

# Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

III. Abhandlung:

## Über die Veresterung der 3- und 4-Nitroptalsäure

von

Rud. Wegscheider und Alfred Lipschitz.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1900.)

### A. Experimenteller Theil.<sup>1</sup>

Die zu meinen Versuchen erforderlichen Nitroptalsäuren habe ich durch Nitrieren von 200 g Phtalsäure nach der Vorschrift von O. Miller (A. 208, 224) dargestellt und gereinigt. Da einerseits die Methylester der beiden isomeren Nitroptalsäuren noch gar nicht bekannt waren, andererseits zu erwarten stand, dass sie einen höheren Schmelzpunkt besitzen und daher leichter krystallisieren würden, als die entsprechenden Äthylester, habe ich die Darstellung der Methylester unternommen und theile im Nachstehenden die dabei gemachten Erfahrungen mit.

#### $\alpha$ ) Esterifikation der 3-( $\alpha$ )-Nitroptalsäure.

##### I. Esterifikation mit Alkohol und Salzsäure.

###### Erster Versuch.

10 g Säure wurden mit 30 g absolutem Methylalkohol gelöst und eine Stunde am Wasserbade mit trockenem Salzsäuregas behandelt, über Nacht stehen gelassen und am anderen Tage mit Wasser versetzt, wobei eine ganz schwache Trübung

---

<sup>1</sup> Von Alfred Lipschitz.

eintrat. Da bei längerem Stehen keine Zunahme der Trübung zu bemerken war, wurde die Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die etwas concentrirten Ätherauszüge mit sehr verdünnter Kalilauge solange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Diese wurde sodann mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich ein Öl abschied, das nach wenigen Augenblicken besonders beim Schütteln zu einer schwach gelblich gefärbten Krystallmasse erstarrte.

Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdunsten einen minimalen Rückstand, der nicht weiter untersucht werden konnte und vielleicht Neutralester war.

Die angesäuerte Lösung wurde gleichfalls mit Äther ausgeschüttelt, wobei die Krystalle wieder in Lösung giengen, und der Ätherrückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich ein saurer Ester in schwach gelblich gefärbten, rechteckigen Täfelchen aus, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Das Filtrat wurde stark eingengt und schied beim Stehen noch geringe Mengen der Estersäure, beim vollständigen Eindampfen freie Säure (Schmelzpunkt  $210^{\circ}$ ) aus, die offenbar mit geringen Mengen Estersäure verunreinigt war.

Zur vollständigen Reinigung wurde die Estersäure, welche ich in Übereinstimmung mit der von Wegscheider (Mon. 16, 141) gebrauchten Bezeichnungsweise 3-Nitroptal- $\beta$ -Methylestersäure nennen will, noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den constanten Schmelzpunkt von  $157^{\circ}$  bis  $158^{\circ}$ . Die Ausbeute an saurem Ester betrug  $72\%$  der theoretischen.

0.6005 g der lufttrockenen Substanz zeigten weder im Vacuum, noch nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  einen erheblichen Gewichtsverlust (0.0006 g).

Die Analyse der trockenen Substanz ergab die folgenden Werte:

I. 0.1427 g Substanz gaben 0.2498 g Kohlensäure und 0.0403 g Wasser.

II. 0.1932 g Substanz gaben 0.1967 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3(NO_2)(COOH)(COOCH_3)$
C . . . . .	47·74	—	48·00
H . . . . .	3·14	—	3·11
$OCH_3$ . . . .	—	13·43	13·78

## Zweiter Versuch.

5 g Säure wurden in 30 g absolutem Methylalkohol gelöst, mit trockenem Salzsäuregas in der Kälte gesättigt, sodann aufgekocht und 3 Stunden am Wasserbade mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt. Während des Erkaltes wurde gleichfalls Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet und die Lösung sodann über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage wurde neuerdings unter Durchleiten von Chlorwasserstoff aufgekocht und die klare Lösung nach dem Erkalten ungefähr mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein graugefärbter, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und in Äther gelöst wurde. Das Filtrat wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die beiden ätherischen Lösungen mit sehr verdünnter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction gewaschen und dann abdestilliert. Es hinterblieb eine geringe Menge unreinen Neutralestere (Schmelzpunkt  $63^\circ$ ). Die alkalischen Lösungen wurden mit Salzsäure versetzt und schieden nach einiger Zeit reichliche Mengen der  $\beta$ -Estersäure aus, die abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Aus dem Filtrate wurden durch Ausschütteln mit Äther noch geringe Mengen unreiner  $\beta$ -Estersäure gewonnen. Ausbeute an Neutralester gegen 4%, an  $\beta$ -Estersäure über 80% der theoretischen.

