

EGON UHLIG

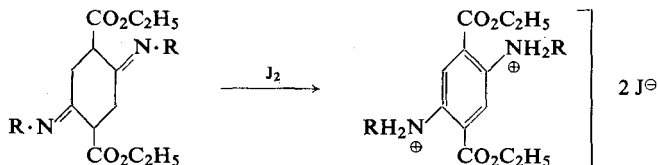
## Darstellung und Eigenschaften von funktionellen Derivaten der 2.5-Diamino-terephthalsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 15. November 1957)

Durch Kondensation von Succinylobernsteinsäure-diäthylester mit primären Aminen werden Schiffsche Basen hergestellt, die bei der Oxydation mit Jod bzw.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in die entsprechenden Derivate des 2.5-Diamino-terephthalsäure-diäthylesters übergehen. Die den Estern zugrunde liegenden Säuren liefern bei der Umsetzung mit Chloressigsäure bzw. Chloräthylalkohol Verbindungen, die als Komplexbildner verwendbar sind. Die Gründe für die Farbigkeit der Derivate der 2.5-Diamino-terephthalsäure werden erörtert.

Die 2.5-Diamino-terephthalsäure wurde erstmalig von A. v. BAEYER<sup>1)</sup> durch Oxydation von in konz. Schwefelsäure gelöstem 2.5-Diimino-cyclohexan dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester mit Brom und anschließende Verseifung erhalten. Später befaßte sich H. LIEBERMANN<sup>2)</sup> in einer ausführlichen Arbeit mit den *N*-substituierten Derivaten dieser Säure bzw. ihres Esters. Er ging von den durch Kondensation des Succinylobernsteinsäure-diäthylesters (V) mit primären Aminen erhaltenen Schiffschen Basen<sup>3)</sup> aus und oxydierte diese in alkoholischer Lösung mit Jod:



In den meisten Fällen entstand hierbei das Hydrojodid bzw. Dihydrojodid des substituierten 2.5-Diamino-terephthalsäure-diäthylesters, das aber bei Zusatz wäßriger Natriumacetatlösung hydrolytisch gespalten wurde. Diese Methode erwies sich auch als geeignet zur Darstellung funktioneller Derivate der 2.5-Diamino-terephthalsäure, die für komplexchemische Untersuchungen benötigt wurden. Es gelang so die Oxydation der Schiffschen Basen aus Succinylobernsteinsäureester,  $\beta$ -Hydroxy-äthylamin<sup>4)</sup>, 2-Aminomethyl-pyridin und 2-[ $\beta$ -Amino-äthyl]-pyridin. Auch Kupfer(II)-nitrat kann in den meisten Fällen als Oxydationsmittel dienen.

Die Umsetzung des Succinylobernsteinsäureesters mit Äthylendiamin in wasserfreiem Medium lieferte trotz mehrfacher Variation des angewandten Mol.-Verhältnisses nur amorphe Produkte. Wahrscheinlich tritt selbst dann, wenn Äthylendiamin

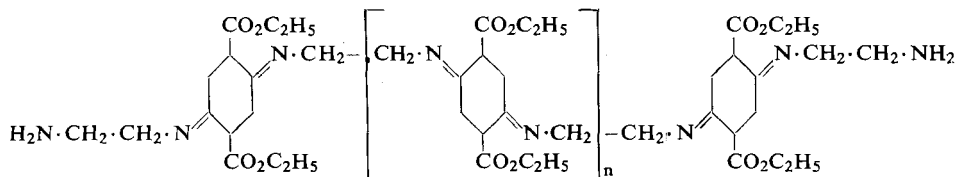
<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 430 [1886].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **404**, 272 [1914].

<sup>3)</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß diese Schiffschen Basen nach LIEBERMANN auch in der tautomeren Form der *N*-substituierten *p*-Diamino- $\Delta^{1,4}$ -dihydroterephthalsäureester vorliegen können.

<sup>4)</sup> E. UHLIG, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 24 [1956].

im Überschuß vorhanden ist, auch die zweite Aminogruppe in Reaktion. Damit ergibt sich die Möglichkeit zur Bildung eines Gemisches mehr oder weniger hochmolekularer Schiffischer Basen:



Das Vorliegen eines solchen Gemisches würde die verhältnismäßig geringe Löslichkeit und den amorphen Charakter der Kondensationsprodukte erklären.

