

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

I. Abhandlung:

Über die Veresterung der Nitroterephthalsäure I,

von

Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

In Fortsetzung meiner Arbeiten über die Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren¹ habe ich auch die Nitroterephthalsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen, welche sich von den bisher eingehender untersuchten Säuren durch ihre Unfähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, unterscheidet.

Die Versuche, Methylestersäuren darzustellen, ergaben anfangs das merkwürdige Resultat, dass nie Estersäuren, sondern nur Neutralester gebildet wurde. Es wurden daher auch andere Alkyle angewendet, um die Allgemeinheit dieser Erscheinung festzustellen. Schließlich klärte sich die Sache auf, indem festgestellt wurde, dass die gebildeten Estersäuren bei der Aufarbeitung verseift wurden. Zur Trennung von Neutralester und Estersäuren schüttelte ich nämlich ätherische Lösungen mit kalter, sehr verdünnter Kalilauge aus, wie ich es bei der Esterificierung der Hemipinsäure und der Campher-

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 75 [1895]; 18, 418, 629 [1897]; 20, 685 [1899].

säure ohne Schaden gethan hatte. Die Estersäuren der Nitroterephthalsäure sind aber sehr viel leichter verseifbar und gehen unter diesen Umständen bereits glatt in freie Säure über.

Nachdem dies erkannt war, erhielt ich mühelos die beiden isomeren Methylestersäuren der Nitroterephthalsäure durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Mineralsäuren, beziehungsweise durch Verseifung des Neutralestere. Näheres hierüber werde ich nach Abschluss der Wiederholung der Veresterungsversuche mittheilen. Im folgenden wird nur über anderweitige Beobachtungen berichtet, die bei den ersten Veresterungsversuchen gemacht wurden.

Außerdem habe ich die Veresterung der Brom- und Oxyterephthalsäure durch Herrn Bittner, die der beiden Nitroptalsäuren durch Herrn Lipschitz untersuchen lassen; andere substituierte Phtalsäuren bearbeitet gegenwärtig Herr Piesen. Die Untersuchung von sulfonierten Carbonsäuren soll demnächst in Angriff genommen werden.

Darstellung der Nitroterephthalsäure.

Die Darstellung geschah nach der Vorschrift von Burkhardt.¹ Skraup und Brunner² haben beim Arbeiten nach den kurzen Angaben Burkhardts ziemlich unbefriedigende Ausbeuten erhalten und geben an, dass man nie mehr als 2 g Terephthalsäure nitrieren soll. Ich habe gute Ausbeuten erhalten und ohne Schaden größere Portionen (bis 20 g) angewendet. Es muss daher in Burkhardts Vorschrift irgend ein für das Gelingen der Darstellung wesentlicher Punkt unerwähnt geblieben sein. Ich theile im folgenden den von mir eingehaltenen Vorgang mit.

Durch die zur Anwendung bestimmte rauchende Salpetersäure wurde trockene Luft durchgeleitet, bis die Säure eine hellgelbe Farbe angenommen hatte; sie hatte das spezifische Gewicht 1.47. Die Pyroschwefelsäure wurde durch Eintragen von Schwefelsäureanhydrid in englische Schwefelsäure bereitet; die angewendete Menge des Anhydrids war etwas größer als

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 10, 145 [1877].

² Monatshefte für Chemie, 7, 147 [1886].

die unter der Voraussetzung berechnete Menge, dass die englische Schwefelsäure hundertprocentig sei.

In das auf Zimmertemperatur abgekühlte Gemisch von 102 cm^3 Salpetersäure und 113 cm^3 verflüssigter Pyroschwefelsäure wurden 20 g Terephtalsäure eingetragen. Es trat keine Erwärmung oder sichtliche Reaction ein. Nun wurde am Wasserbade erwärmt. Wenn hiebei Aufschäumen eintrat (was nicht bei Anwendung von 2 g Terephtalsäure, wohl aber bei Anwendung größerer Mengen vorkam), wurde das Erwärmen zeitweilig unterbrochen. Nach dem Aufhören der lebhafteren Reaction wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade erwärmt, schließlich kurze Zeit am Sandbade bis zum beginnenden Sieden erhitzt; bei Anwendung größerer Portionen trat hiebei keine völlige Lösung ein. Beim Erkalten entstand ein Krystallbrei. Nun wurde in Wasser gegossen, wobei die Hauptmenge der Nitroterephtalsäure sich ausschied. Durch Einengen der Mutterlauge konnten noch kleine Mengen zum Auskrystallisieren gebracht werden.

Aus 49 g Terephtalsäure wurden so 55 g Rohsäure erhalten (berechnet 62 g).