## II. Esterification mit Alkohol und Schwefelsäure.

## Erster Versuch.

5 g Säure wurden in 25 g absolutem Methylalkohol gelöst, vorsichtig mit 5  $cm^3$  concentrirter Schwefelsäure versetzt, sodann 3 Stunden am Wasserbade erhitzt und über Nacht

stehen gelassen. Am anderen Tage wurde die klare Lösung mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die etwas concentrirten Ätherauszüge wurden wieder mit sehr verdünnter Kalilauge bis zur alkalischen Reaction gewaschen. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren einen erheblichen Rückstand, der in starkem Methylalkohol gelöst und in der Wärme bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt wurde. Nach längerem Stehen krystallisierte der größte Theil des Neutralestere in schwach gelblich gefärbten, strauchartig verzweigten Krystallaggregaten aus. Schmelzpunkt 67 bis 68°. Auf neuerlichen Wasserzusatz erhält man noch geringe Mengen etwas unreineren Neutralestere (Schmelzpunkt 65°), desgleichen beim vollständigen Eindampfen der Mutterlauge. Aus der alkalischen Lösung konnte durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther nur unreine freie Säure vom Schmelzpunkte 210° bis 212° gewonnen werden. Ausbeute an Neutralester 21% der theoretischen.

Da die schon von O. Miller beobachtete Bildung von Neutralester bei der directen Esterification von V. Meyer (B. 27, III, 3151) bezweifelt wurde mit Hinweis darauf, dass der durch Kohlensäureabspaltung möglicherweise entstandene Nitrobenzoesäureester nahezu denselben Schmelzpunkt zeige, wie der entsprechende Nitrophtalsäureester, und diese Schmelzpunktsgleichheit auch bei dem von mir dargestellten Methyl-ester zutrifft, habe ich den Neutralester wieder verseift und daraus Nitrophtalsäure vom Schmelzpunkte 218° erhalten. Hiedurch ist dargethan, dass die Vermuthung von V. Meyer unzutreffend ist.

#### Zweiter Versuch.

5 g Säure wurden in 50 g absolutem Methylalkohol gelöst, langsam mit 20 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, eine Stunde am Wasserbade erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde Wasser zugesetzt und die Lösung erschöpfend ausgeäthert. Die concentrirten Ätherauszüge wurden wie in den vorhergehenden Versuchen mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit

alkalisch reagierte, und der Äther sodann vollständig abdestilliert. Es hinterblieb eine geringe Menge unreinen Neutral-esters. Die alkalische Lösung wurde wieder mit Salzsäure angesäuert und schied nach einiger Zeit reichliche Mengen der  $\beta$ -Estersäure aus, die abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Das Filtrat liefert beim Ausäthern noch geringe Mengen unreiner  $\beta$ -Estersäure. Ausbeute an Neutralester ungefähr 3%, an  $\beta$ -Estersäure 67% der theoretischen.

### III. Esterification mit gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure.

5 g bei 100° getrocknete und fein verriebene Säure wurden in eine erkaltete Mischung von 50  $cm^3$  absolutem Methylalkohol und 50  $cm^3$  concentrirter Schwefelsäure eingetragen und 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser verdünnt und erschöpfend ausgeäthert. Die concentrirten Ätherauszüge wurden mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren keinen merklichen Rückstand. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mehrmals mit Äther extrahiert. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb, wurde mit Benzol einigemal ausgekocht, um die Estersäure von der freien Säure zu trennen, das Benzol heiß filtrirt, stark eingeengt und mit Ligroin gefällt. Die erhaltene Estersäure wurde einmal aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich identisch mit der durch Esterification mit Alkohol und Salzsäure gewonnenen  $\beta$ -Estersäure vom Schmelzpunkte 157°. Ausbeute ungefähr 9% der theoretischen.