Die Darstellung des 2.5-Bis- $[\beta$ -amino-äthylamino]-terephthalsäure-diäthylester (XIII) wurde dann auf folgendem Wege versucht: Succinylbernsteinsäureester wurde mit  $\beta$ -Brom-äthylamin zur Schiffischen Base umgesetzt, mit Kupferniträt in Aceton zum entsprechenden Benzolderivat X oxydiert und anschließend das Brom durch den Phthalimidorest ersetzt. Die Abspaltung der Phthalsäure erfolgte bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure. Dabei war jedoch eine teilweise Verseifung nicht zu vermeiden. Die Synthese von XIII gelang schließlich über die Acetylverbindung XII, aus der alkoholische Salzsäure bei 15stdg. Kochen den Acetylrest abspaltete.

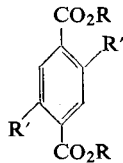
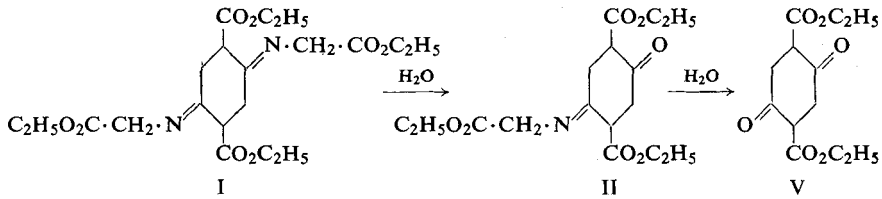
Glykokollester liefert mit Succinylbernsteinsäureester gleichfalls eine Schiffische Base (I). Je nach den angewandten Bedingungen ergibt diese Verbindung jedoch bei der Oxydation mit Jod entweder 2.5-Bis-[carbäthoxy-methylamino]-terephthalsäure-diäthylester (III) oder ein Gemisch dieses Esters mit 2-[Carbäthoxy-methylamino]-5-hydroxy-terephthalsäure-diäthylester (IV) und Succinylbernsteinsäure-diäthylester (V). Das Gemisch entsteht, wenn man der siedenden Lösung der Schiffischen Base in 96-proz. Alkohol Jod hinzufügt, während man die Verbindung III allein beim Eintragen der Schiffischen Base in kalte alkoholische Jodlösung und nachfolgendem Erhitzen erhält. Man muß aus diesen Befunden schließen, daß die Schiffische Base I in der heißen Lösung teilweise hydrolytisch zur Schiffischen Base II und zu V gespalten wird.

Die Verbindung II mit nur einem Glycineresterrest läßt sich offensichtlich mit Jod ebenso leicht oxydieren wie Verbindung I, während der Succinylbernsteinsäureester unverändert bleibt, wenn kein Überschuß an Jod benutzt und das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt wird.

Die geringe Hydrolysenbeständigkeit der vom Glycinerester abgeleiteten Schiffischen Basen dürfte auf den elektronischen Einfluß der Estergruppe zurückzuführen sein. Auch LIEBERMANN<sup>2)</sup> konnte substituierte 2-Amino-5-hydroxy-terephthalsäureester herstellen, allerdings nur dann, wenn der Substituent aromatischer Natur war. Es ist interessant, daß sich auch in diesem Fall ein elektronenanziehender Rest, nämlich der Phenylrest, in unmittelbarer Nachbarschaft zum Stickstoff befindet.

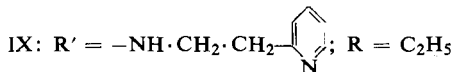
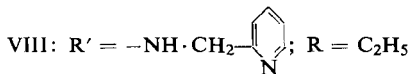
Die durch Verseifung der Ester erhaltenen Säuren lassen sich durch Behandlung mit Chloressigsäure bzw. Chloräthylalkohol und Alkali in die entsprechenden Derivate mit tertiärem Stickstoff überführen.

Über die Eignung der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen als Komplexbildner wird später berichtet werden.