Durch Auskochen mit der ungefähr zwanzigfachen Menge Wasser konnten $1\frac{1}{2}\text{ g}$ einer Substanz abgeschieden werden, die ungelöst blieb, schwefelfrei war und bei 218 bis 222° schmolz; die Operation wurde mehrmals wiederholt. Bei der Analyse gab dieser Körper 45.50% C, 2.37% H, während Nitroterephtalsäure 37.51% C und 1.56% H verlangt. Er ist daher jedenfalls kein höheres Nitrierungsproduct der Terephtalsäure. Er scheint unzersezt zu sublimieren und gibt in neutraler Lösung mit Chlorbaryum einen Niederschlag, mit Chlorzink eine in der Hitze lösliche Trübung. Wahrscheinlich entsteht er aus einer Verunreinigung der angewendeten käuflichen Terephtalsäure; vielleicht enthält er auch etwas unangegriffen gebliebene Terephtalsäure.

Die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser erhaltene reine Nitroterephtalsäure wog $51\frac{1}{2}\text{ g}$. Der Schmelzpunkt lag bei 262 bis 263° (uncorr.), während Burkhardt 270° , Noyes¹ 266 bis 268° angibt. Diese Zahlen sind, vermuthlich

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 22, Rf. 232 [1889].

infolge von Thermometerfehlern, zu hoch. Ich habe die Thermometercorrection durch eine Siedepunktsbestimmung mit Amylbenzoat ermittelt und den Siedepunkt des letzteren entsprechend der Angabe von Wiebe¹ zu 259·5° angenommen.

Salze der Nitroterephthalsäure.

Zum Zwecke der Veresterung wurde die Darstellung von sauren Salzen versucht.

Das saure Kalisalz wurde durch Versetzen einer gewogenen Säuremenge mit der für die Bildung des Neutralsalzes berechneten Menge von ungefähr $\frac{1}{7}$ Normal-Kalilauge (wobei eine gegen Lackmus neutrale Lösung erhalten wurde), Hinzufügung der gleichen Quantität freier Säure und Erwärmung bis zur völligen Lösung hergestellt. Beim Erkalten trat Krystallisation ein. Durch Eindampfen wurden zwei weitere Krystallisationen erhalten. Das Salz bildete dünne Blättchen, die beim Erhitzen im Capillarrohre bis 260° anscheinend unverändert blieben. Das Salz ist in Alkohol schwer löslich, fast unlöslich in Aceton, Chloroform, Nitrobenzol, Xylol und Jodmethyl. Zur Auflösung von 1 g Salz in Wasser bei Zimmertemperatur sind 100 cm³ Wasser ausreichend.

Das Salz enthält 1 Molecül Krystallwasser, welches nicht bei 100°, wohl aber bei 136 bis 137° entweicht. Bei 163 bis 164° erleidet es keinen weiteren Gewichtsverlust.

Die Wasserbestimmung ergab:

0·3054 g lufttrockene Substanz von der dritten Fraction änderten bei 100° ihr Gewicht nicht. Bei 136 bis 137° verloren sie 0·0206 g. Bei 163 bis 164° änderte sich das Gewicht nicht weiter.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₄ O ₆ NK·H ₂ O
H ₂ O	6·75	6·74

Die Kaliumbestimmungen ergaben:

I. 0·6733 g lufttrockene Substanz von der ersten Fraction änderten bei 100° ihr Gewicht nicht und gaben 0·2151 g K₂SO₄.

¹ Zeitschrift für anal. Chemie, 30, 5 [1891].

II. 0·3922 g bei 100° getrocknete Substanz von der dritten Fraction gaben 0·1289 g K_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_8H_4O_6NK \cdot H_2O$
K	14·34	14·75	14·63

Da das Kalisalz mit Jodmethyl nicht glatt reagierte, wurde der Versuch gemacht, das saure Silber- und Bleisalz darzustellen, jedoch erfolglos.

Silbersalz. Eine kalte Lösung von saurem Kalisalz, welche 6 g Nitroterephthalsäure im Liter enthielt, wurde mit der zur Bildung des sauren Silbersalzes nöthigen Menge von $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung versetzt. Die Flüssigkeit trübt sich zuerst nur schwach, scheidet aber bald eine blassgelbe Krystallisation ab, welche unter dem Mikroskope unregelmäßig geformte Blättchen von sehr wechselnder Größe erkennen lässt. Beim vorsichtigen Erhitzen auf Porzellan verfärbt sich das Salz zuerst; dann folgt plötzlich Zersetzung unter Bildung einer Pharaoschlange und unter schwachem Geräusche. Das Salz ist das bereits von Burkhardt, sowie Skraup und Brunner analysierte neutrale Salz.

