erwarteten Phenoläthers, aber Eigenschaften, die mit Sicherheit auf eine abweichende Struktur hinweisen. Sie ist vor allem sehr leicht verseifbar und zeigt wohl deswegen auch schon direkt in wäßriger Lösung eine schwächere, aber unverkennbare Farbenreaktion, wie sie für die freie Phenolgruppe kennzeichnend ist. Beim Kochen der alkalischen Lösung wird der Dimethylester der Oxyisophthalsäure (Schmp. 72°) zurückerhalten, und dementsprechend ist nun auch nach dem Ansäuern eine tiefrote Färbung mit Eisenchlorid zu beobachten. Der Eintritt des Methyls in die Phenolgruppe scheint — sogenannte sterische Behinderung — durch die beiden *o*-Carboxylgruppen erschwert zu sein, und das entstandene Ausweichprodukt kann nur im Sinne der Formel



gedeutet werden, da das Vorliegen eines höher molekularen Produktes durch den Siedepunkt der Substanz ausgeschlossen wird.

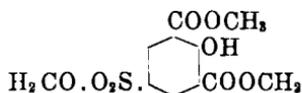
Trimethylester der 5-Sulfo-2-oxy-isophthalsäure.

Als wir das trockne Kaliumsalz des Oxy-isophthalsäure-dimethylesters mit unverdünntem Dimethylsulfat zwei Stunden auf dem Wasserbade und noch eine Stunde im Ölbade bis zum Sieden erhitzten, um durch energischere Reaktionsbedingungen die sogenannte sterische Behinderung zu beseitigen, trat statt des Phenoläthers als neues Ausweichprodukt ein Sulfosäureester auf.

Zur Isolierung des Körpers wurde die heiße Dimethylsulfat-Lösung mit Essigester verdünnt, vom Kaliumsalz durch Filtrieren getrennt und dann in weiter Schale zur Krystallisation stehen gelassen. Durch Umlösen aus Methylalkohol (in der Hitze leicht löslich) erhält man lange Nadeln; Schmp. 110°.

Der Körper zeigt saure Eigenschaften und verbraucht beim Titrieren annähernd 1 Molekül Alkali. Wenn man in wäßriger Acetonlösung mit Ferrichlorid versetzt, so tritt sofort die weinrote Phenol-Farbenreaktion auf, und zeigt, daß die Phenolgruppe nicht besetzt ist. Demgemäß wird

auch die Schwefel enthaltende Gruppe beim Kochen mit starker Salzsäure nicht abgespalten. Sie befindet sich also (es kommt nur die *para*-Stellung in Frage) als Sulfosäureester-Rest am Kern, während in der Phenolgruppe keine oder nur vorübergehende¹⁾ Substitution stattgefunden hat, entsprechend der Formel



0.2581 g Sbst.: 0.4122 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.1726 g Sbst.: 0.1323 g BaSO₄.

C₁₁H₁₂O₈S. Ber. C 43.40, H 3.98, S 10.54.

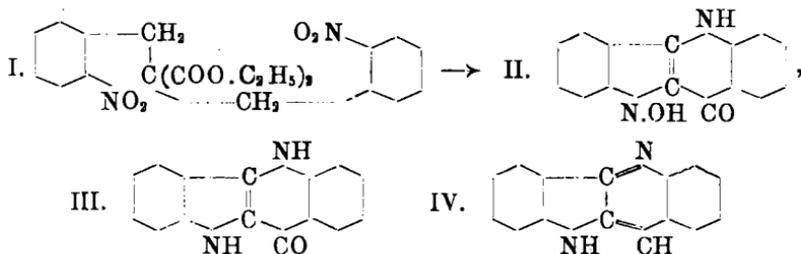
Gef. » 43.56, » 4.27, » 10.52.

Die Versuche werden an der Oxyisophthalsäure und der von der 2.1.3-Nitroisophthalsäure aus leicht zugänglichen Aminosäure fortgesetzt und sollen auch auf 2-, 3- und 4-fach symmetrisch substituierte Isophthalsäuren ausgedehnt werden.

538. Fr. Fichter und Franz Rohner: Über einige Derivate des Chindolins.

(Eingegangen am 29. November 1910.)

Durch Ringschluß in alkalisch-alkoholischer Lösung war seinerzeit aus dem Bis-*o*-nitrobenzyl-malonester (I) das Dioxy-chindolin (II) erhalten worden, das durch Reduktion folgeweise in Oxychindolin (III) und Chindolin, C₁₅H₁₀N₂ (IV), übergeführt werden konnte²⁾:



Das Chindolin ist aber schon viel länger bekannt. Gütigen Mitteilungen des Hrn. Prof. E. Noeltig und der Badischen Anilin-

¹⁾ Über Umlagerung der Phenolschwefelsäure vergl. Baumann, diese Berichte 9, 55 und 715 [1876]; 11, 1097 [1878].

²⁾ Fr. Fichter und Rudolf Boehringer, diese Berichte 39, 3932 [1906].