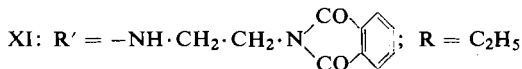


III: R' = -NH·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

VII: R' = -N(CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>; R = H

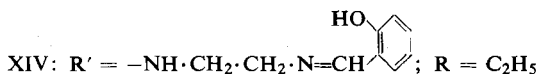



X: R' = -NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·Br; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



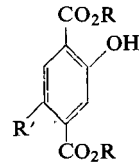
XII: R' = -NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·COCH<sub>3</sub>; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

XIII: R' = -NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



XVII: R' = -N; R = H

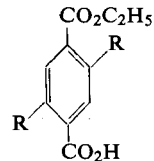
XVIII: R' = -N(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>; R = H



IV: R' = -NH·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

XV: R' = -NH·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H; R = H

XVI: R' = -N(CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>; R = H



XIX: R = -NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>OH

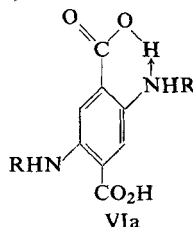
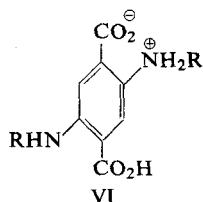
#### ZUR FARBIGKEIT DER 2,5-DIAMINO-TEREPHTHALSÄURE-DERIVATE

Die Spektren der Mono- und Disubstitutionsprodukte des Benzols lassen sich, wie L. DOUB und J. VANDENBELT<sup>5)</sup> gezeigt haben, fast stets aus dem Spektrum der Stammverbindung ableiten. Nur sind die im ultravioletten Spektralbereich liegenden Absorptionsbanden je nach dem Charakter des Substituenten mehr oder weniger nach längeren Wellen verschoben. Bei Disubstitutionsprodukten, die Substituenten erster und zweiter Art enthalten, ist diese Verschiebung besonders groß. Sie wird auf das erhöhte statistische Gewicht polarer Grenzstrukturen in diesen Verbindungen und die damit verknüpfte Erniedrigung des ersten An-

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 69, 2714 [1947]; 71, 2414 [1949].

regungszustandes zurückgeführt. Für die Derivate der 2.5-Diamino-terephthalsäure gilt das in noch stärkerem Maße, und eine Verschiebung der Absorptionsbanden bis ins sichtbare Gebiet wird verständlich.

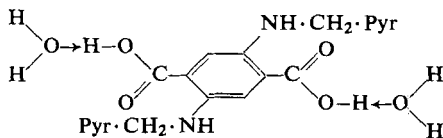
Einer Deutung bedarf noch die Beobachtung, daß die Säuren gelb, die zugehörigen Äthylester rot sind. Wahrscheinlich liegen die Säuren in der Betainform (VI) vor, oder die Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares eines der beiden Stickstoffatome mit dem  $\pi$ -Elektronensextett des Benzolkerns wird zumindest durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke eingeschränkt (VIa).



Für diese Deutung sprechen 2 Beobachtungen:

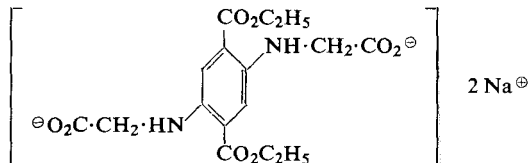
1. Das Monohydrochlorid des 2.5-Bis-[ $\beta$ -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure-diäthylesters ist gelb, das sehr instabile Dihydrochlorid sogar farblos.

2. Von der gelben 2.5-Bis-[pyridyl-(2)-methylamino]-terephthalsäure existiert ein rotes Dihydrat. Es ist anzunehmen, daß die Wassermoleküle in dieser Verbindung über Wasserstoffbrücken an die Carboxylgruppen gebunden sind. Dabei wäre etwa an folgende Struktur zu denken:



Die freien Elektronenpaare am Stickstoff würden unter diesen Bedingungen nicht beeinflusst, und die Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet sollte etwa die gleiche Lage wie beim Ester zeigen.

Natürlich üben auch die Substituenten am Stickstoff einen gewissen Einfluß auf die Farbe der Verbindung aus. So ist z. B. der 2.5-Bis-[carbäthoxy-methylamino]-terephthalsäure-diäthylester (III) orangefarben, weil durch den Elektronenzug der Carbäthoxygruppe die Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff mit dem  $\pi$ -Elektronensextett



gestört wird. Diese Störung müßte weitgehend verschwinden, wenn man durch Verseifung des Esters das zugehörige Alkalisalz herstellt. Dem roten Natriumsalz, das bei der Behandlung von einem Mol. der Verbindung III mit 2 Moll. Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung entsteht, kommt daher vielleicht die obenstehende Formel zu.