0·2286 g Substanz änderten bei 138° ihr Gewicht nicht. Dann wurde in 130 cm^3 Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure gelöst und eine geringe Menge ungelöst gebliebenes abfiltriert und gegläht. So wurden 0·0016 g Asche erhalten, die in Salpetersäure löslich war, und die Silberreactionen gab. Das Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt und gab 0·1519 g AgCl. Im ganzen wurden daher 0·1159 g Silber erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_8H_3O_6NAg_2$
Ag	50·70	50·79

Bleisalz. 50 cm^3 einer Lösung des sauren Kalisalzes, die 4·1 g Nitroterephthalsäure im Liter enthielt, gaben mit 0·5 cm^3 einer concentrirten Bleizuckerlösung (1:2) eine flockige, aus kurzen Nadeln bestehende Fällung (0·22 g), die sich als neutrales Bleisalz erwies. Dasselbe enthält lufttrocken 3 Moleküle Krystallwasser, von denen $2\frac{1}{2}$ Moleküle bei 100°, der Rest bei 138° entweichen.

0·2161 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0198 g, bei 138° weitere 0·0043 g H₂O. Bei 165 bis 170° änderte sich das Gewicht nicht weiter.

Aus der Formel C₈H₃O₆NPb·3 H₂O berechnet sich für das Entweichen von 2¹/₂ Moleculen Wasser ein Gewichtsverlust von 9·58%; beobachtet wurde als Gewichtsverlust bei 100° 9·16%. Der gesammte Wassergehalt des Salzes berechnet sich zu 11·50%; gefunden wurde als gesammter Gewichtsverlust 11·15%.

Die Bleibestimmung ergab:

0·1920 g bei 165 bis 170° getrockneter Substanz gaben 0·1366 g Blei.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₃ O ₆ NPb
Pb	48·59	49·72

Titration der Nitroterephthalsäure.

Als die Leichtverseifbarkeit der Estersäure noch nicht erkannt war, wurde wiederholt zurückgewonnene Nitroterephthalsäure titriert, um festzustellen, dass sie von Estersäuren frei sei. Hierbei wurde beobachtet, dass genaue Resultate nur bei einiger Sorgfalt zu erhalten sind. Ich verfuhr so: Die Säure wurde in verdünnten Weingeist eingetragen, Phenolphthalein zugesetzt und dann titrierte Kalilauge bis zur bleibenden Rothfärbung zugesetzt. Dann wurde mit titrierter Schwefelsäure entfärbt, zur Austreibung der Kohlensäurespuren gekocht, abgekühlt und mit Kalilauge auf roth titriert.

Zwei in dieser Weise ausgeführte Versuche gaben das Äquivalentgewicht 105·2 und 105·8, während die berechnete Zahl 105·6 ist.

Dagegen wurde bei einem Versuche, bei welchem die Endtitrierung nicht in der Kälte vorgenommen wurde, trotz der im übrigen gleichen Ausführung etwas zu viel Kali verbraucht (gefundenes Äquivalentgewicht 103·8).

Auch bei der *s*-Tribrombenzoesäure habe ich die Erfahrung gemacht, dass man unter Anwendung von Phenolphthalein das Äquivalentgewicht leicht etwas zu klein findet. Dagegen gab bei dieser Säure Lackmus gute Resultate. Eine Abweichung

im gleichen Sinne hat Degener¹ beim Titrieren von Bernsteinsäure beobachtet.

Neutraler Methylester.

Dieser Körper wurde bereits von Ahrens² aus dem Silber-salze mit Jodmethyl dargestellt. Ich habe ihn bei der Einwirkung von Methylalkohol allein oder bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, sowie bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz erhalten. Mittelst Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure kann er bequem dargestellt werden.

Über die Ausbeuten gibt folgende Zusammenstellung Aufschluss:

- I. 3 g entwässertes saures Kalisalz mit Methylalkohol und der berechneten Menge Jodmethyl 15 Stunden gekocht. Ausbeute Null.
- II. 4.4 g entwässertes Kalisalz, 25 cm³ Methylalkohol, 1.1 cm³ Jodmethyl (ber. 1.06 cm³) 24¹/₂ Stunden auf 100° erhitzt. Ausbeute 0.22 g.
- III. 4.05 g Säure mit 20 cm³ Methylalkohol 24 Stunden auf 100° erhitzt. Ausbeute 0.22 g.
- IV. 3.52 g Säure mit 15 cm³ Methylalkohol 5 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Ausbeute 1.24 g.
- V. 10 g Säure, 50 cm³ Methylalkohol, 5 cm³ concen-trierte Schwefelsäure 1¹/₄ Stunden am Wasserbade erwärmt, dann über Nacht stehen gelassen. Ausbeute 5.20 g.
- VI. 5.04 g Säure wurden in 25 cm³ Methylalkohol gelöst, mit 2 cm³ mit HCl gesättigtem Methylalkohol (enthaltend 0.836 g HCl) versetzt und 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ausbeute 0.02 g.
- VII. 5.04 g Säure, 50 cm³ Methylalkohol (enthaltend 10.44 g HCl) gaben nach 17¹/₂ stündigem Stehen bei Zimmertemperatur 1.46 g Neutralester.
- VIII. 10 g Säure, 50 cm³ Methylalkohol; Einleiten von HCl ³/₄ Stunden bei Zimmertemperatur, weitere ³/₄ Stunden unter Kochen. Ausbeute 8.40 g.