Diese Annahme bedarf jedoch weiterer experimenteller Prüfung. 2.5-Bis-[bis-(carboxymethyl)-amino]-terephthalsäure ist im kristallisierten Zustand farblos. Es sind also wahrscheinlich 2 der 6 vorhandenen Protonen betainartig gebunden. Für wäßrige Lösungen der Anthranilsäure-*N,N*-diessigsäure haben H. WILLI und G. SCHWARZENBACH<sup>6)</sup> das Vorliegen der Betainform durch spektroskopische Untersuchungen bewiesen.

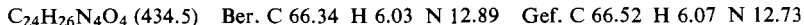
Dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Leipzig, Herrn Prof. DR. L. WOLF, danke ich für das Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte und für die Überlassung von Institutsmitteln. Mein besonderer Dank gilt ferner Herrn R. MARTIN vom Institut für Organische Chemie für die Ausführung der Mikroanalysen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

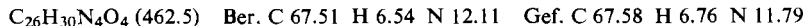
*2.5-Bis-[pyridyl-(2)-methylamino]-terephthalsäure-diäthylester (VIII)*: 2 g *2-Aminomethylpyridin* werden mit 10 ccm Äthanol und 2.1 g *Succinylobernsteinsäure-diäthylester (V)* 4 Stdn. im Stickstoffstrom unter Rückflußkühlung auf 80–90° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich 3.2 g des blaßroten *2.5-Bis-[pyridyl-(2)-methylimino]-cyclohexan-dicarbonensäure-(1.4)-diäthylesters* vom Schmp. 153° (unter Paraffinöl) ab.



1 g dieser Verbindung wird in 30 ccm Äthanol durch Erhitzen gelöst und nach Zusatz von 0.6 g Jod 10 Min. im Sieden gehalten. Aus der Lösung kristallisieren beim Abkühlen 1.2 g des tiefgelben *Hydrojodids* von VIII aus. Dieses Salz zerfällt bei der Behandlung mit Natriumcarbonatlösung. Das dabei entstehende freie Amin wird durch mehrfache Umkristallisation aus wenig Äthanol rein erhalten und schmilzt bei 131–132°.



*2.5-Bis-[β-pyridyl-(2)-äthylamino]-terephthalsäure-diäthylester (IX)*: Aus 2 g *2-[β-Aminoäthyl]-pyridin-hydrobromid*<sup>7)</sup> wird durch Behandlung mit 0.4 g Natriumhydroxyd in 1 ccm Wasser und 15 ccm Äthanol das Amin in Freiheit gesetzt. Die filtrierte Lösung wird mit 1 g *Succinylobernsteinsäure-diäthylester (V)* im Stickstoffstrom 4 Stdn. auf 80–90° erhitzt. Beim Eingießen der erkalteten Lösung in Wasser entsteht ein blaßroter Niederschlag der entsprechenden Schiffschen Base (1.2 g). 0.75 g dieser Verbindung geben bei der Oxydation mit 0.4 g Jod in 15 ccm Äthanol und nachfolgender Behandlung der Reaktionsmischung mit Natriumcarbonatlösung 0.6 g Rohprodukt. Das reine hellrote *Amin IX* vom Schmp. 152° erhält man durch wiederholte Umkristallisation aus Äthanol.



*2.5-Bis-[β-brom-äthylamino]-terephthalsäure-diäthylester (X)*: Die Darstellung der zugehörigen Schiffschen Base erfolgt analog den oben beschriebenen Verbindungen. Das in Äthanol gelöste β-Brom-äthylamin wird in 5fachem Überschuß, und zwar in 5 Anteilen, eingetragen. Es wird jeweils kurz vorher aus dem Hydrobromid mit Natronlauge in Freiheit gesetzt. 2.5 g *Succinylobernsteinsäure-diäthylester* geben so mit 17.5 g *β-Brom-äthylamin-hydrobromid* 3.3 g rohe Schiffsche Base. Zur Umkristallisation sind 250 ccm Äthanol erforderlich. Der Schmp. der Schiffschen Base wurde nicht bestimmt, da die Verbindung durch den Luftsauerstoff in der Hitze oxydiert und von Paraffinöl aufgelöst wird.

Zur Oxydation löst man 1 g der Schiffschen Base in 70 ccm siedendem Aceton und versetzt mit 0.6 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>8)</sup> in 10 ccm Aceton. Aus der siedenden Lösung scheidet sich

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta **32**, 1046 [1949]. <sup>7)</sup> K. LÖFFLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 170 [1904].