Die Bildung von Neutralestern bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saure Salze habe ich auch bei der Hemipin-säure³ und Camphersäure⁴ beobachtet. Bei der Nitroterephthal-säure tritt diese Reaction unter Bedingungen ein, unter welchen

¹ Chem. Centralblatt, 1897, II, 936.

² Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 19, 1636 [1886].

³ Monatshefte für Chemie, 16, 131 [1895].

⁴ Ebendort, 20, 689 [1899].

auch aus freier Säure und Methylalkohol Neutralester entsteht (vergl. Versuch II und III). Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch bei Versuch II der Methylalkohol eine Rolle spielt, sei es, dass er die aus dem Kalisalz mit Jodmethyl entstehende Ester-säure in Neutralester verwandelt, sei es, dass er direct mit freier Säure reagiert, die ihre Entstehung der Jodwasserstoff-bildung aus Jodmethyl und Methylalkohol verdankt.

Den Schmelzpunkt des neutralen Methylesters habe ich nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 74 bis 75° gefunden und durch weiteres Umkrystallisieren nicht erhöhen können; Ahrens gibt 70° an. Der Ester krystallisiert aus schwefelsäurehaltigem Methylalkohol in Spießeln, aus Äther in derben Säulen oder Platten. In Benzol ist er leicht löslich, in Petroläther schwerer.

Herr Dr. Karl Hlawatsch hatte die Güte, die Krystalle zu messen. Die untersuchten Krystalle waren aus Äther erhalten worden, mit Ausnahme von einem, der aus schwefelsäurehaltigem Methylalkohol krystallisiert war. Herr Dr. Hlawatsch theilte über die Messungsergebnisse Folgendes mit:

»Die Messungen wurden an einem Goldschmidt'schen zweikreisigen Goniometer, Modell 1896¹, ausgeführt.

Krystallsystem triklin.

$$a : b : c = 1.4745 : 1 : 0.52248.$$

$$\alpha = 100^\circ 51.6', \beta = 98^\circ 10.2', \gamma = 107^\circ 14.8'.$$

Flächenwinkel (berechnet):

$a : b = 100 : 010 = 70^\circ 34.6'$	$a : c = 100 : 001 = 77^\circ 48.8'$
$m : b = 1\bar{1}0 : 010 = 140 \quad 44$	$a : d = 100 : 0\bar{1}1 = 88 \quad 14.9$
$l : b = 210 : 010 = 41 \quad 14.8$	$a : e = 100 : 0\bar{2}1 = 96 \quad 20.5$
$c : b = 001 : 010 = 75 \quad 53.2$	$a : f = 100 : 031 = 101 \quad 14.9$
$d : b = 0\bar{1}1 : 010 = 107 \quad 3.9$	$m : c = 1\bar{1}0 : 001 = 95 \quad 49.6$
$e : b = 0\bar{2}1 : 010 = 130 \quad 52.1$	$m : d = 1\bar{1}0 : 0\bar{1}1 = 71 \quad 44.8$
$f : b = 0\bar{3}1 : 010 = 144 \quad 55$	$m : e = 1\bar{1}0 : 0\bar{2}1 = 54 \quad 55.6$
	$m : f = 1\bar{1}0 : 031 = 46 \quad 44.7$

¹ Groths Zeitschrift für Kryst., 29, 333.

Zur Rechnung verwendete Werte:¹

Fläche	b	a	m	c	d
φ	0°	70° 34' 6	140° 44'	29° 29'	—
ρ	90°	90°	90°	16° 16'	18° 52'

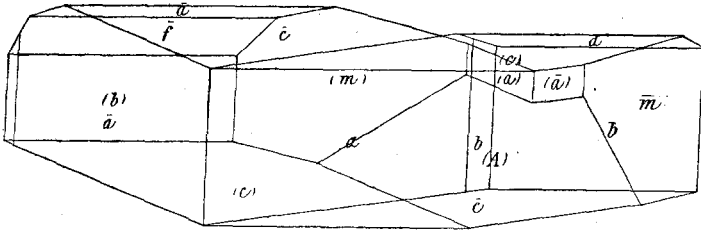
Die Werte sind Mittel aus 62 Beobachtungen an 6 Krystallen.

b ist ausgezeichnete Spaltfläche. Auf ihr tritt nahezu senkrecht a (die negative Bisectrix) aus.