<sup>8)</sup> Die Oxydation mit Jod erscheint hier nicht ratsam, da ein Halogenaustausch möglich ist.

bald metallisches Kupfer ab. Nach der Filtration wird ein Teil des Acetons abgedampft und der Rückstand anschließend mit natriumacetathaltigem Wasser versetzt. Dabei fallen 0.7 g des ziegelroten Amins aus. Schmp. 160.5–162° (Äthanol).

$C_{16}H_{22}Br_2N_2O_4$  (466.2) Ber. C 41.22 H 4.76 N 6.01 Gef. C 41.95 H 4.98 N 5.97

2.5-Bis-[ $\beta$ -phthalimido-äthylamino]-terephthalsäure-diäthylester (XI): 1.2 g X werden mit 1.05 g Phthalimidkalium in 70 ccm Dimethylformamid 2 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Nach längerem Aufbewahren kristallisiert aus der gekühlten Lösung die Phthalimidverbindung aus. Zum Umkristallisieren ist nur Dimethylformamid geeignet. Schmp. 266–267°.

$C_{32}H_{30}N_4O_8$  (598.6) Ber. C 64.20 H 5.05 N 9.36 Gef. C 63.85 H 4.92 N 9.48

2.5-Bis-[ $\beta$ -acetamino-äthylamino]-terephthalsäure-diäthylester (XII): 2.1 g Succinylbernsteinsäure-diäthylester werden mit 2 g Acetyläthylendiamin umgesetzt. Die Schiffsche Base gibt bei der Oxydation mit einer Lösung von 1.6 g Jod in Äthanol nach Eingießen der Reaktionsmischung in natriumacetathaltiges Wasser 1.9 g des Esters XII. Schmp. 234.5° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{30}N_4O_6$  (422.5) Ber. C 56.85 H 7.16 N 13.27 Gef. C 56.98 H 7.24 N 13.33

2.5-Bis-[ $\beta$ -amino-äthylamino]-terephthalsäure-diäthylester (XIII): Man trägt 4 g XII in 120 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtes Äthanol ein und erhitzt 15 Stdn. unter fortwährendem Durchleiten von Chlorwasserstoff zum Sieden. Dabei scheiden sich 2.5 g eines schwach gelblichen krist. Niederschlags ab. Es handelt sich dabei um ein Hydrochlorid des gewünschten Esters von nicht näher bestimmter Zusammensetzung. Das Salz wird in 5 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.6 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser versetzt. Dabei fällt der Ester in roten Kristallen aus, die sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln lösen. Zur Reinigung wird er zunächst in das Salicylalderivat (XIV) übergeführt und dieses nach mehrmaligem Umkristallisieren durch Erhitzen in chlorwasserstoffhaltigem 96-proz. Äthanol wieder gespalten. Aus dem Hydrochlorid erhält man den Ester auf dem oben angegebenen Weg. Aus alkoholischer Lösung kristallisiert der Ester bei langsamem Verdampfen des Lösungsmittels wieder aus. Zur Analyse wurde eine mittlere Fraktion benutzt. Der anhaftende Kristallalkohol wurde durch Erhitzen i. Vak. auf 100° abgespalten. Schmp. 117–119°.

$C_{16}H_{26}N_4O_4$  (338.4) Ber. N 16.56 Gef. N 16.23

2.5-Bis-[ $\beta$ -salicylamino-äthylamino]-terephthalsäure-diäthylester (XIV): Eine heiße, nicht zu konzentrierte Lösung der Verbindung XIII in Alkohol wird mit überschüss. Salicylaldehyd versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion hält man noch 10 Min. im Sieden. Der Ester kristallisiert aus Äthanol in Nadeln, die bei 150° vorübergehend erweichen und bei 160–161° schmelzen.

$C_{30}H_{34}N_4O_6$  (546.6) Ber. C 65.92 H 6.27 N 10.25 Gef. C 65.83 H 6.16 N 9.90

2.5-Bis-[carbäthoxy-methylamino]-terephthalsäure-diäthylester (III): Eine alkoholische Lösung von Glycin-äthylester, hergestellt durch Behandlung von 5.6 g des Hydrochlorids mit 1.6 g Natriumhydroxyd in 25 ccm wasserhaltigem Äthanol, wird mit 2.5 g Succinylbernsteinsäure-diäthylester versetzt und 6 Stdn. im Stickstoffstrom auf 90–100° erhitzt. Die 3.5 g rohe Schiffsche Base werden in der Kälte zu einer Lösung von 2.2 g Jod in 35 ccm Äthanol gegeben und danach 10 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisieren 2.1 g des orangefarbenen Esters III aus. Schmp. 122–123° (aus Äthanol). Die Schmelze kristallisiert beim Abkühlen nicht, so daß man annehmen muß, daß beim Schmelzen eine Veränderung der Substanz erfolgt.

$C_{20}H_{28}N_2O_8$  (424.4) Ber. C 56.59 H 6.65 N 6.60 Gef. C 56.95 H 6.49 N 6.71

2-[Carbäthoxy-methylamino]-5-hydroxy-terephthalsäure-diäthylester (IV): Aus 5.6 g Glycin-äthylester-hydrochlorid nud 5.1 g Succinylobernsteinsäure-diäthylester wird, wie bei III angegeben, ein Kondensationsprodukt hergestellt (5.2 g nach Umkristallisation aus Alkohol). Hierbei handelt es sich möglicherweise um ein Gemisch aus Succinylobernsteinsäure-diäthylester und den beiden mit Glykokollester möglichen Reaktionsprodukten. Die heiße Lösung der umkristallisierten Substanz in 45 ccm Äthanol wird mit 3.3 g Jod versetzt und 15 Min. im Sieden gehalten. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur scheiden sich 3.1 g eines gelben Niederschlags ab, bestehend aus Verbindung IV und Succinylobernsteinsäure-diäthylester (V). Die Mutterlauge liefert bei stärkerer Kühlung noch eine Fällung der Verbindung III. Der gelbe Niederschlag wird mit einer Mischung von 50 ccm Wasser und 50 ccm konz. Schwefelsäure behandelt. Dabei bleibt der Succinylobernsteinsäure-diäthylester ungelöst zurück. Aus dem Filtrat fällt bei Zugabe von natriumacetathaltigem Wasser *Verbindung IV* aus. Sie schmilzt nach Umkristallisation aus Äthanol bei 127.5° und gibt eine grünliche Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

$C_{16}H_{21}NO_7$  (339.3) Ber. C 56.63 H 6.24 N 4.13 Gef. C 56.75 H 6.31 N 4.32

2-[Carboxy-methylamino]-5-hydroxy-terephthalsäure (XV): Durch Verseifung von IV mit Natronlauge und nachfolgenden Zusatz von konz. Schwefelsäure. Die Säure gibt in wäßriger Lösung eine rotviolette, in Alkohol eine grüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Bei der Umkristallisation aus Wasser fällt das orangefarbene Monohydrat aus. Das Kristallwasser wird bei 100° abgegeben. Die wasserfreie Säure XV ist gelb.

$C_{10}H_9NO_7 \cdot H_2O$  (273.3) Ber. C 43.96 H 4.06 Gef. C 44.37 H 4.31

2-[Bis-(carboxymethyl)-amino]-5-hydroxy-terephthalsäure (XVI): 4.2 g IV werden mit einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in Wasser versetzt. Dann gibt man 1.7 g mit Natriumhydroxyd neutralisierte *Chloressigsäure*, gelöst in 4 ccm Wasser, hinzu und erhitzt zum Sieden. Innerhalb von 30 Min. wird eine Lösung von 0.7 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser zugesetzt. Während dieser Zeit löst sich der Ester auf. Zur Vervollständigung der Reaktion hält man noch 1 Stde. im Sieden und fällt nach dem Abkühlen die *Verbindung XVI* mit 50-proz. Schwefelsäure aus. Das Rohprodukt (2.4 g) wird aus Wasser umkristallisiert. Die reine Säure ist nahezu farblos und gibt mit Eisen(III)-Ionen intensiv rote wäßrige Lösungen. Die Verbindung löst sich auch in Alkohol.

$C_{12}H_{11}NO_9$  (313.2) Ber. N 4.48 Gef. N 4.35

2,5-Bis-[pyridyl-(2)-methylamino]-terephthalsäure: 1.00 g VIII werden mit 0.27 g Kaliumhydroxyd in Äthanol 30 Min. zum Sieden erhitzt. Es fallen 0.6 g Kaliumsalz aus. Beim Eingießen der wäßr. Lösung dieses Salzes in stark verd. Essigsäure kristallisiert das rote Dihydrat der Säure. Das Kristallwasser wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 105° abgegeben. Die wasserfreie Säure ist gelb und löst sich nur sehr schwer in Wasser und Alkohol.