Der Axenwinkel ist $2\varepsilon = 95\frac{1}{2}^\circ$ (bestimmt mit Fueß-Objectiv 7 und Ramsden-Ocular).

b bildet mit c einen Winkel von $33^\circ 45'$.

Beistehende Figur ist ein Zwilling nach b (010), wie sie bei dieser Substanz häufig sind. Die Krystalle sind um die Prismenaxe um 180° gedreht zu denken, damit die beiden Individuen



gemeinsame Fläche A , welche offenbar nur eine Anwachsstelle ist (sie gibt keinen einfachen Index und ist stark gerundet), nach rückwärts kommt.«

Einwirkung von n -Propylalkohol auf Nitroterephthalsäure.

I. Versuch. 3.05 g Nitroterephthalsäure wurden in 15 cm^3 n -Propylalkohol gelöst und in die Lösung unter Kühlung mit kaltem Wasser zehn Minuten Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei schied sich ein Niederschlag ab. Nach 24-stündigem Stehen wurde in Wasser gegossen, mit Kalilauge alkalisch gemacht

¹ Bezüglich der Bezeichnungen siehe die Werke Goldschmidts: Index der Krystallformen, I, Berlin, 1887; Goniometer mit zwei Kreisen (Zeitschr. für Kryst., 21, 210); Krystallographische Winkeltabellen, Berlin, 1897.

und zweimal ausgeäthert. Der Äther hinterließ etwas Neutral-ester als Öl, welches auch aus Alkohol durch Wasser wieder ölig gefällt wurde. Die alkalische Lösung gab nach dem Ansäuern und wiederholtem Ausäthern unter Kochsalzzusatz 2·90 g Nitroterephthalsäure vom Schmelzpunkt 262 bis 263°.

II. Versuch. 2·90 g Säure wurden in 25 cm³ *n*-Propyl-alkohol heiß gelöst, 30 Minuten unter Erhitzen am Wasserbade Chlorwasserstoff eingeleitet, sofort abgekühlt, in Wasser gegossen und fünfmal unter Kochsalzzusatz ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt und hinterließ dann öligen Neutralester.

Aus der kalischen Lösung wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausäthern Nitroterephthalsäure vom Schmelzpunkte 257 bis 259° zurückgewonnen. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert. Die erste Fraction, welche bei 259 bis 259¹/₂° (niedriger als die zweite Fraction) schmolz, wurde titriert und ergab als Äquivalentgewicht 106·0 statt 105·6.

Ausbeute: 1·59 g Neutralester, 1·75 g Nitroterephthalsäure.

Eigenschaften des neutralen Nitroterephthalsäure-*n*-Propylesters. Der Neutralester wurde bei 18 mm Druck destilliert und gieng vollständig bei 222 bis 224° uncorr. (228 bis 230° corr.) über. Dabei trat sehr geringe, vielleicht von Verunreinigungen stammende Verkohlung ein. Der Ester bildet ein ziemlich dünnflüssiges Öl, welches bei 0° nicht erstarrt. Es soll damit nicht behauptet werden, dass er nicht doch vielleicht zum Krystallisieren gebracht werden kann.

Die Analyse des destillierten Esters stimmte sehr gut mit der Formel.

0·2997 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0·6246 g CO₂ und 0·1582 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₇ O ₆ N
C	56·88	56·93
H	5·91	5·80

Veresterungsversuche mit Benzylalkohol.

I. Versuch. 4·04 g Nitroterephthalsäure wurden in 100 cm³ Äther gelöst und die kalte Lösung mit Chlorwasserstoff

gesättigt. Da beim Einleiten Trübung eintrat, wurde noch etwas Äther zugesetzt. Dann wurde ungefähr die zur Bildung des sauren Esters nöthige Menge Benzylalkohol (2 cm^3) zugesetzt und zwei Tage stehen gelassen. Hierauf wurde zweimal mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der Äther gab dann einen öligen Rückstand, aus dem durch Destillation im Vacuum der Benzylalkohol entfernt wurde. Es blieb noch eine sehr geringe Menge eines Öles übrig, welches durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Die alkalische Lösung gab $3\cdot90\text{ g}$ Nitroterephthalsäure vom richtigen Schmelzpunkte.