$C_{20}H_{18}N_4O_4 \cdot 2H_2O$  (414.4) Ber. C 57.96 H 5.35 Gef. C 57.90 H 5.35

2,5-Bis-[bis-(carboxymethyl)-amino]-terephthalsäure (VII): 4.9 g 2,5-Diamino-terephthalsäure werden mit 2 g Natriumhydroxyd, gelöst in 9 ccm Wasser, versetzt. Zu dem gelben Kristallbrei gibt man eine Lösung von 10.3 g *Chloressigsäure* und 4.4 g Natriumhydroxyd in 18 ccm Wasser und erhitzt zum Sieden. Im Laufe einer halben Stde. werden 22 ccm 20-proz. Natronlauge zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 Stde. im Sieden gehalten und schließlich nach dem Abkühlen mit 20 ccm rauchender Salzsäure versetzt, wobei 10.6 g VII als schwach gelblicher Niederschlag ausfallen. Zur Umkristallisation trägt man 1 g der Säure in 80 ccm siedendes Wasser ein. Die Lösung darf nicht zulange sieden, weil sonst Zer-

setzung eintritt, die sich in einer Grünfärbung äußert. Es ist ratsam, vor der Filtration zu zentrifugieren; sehr feine, fast farblose Nadeln.

$C_{16}H_{16}N_2O_{12}$  (428.3) Ber. C 44.86 H 3.77 N 6.54 Gef. C 45.17 H 4.35 N 6.71

*Kupfersalz:*

$Cu_3C_{16}H_{10}N_2O_{12} \cdot 4H_2O$  (685.0) Ber. Cu 27.84 C 28.05 H 2.65 N 4.09  
Gef. Cu 27.68 C 28.25 H 3.28 N 4.10

*2.5-Bis-[carboxymethyl-( $\beta$ -hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäure (XVII):* Durch Umsetzung von *2.5-Bis-[ $\beta$ -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure* mit *Chloressigsäure* im Mol.-Verhältnis 1:2 analog VII. Die Säure kristallisiert aus Wasser als Halbhydrat. Das Kristallwasser wird beim Erhitzen auf 100° abgegeben.

$C_{16}H_{20}N_2O_{10} \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (409.3) Ber. C 46.94 H 5.17 N 6.84  
Gef. C 46.53 H 5.45 N 6.87

*2.5-Bis-[bis-( $\beta$ -hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäure (XVIII):* 3.3 g des *Dinatriumsalzes der 2.5-Bis-[ $\beta$ -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure* werden mit 8 ccm Wasser und 1.6 g  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol versetzt und zum Sieden erhitzt. In die gelbbraune Lösung trägt man innerhalb einer halben Stde. 1.7 g Natriumhydrogencarbonat ein. Dann werden nochmals 1.6 g  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol und anschließend 1.7 g Hydrogencarbonat in der eben angegebenen Weise zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 45 Min. erhitzt. Die bei Zugabe von 50-proz. Schwefelsäure aus der erkalteten Lösung ausfallende rohe Säure (4.6 g) wird in 20 ccm heißem Wasser gelöst. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert etwa 1 g der Säure aus; durch Einengen der Mutterlauge kann man die Ausbeute erhöhen. Beim Umkristallisieren aus Alkohol (150 ccm für 1 g) fällt die *Säure XVIII* in Form des schwach gelbgefärbten Monoalkoholats an. Der Kristallalkohol wird beim Erhitzen auf 100° abgespalten. Die Säure schmilzt bei 199–202° (Zers.).

$C_{16}H_{24}N_2O_8 \cdot C_2H_5OH$  (418.4) Ber. C 51.66 H 7.23 N 6.70  
Gef. C 51.76 H 7.24 N 6.75

*2.5-Bis-[ $\beta$ -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure-monoäthylester (XIX):* 3.6 g des Diäthylesters<sup>3)</sup> werden in 100 ccm siedendem Äthanol gelöst, mit 5.3 ccm 9-proz. Natronlauge versetzt und 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird die filtrierte Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von unumgesetztem Diäthylester und dem Natriumsalz des Monoäthylesters. Wasser löst vorwiegend das Natriumsalz heraus. Die rote Lösung wird zur Entfernung geringer Mengen Diäthylester mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und dann mit Eisessig angesäuert. Nach kurzem Stehenlassen kristallisiert der *Monoäthylester XIX* aus. Wahrscheinlich liegt er als Hydrat vor; denn beim Trocknen über Schwefelsäure verändert sich die anfangs blaßgelbe Farbe nach Hellrot. Der Monoäthylester löst sich sehr leicht in Alkohol, kann aber aus Wasser umkristallisiert werden. Schmp. 170.5–173°.