Es konnten also höchstens geringe Mengen Neutralester gebildet worden sein.

II. Versuch. $4\cdot04\text{ g}$ Nitroterephthalsäure wurden in 200 cm^3 Äther gelöst, 5 cm^3 Benzylalkohol hinzugefügt, 25 Stunden unter Einleiten von Chlorwasserstoff gekocht und noch mehrere Tage stehen gelassen. Die Aufarbeitung geschah wie früher.

Die ätherische Lösung enthielt außer Benzylalkohol auch Benzylchlorid. Nachdem diese beiden Körper im Vacuum abdestilliert waren, wurde die geringe Menge des übrigbleibenden Öles, welches möglicherweise Neutralester sein konnte, mit alkoholischem Kali verseift. Die erhaltene saure Substanz war schmierig. Nitroterephthalsäure konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Die alkalische Lösung gab $3\cdot95\text{ g}$ Nitroterephthalsäure. Es war also wieder keine merkliche Veresterung eingetreten.

Daher wurde die Anwendung ätherischer Lösungen aufgegeben.

III. Versuch. $2\cdot04\text{ g}$ Nitroterephthalsäure wurden mit 10 cm^3 Benzylalkohol acht Tage stehen gelassen und während dieser Zeit 16 Stunden gekocht. Es trat deutlicher Geruch nach Benzaldehyd auf. Nun wurde der Benzaldehyd und unveränderte Benzylalkohol im Vacuum abdestilliert. Um den Benzaldehyd schärfer nachzuweisen, wurden die ersten Antheile (etwa ein Drittel des ganzen Destillates) gesondert aufgefangen und mit Phenylhydrazin versetzt. Unter Erwärmung erstarrte das Gemisch zu Benzalphenylhydrazon, welches nach dem

Ausfällen aus alkoholischer Lösung durch Wasser bei 151 bis 152° schmolz. Dieser Schmelzpunkt kommt den Angaben von E. Fischer (152·5°)¹ und Behrend und Leuchs (156°)² genügend nahe. Auch aus der zweiten Fraction des Destillates wurde noch etwas Phenylhydrazon gewonnen. Im ganzen wurden davon 0·91 g erhalten. Um die entsprechende Menge Benzaldehyd aus Benzylalkohol zu erzeugen, ist die Reduction von 0·33 g Nitroterephthalsäure zur Amidosäure erforderlich. Doch ist jedenfalls ein viel größerer Theil der Nitrosäure reducirt worden.

Der nach dem Abdestillieren des Benzylalkohols erhaltene Rückstand wurde in Äther gelöst und zweimal mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Die kalische Lösung wurde dann noch dreimal ausgeäthert.

Die Lösung in Kalilauge wurde mit Salzsäure angesäuert und unter Kochsalzzusatz siebenmal ausgeäthert. Der Ätherrückstand schmolz nach vorhergegangener Dunkelfärbung bei ungefähr 220 bis 240°. Die wässrige Lösung des Rückstandes fluorescierte blau und gab beim Einengen gelbe Häute, die in Kalilauge löslich, in Alkohol mit blauer Fluorescenz schwer löslich waren. Nur eine kleine Fraction fluorescierte nicht und zeigte den Schmelzpunkt 256 bis 257°, war also im wesentlichen Nitroterephthalsäure. Die übrigen Fractionen waren wohl Gemische von Amido- und Nitroterephthalsäure, die vielleicht auch Estersäuren enthielten. Eine Trennung gelang nicht.

In die ätherische Lösung, welche die neutralen Substanzen enthalten musste, wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, wodurch ein Niederschlag herausfiel.

Das Filtrat hievon gab einen öligen Rückstand, der in alkoholischer Lösung blau fluorescierte und nicht zum Kry- stallisieren gebracht werden konnte. Es wurde daher versucht, ihn bei 21½ *mm* Druck zu destillieren. Ein kleiner Theil gieng bei 180 bis 220° als gelbes Öl über. Dieses wurde mit Kali verseift, wobei theilweise Verharzung eintrat. So wurde eine oberhalb 263° unter Zersetzung schmelzende Säure erhalten,

¹ Liebigs Annalen, 190, 135 [1878].

² Ebendort, 257, 227 [1890].

deren ätherische Lösung blau fluorescierte (wahrscheinlich wesentlich Amidoterephtalsäure). Das nicht Überdestillierte bildete ein schwarzes Pech und gab beim Verseifen ebenfalls Amidoterephtalsäure.

Die durch Chlorwasserstoff erhaltene Fällung wurde mit an Chlorwasserstoff gesättigtem Äther gewaschen, in sehr verdünntes Ammoniak eingetragen und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (0.58 g) ist in kalter verdünnter Kalilauge unlöslich und fluoresciert in alkoholischer Lösung blau. Er wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Fällern der alkoholischen Lösung mit Wasser, sowie durch Fällern der ätherischen Lösung mit Petroläther gereinigt.

Die Substanz bildet wawellitartige Nadelbüschel vom Schmelzpunkte 99 bis 101°, ist in Äther und Benzol leicht, in Petroläther sehr schwer löslich und erwies sich bei der Analyse als Amidoterephtalsäurebenzylester.

0.2358 g lufttrockene Substanz änderten im Exsiccator ihr Gewicht nicht. Bei der Verbrennung gaben sie 0.6283 g CO₂ und 0.1089 g H₂O. Eine Spur Wasser gieng durch Eintritt in die Verschlusskappe des Chlorcalciumrohres verloren.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₁₉ O ₄ N
C	72.73	73.11
H	5.17	5.30

Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wurde daraus eine gelb gefärbte Säure erhalten, die sich oberhalb 250° dunkel färbte. Die bis 260° erhitzten Capillarröhrchen zeigten beim Öffnen Druck. Unter dem Mikroskope waren keine Krystalle zu erkennen. Die Säure ist in Wasser schwer löslich, ebenso in Äther; die Lösungen fluorescieren blau. Es kann kaum bezweifelt werden, dass die Säure (vielleicht nicht ganz reine) Amidoterephtalsäure war, wenngleich diese Säure nach den vorliegenden Angaben in Prismen krystallisiert.

Die Nitroterephtalsäure hat sich also unter den Bedingungen dieses Versuches als ein ziemlich kräftiges Oxydationsmittel erwiesen. Ähnliche Oxydationswirkungen sind an anderen

Nitrokörpern (insbesondere am Nitrobenzol) bereits beobachtet worden.

Über die Veresterung der Nitroterephthalsäure gibt der Versuch keine Aufschlüsse. Es lässt sich nicht einmal sagen, ob die Nitrosäure zuerst als solche reducirt und die gebildete Amidosäure in Neutralester verwandelt wurde, oder ob zuerst Nitroterephthalsäurebenzylester entstand, der dann erst reducirt wurde.

IV. Versuch. 4.05 g Nitroterephthalsäure wurden mit 10 *cm*³ Benzylalkohol und sechs Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, dann 2 $\frac{1}{4}$ Stunden am Wasserbade erwärmt. Der größte Theil der Säure blieb ungelöst. Nun wurde in Wasser eingegossen und fünfmal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde dann wie gewöhnlich mit Kalilauge geschüttelt, die kalische Lösung noch einmal mit Äther.

Der ölige Rückstand der ätherischen Lösung wurde durch Destillation im Vacuum von Benzylalkohol befreit. Beim Auflösen des Rückstandes mit Alkohol und Äther blieb eine geringe Menge eines weißen Harzes ungelöst, welches jedenfalls identisch ist mit jenem Harze, das nach Cannizzaro¹ bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzylalkohol entsteht. Die Lösung gab beim Eindampfen eine ölige Abscheidung, ebenso die Mutterlauge beim Verdünnen mit Wasser. Das Öl wurde bei 13 $\frac{1}{2}$ *mm* Druck destillirt. Zwischen 158 bis 163° (hauptsächlich bei 161°) gieng ein stickstoffreies Öl über, welches sich durch Kalilauge nicht verseifen ließ und unter dem Drucke von 744 *mm* bei ungefähr 280° sott; dabei trat der Geruch von Benzaldehyd und ziemlich reichliche Harzbildung ein. Das Destillat war also Benzyläther, dessen Siedepunkt zu 295 bis 298° (corr.) angegeben wird. Dass der Benzyläther sich bei 315° unter Bildung von Bittermandelöl und Harz zersetzt, ist bereits von Cannizzaro² beobachtet und von Lowe³ bestätigt worden. Dass ich reichlichere Harzbildung erhalten habe als die genannten Forscher, kommt wohl

¹ Ann. Chem. Pharm., 92, 114 [1854].

² L. c., S. 116.

³ Liebigs Ann., 241, 375 [1887].

von der Anwendung einer sehr kleinen Menge, beziehungsweise von der hierbei mehr zur Geltung kommenden Überhitzung der Gefäßwände her. Die Bildung von Benzyläther aus Benzylalkohol durch Schwefelsäure ist, soweit mir bekannt, noch nicht beobachtet worden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sie sich zu einer Darstellungsmethode ausarbeiten lässt.