$C_{14}H_{20}N_2O_6$  (312.3) Ber. C 53.84 H 6.46 N 8.97 Gef. C 53.21 H 6.10 N 9.07

*Mono- und Dihydrochlorid des 2.5-Bis-[ $\beta$ -hydroxy-äthylamino]-terephthalsäure-diäthylesters:* 500 mg Ester werden in 20 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äthanol gelöst. Aus der gelben Lösung fällt bei Zusatz von Äther ein fast farbloser, krist. Niederschlag. Es handelt sich hierbei offensichtlich um das Dihydrochlorid, das schon während der Filtration Chlorwasserstoff abspaltet und in das gelbe Monohydrochlorid übergeht. Das Salz wird über Kaliumhydroxyd getrocknet. In Chlorwasserstoffatmosphäre geht es wieder in das farblose Dihydrochlorid über.



Zur Analyse der Verbindung wird die Zersetzung durch verd. Natronlauge ausgenützt. Man schwemmt das Salz in Wasser auf, setzt 90% der berechneten Menge an Natronlauge zu, erwärmt kurz und titriert nach der Filtration zu Ende. 292.6 mg Monohydrochlorid verbrauchten 7.74 ccm 0.1 *n* NaOH; ber. 7.76 ccm.

Die Gewichtszunahme von 345.0 mg Monohydrochlorid in einer Chlorwasserstoffatmosphäre betrug 36.1 mg; ber. 33.4 mg. Die Differenz dürfte durch Adsorption bedingt sein. Alle in der Arbeit angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroheiztisch nach BOETIUS bestimmt.

## HEINRICH WIENHAUS und BERNARD MARCHAND

Zur Chemie der Harze, V<sup>1)</sup>

### Über die Dihydroxy-oxylaeovipimarsäure

Aus dem Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Tharandt

(Eingegangen am 11. November 1957)

Die Isolierung der freien Dihydroxy-oxylaeovipimarsäure aus dem Gemisch der Oxydationsprodukte der Laevopimarsäure mit Permanganat wird beschrieben, ferner werden die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung angegeben.

In der III. Mitteil.<sup>1)</sup> hatte der eine von uns gezeigt, daß bei der Oxydation von Laevopimarsäure mit Permanganat neben anderen Produkten eine „Dihydroxy-oxylsäure“ gebildet wird, die aus dem Gemisch der übrigen Verbindungen als Methyl-ester isoliert werden konnte. Als Ausgangsmaterial brauchte dabei nicht unbedingt reine Laevopimarsäure benutzt zu werden, die ja immer noch ziemlich schwierig darstellbar ist. Das an Laevopimarsäure reiche Gemisch der ursprünglichen Kiefernharzsäuren erwies sich dafür als ebenso gut geeignet. Es gelang damals, die Struktur der neuen Verbindung in wesentlichen Zügen aufzuklären. Nachdem einige Zeit später die damals noch unbekannt Lage des konjugierten Systems der Laevopimarsäure entsprechend Formel I bestimmt worden war<sup>2)</sup>, konnte SANDERMANN die Formel II für die „Dihydroxy-oxylsäure“ ableiten<sup>3)</sup>.

1. *Darstellung der freien Säure:* 1952 wurde die Bearbeitung der „Dihydroxy-oxylsäure“ von uns wieder aufgenommen, welche, wie erwähnt, nur in Form ihres Methylesters gewonnen worden war, während die freie Säure noch unbekannt war.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. WIENHAUS, H. RITTER und W. SANDERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2198 [1936]; II. Mitteil.: H. WIENHAUS und W. SANDERMANN, ebenda **69**, 2202 [1936]; III. Mitteil.: H. WIENHAUS und W. SANDERMANN, ebenda **71**, 1094 [1938]; IV. Mitteil.: H. WIENHAUS und K. MUCKE, ebenda **75**, 1830 [1942].

<sup>2)</sup> S. S. MALEWSKAJA, J. appl. Chim. **13**, 1085 [1940]; C. **1941** I, 1085; B. A. ARBUSOW, Bull. Acad. Sci. UdSSR, Cl. Sci. chim. **1940**, 95; C. **1942** II, 892.

<sup>3)</sup> W. SANDERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 154 [1941].