Der nach dem Abdestillieren des Benzyläthers erhaltene Rückstand war ebenfalls ölig. Er wurde verseift. Dabei blieb ein unverseifbares stickstoffreies Öl übrig, welches mit concentrirter Schwefelsäure sofort verharzt und jedenfalls ein Umwandlungsproduct des Benzylalkohols oder Benzaldehyds ist. Die erhaltene geringe Säuremenge wurde aus Wasser umkrystallisiert. Die erste Fraction war braun, amorph, fluorescierte schwach und zersetzte sich bei 243 bis 262°. Sie könnte vielleicht Azoterephtalsäure neben Amidoterephtalsäure enthalten haben. Die folgende Fraction war hellbraun und fluorescierte stark. Die folgenden Fractionen zeigten starke Fluorescenz und zersetzten sich bei ungefähr 250 bis 260°. Nitroterephtalsäure war nicht in erheblicher Menge dabei, weil alles amorph war, während die Nitrosäure auch neben amorphen Körpern deutlich krystallinisch ist.

Die kalische Lösung gab nach dem Ansäuern, Ausäthern und Umkrystallisieren aus Wasser 3·67 g reine Nitroterephtalsäure und 0·07 g vom Schmelzpunkte 242 bis 247° (ohne blaue Fluorescenz, wohl ebenfalls wesentlich Nitroterephtalsäure).

Eine nennenswerte Veresterung war nicht eingetreten.

Weitere Versuche zur Darstellung der Benzylester schienen wegen der leichten Oxydierbarkeit und Verharzbarkeit des Benzylalkohols keinen Erfolg zu versprechen.

Veresterungsversuch mit Menthol.

2·06 g Nitroterephtalsäure und 7·06 g Menthol (mehr als das Doppelte der berechneten Menge) wurden in einem Kolben mit Steigrohr mittels eines V. Meyer'schen Xylobades 28½ Stunden auf 135° erhitzt. In der Hitze trat langsam klare Lösung und Dunkelfärbung ein. Der dickflüssige Kolbeninhalt

wurde in Äther gelöst und mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, die kalische Lösung dann noch mit Äther.

Der Ätherrückstand (5·92 g) schmolz bei 29 bis 34° und war in Petroläther in der Kälte leicht und vollständig löslich, was die Anwesenheit erheblicher Mengen Nitroterephthalsäureester unwahrscheinlich macht. Durch Destillation im Vacuum wurde daraus reines Menthol (Schmelzpunkt 40 bis 42° statt 42°) erhalten. Der noch mentholhaltige Destillationsrückstand wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, ausgeäthert (wobei nur Spuren einer schmierigen Substanz in den Äther giengen, da der Rest des Menthols beim Verdampfen entwichen war), dann die kalische Lösung angesäuert. Es fiel eine amorphe braune Substanz (0·12 g) heraus, die nicht weiter untersucht wurde. Das Filtrat gab beim Ausäthern geringe Mengen eines gelben, amorphen, blau fluorescierenden und bei 263° noch nicht schmelzenden Körpers, der jedenfalls Amidoterephthalsäure enthält.

Die kalische Lösung schied beim Ansäuern ein dunkles Harz aus, welches beim Auskochen mit Wasser neben Harzen 0·1 g unreine Nitroterephthalsäure (keine Fluorescenz, Schmelzpunkt 247 bis 258°) gab. Das ungelöst gebliebene Harz wurde einem Verseifungsversuche unterzogen. Der in Kalilauge löslich gewordene Theil gab jedoch wieder nur Harze.

Das Filtrat vom Harze wurde ausgeäthert. Der Äther fluorescierte mäßig stark blau und hinterließ einen Rückstand, welcher beim Umkrystallisieren aus Wasser 0·63 g Nitroterephthalsäure und 0·04 g unreine Fractionen gab.

Somit konnte auch hier Veresterung nicht constatirt werden. Weitere Versuche mit Menthol erschienen wegen der eintretenden Reduction der Nitrosäure und Verharzung aussichtslos.

Zusammenfassung.

1. Es werden Angaben über Darstellung, Salze und Titration der Nitroterephthalsäure gemacht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 262 bis 263°, der des neutralen Methylesters bei 74 bis 75°. Von letzterem werden neue Bildungsarten und die Krystallform mitgetheilt.

2. Es wurde der neutrale Nitroterephthalsäure-*n*-Propylester dargestellt.

3. Nitroterephthalsäure oxydiert Benzylalkohol zu Benzaldehyd, indem sie in Amidoterephthalsäure und deren bisher unbekanntem Benzylester übergeht.

4. Es werden Beobachtungen über Bildung und Eigenschaften des Benzyläthers mitgetheilt.

5. Nitroterephthalsäure wird durch Menthol reducirt.