### IV. Esterification des Silbersalzes mit Jodmethyl.

Da sich der Neutralester durch directe Esterification nicht in größeren Quantitäten darstellen ließ, habe ich das nach den Angaben von O. Miller (A. 208, 240) bereitete Silbersalz der Säure mit Jodmethyl behandelt. 20 g bei 100° getrocknetes Silbersalz wurden in 35 g Benzol vertheilt und durch einen Tropftrichter langsam unter Umschwenken 20 g Methyljodid

zufliessen gelassen. Hierauf wurde das Gemisch eine Stunde am Wasserbade erhitzt und sodann das Benzol und überschüssige Jodmethyl abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrmals mit starkem Methylalkohol extrahiert, aus dem der Neutralester nach starkem Einengen der Lösung in schwach gelblich-gefärbten Nadeln krystallisierte. Die Lauge lieferte beim Versetzen mit Wasser noch geringe Mengen des Esters. Der so erhaltene Neutralester wurde wie in Abschnitt II (Versuch 1) durch Lösen in starkem Alkohol und Versetzen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung gereinigt und zeigte dann den Schmelzpunkt 67 bis 68°. Ausbeute nahezu quantitativ.

Die Analyse der Substanz ergab folgenden Wert:

0·2577 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5034 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOCH_3)_2$
OCH <sub>3</sub> . . . .	25·77	25·94

### V. Partielle Verseifung des Neutralesters.

5 g Neutralester wurden in 50 *cm*<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol gelöst, mit der für die Bildung von Estersäure berechneten Menge Kalilauge (2·8 *cm*<sup>3</sup> vom Gehalte 0·4185 g im Kubikcentimeter) vorsichtig versetzt und solange am Wasserbade erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden war (ungefähr 1 Stunde). Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, wobei eine leichte Trübung eintrat und sodann mit Äther ausgeschüttelt, um den unverändert gebliebenen Neutralester zu entfernen. Die ausgeschüttelte Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert und schied nach einiger Zeit kleine Krystalle aus, die sich schon durch den Habitus von der früher erhaltenen Estersäure unterschieden. Die Krystalle wurden abgesaugt, das Filtrat erschöpfend ausgeäthert und sowohl der Ätherrückstand, als auch die abgesaugten Krystalle zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 75%<sub>0</sub> der theoretischen.

0·6030 g lufttrockene Substanz zeigte nach 20stündigem Stehen im Vacuum nur 0·0032 g Gewichtsverlust und wurde daher bei 100° getrocknet.

0·4995 g Substanz verloren bei 100° 0·0368 g an Gewicht.

Berechnet für 1 Molekül Wasser . . . 0·0370 g.

Die krystallwasserfreie Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 144 bis 145°, während sie im wasserhaltigen Zustande bei raschem Erhitzen noch unter 100° schmilzt.

0·3005 g krystallwasserfreier Substanz gab 0·3137 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3NO_2(COOH)(COOCH_3)$	Gefunden
OCH <sub>3</sub> . . . .	13·78	13·77

Die Estersäure vom Schmelzpunkte 144 bis 145° nenne ich 3-Nitrophtal- $\alpha$ -Methylestersäure.

## VI. Esterification des Anhydrides mit Alkohol.

Da sich weder in der Arbeit von Miller, noch in einer anderen diesbezüglichen Abhandlung eine Angabe über die Darstellung des Anhydrids der 3-Nitrophtalsäure fand, habe ich versucht, dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen (220°) darzustellen, habe aber auch im Kohlensäurestrome immer nur eine braungefärbte, mit Zersetzungsproducten verunreinigte Schmelze erhalten, welche den Geruch von Stickstoffdioxid und bitteren Mandeln besaß.

Ich versuchte daher, das Anhydrid durch Einwirkung von Acetylchlorid darzustellen.

5 g bei 100° getrocknete und fein zerriebene Säure wurden mit 100 g Acetylchlorid solange am Wasserbade erhitzt, bis nahezu alles in Lösung gegangen war. Die erkaltete Lösung wurde sodann rasch über Glaswolle filtriert und ungefähr auf ein Fünftel des Volumens eingeengt. Die erkaltete Lösung scheidet nach einiger Zeit das Anhydrid in blassgelb gefärbten

Nadeln aus, die rasch abgesaugt und mit sehr wenig absolutem Alkohol und Äther gewaschen wurden. Das Anhydrid wurde sodann zwischen Filtrierpapier abgepresst, fein zerrieben und bei 100° getrocknet. Es lässt sich aus wasserfreiem Benzol umkrystallisieren und zeigt einen Schmelzpunkt von 162°, der mit dem angegebenen (B. 15, 1127) von 163 bis 164° nahezu übereinstimmt. Ausbeute 60 bis 70% der theoretischen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die folgenden Werte:

- I. 0·1608 g Substanz gaben 0·0213 g Wasser und 0·2913 g Kohlensäure.  
 II. 0·1862 g Substanz gaben 0·0269 g Wasser und 0·3377 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3(NO_2)(C_2O_3)$
C . . . . .	49·41	49·46	49·74
H . . . . .	1·58	1·60	1·55

5 g des so bereiteten Anhydrids wurden in 100  $cm^3$  absolutem Methylalkohol gelöst und ungefähr 2 Stunden am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde der größte Theil des Alkoholes abdestilliert und die concentrirte Lösung nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Es schied sich die auch bei der partiellen Verseifung erhaltene  $\alpha$ -Estersäure aus, die abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt von 144° zeigte. Die Laugen liefern durch Ausäthern noch geringe Mengen der  $\alpha$ -Estersäure. Ausbeute über 90% der theoretischen.

### VII. Esterification des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl.

3 g Säure wurden in wenig Wasser vertheilt und mit 20·3  $cm^3$  Kalilauge vom Gehalte 0·0785 g im Kubikcentimeter genau neutralisiert, wobei vollständige Lösung eintrat. Sodann wurden neuerdings 3 g Säure hinzugefügt und unter schwachem Erwärmen gelöst. Die so erhaltene klare Lösung wurde stark eingeeengt und schied beim Erkalten nach einiger Zeit das saure Kalisalz in feinen, langen, seidenglänzenden Nadeln aus, die

abgesaugt und mit sehr wenig Wasser und starkem Alkohol nachgewaschen wurden. Durch neuerliche Concentration der Laugen erhält man weitere Mengen des sauren Kalisalzes.

#### Krystallwasserbestimmung.

0·4276 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0417 g Wasser.

Bei weiterem Erhitzen auf 125 und 160° zeigte sich keine merkliche Gewichtsabnahme.

Berechnet für  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser.. 0·0418 g Gewichtsverlust;

gefunden ..... 0·0417 g.

0·2364 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0830 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOH)(COOK)$	Gefunden
K.....	15·67	15·74

6 g trockenes Kalisalz (entsprechend 5 g Säure) wurden fein verrieben, mit 30  $cm^3$  absolutem Methylalkohol übergossen, mit 10 g Jodmethyl versetzt und 20 Stunden mit Rückflußkühler am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, bis Lösung des unveränderten Kalisalzes und des gebildeten Jodkaliums eingetreten war. Die etwas trübe Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther mehrmals extrahiert. Die concentrirten Ätherauszüge, welche durch freies Jod schwach gefärbt waren, wurden mit sehr verdünnter schwefeliger Säure entfärbt und der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb, wurde mehrmals mit Benzol ausgekocht. Die Benzol-auszüge wurden noch heiß filtriert und stark abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge der  $\alpha$ -Estersäure vom Schmelzpunkte 144° aus, deren vollständige Ausscheidung durch Zusatz von Ligroin beschleunigt werden kann. Ausbeute etwas über 2% der theoretischen.

### VIII. Esterification mit Alkohol im Rohre.

5 g Säure wurden im Einschmelzrohre mit 30  $cm^3$  absolutem Methylalkohole 8 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt mit Alkohol herausgespült und bis zur Trockene abdestilliert. Der fein zerriebene Rückstand wurde sodann mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich die  $\alpha$ -Estersäure vom Schmelzpunkte 144° aus. Aus den Laugen erhält man durch Fällen mit Petroläther noch geringe Mengen der  $\alpha$ -Estersäure, die wie früher aus Wasser umkrystallisiert würde. Ausbeute ungefähr 13% der theoretischen.

### IX. Constitution der Estersäuren.

Um die Constitution der beiden isomeren Estersäuren zu ermitteln, habe ich ihre Reactionen mit einigen Metallsalzen und die der *o*- und *m*-Nitrobenzoesäure mit einander verglichen und außerdem versucht, von den Silbersalzen der beiden Nitroptalestersäuren durch Abspaltung von Kohlensäure zu Nitrobenzoesäureestern zu gelangen und aus diesen durch Verseifung die gut bekannten Nitrobenzoesäuren darzustellen.

Die zu den Fällungen mit Metallsalzen verwendeten äquivalenten Lösungen waren ungefähr einprocentig und enthielten in 100  $cm^3$  Wasser je 0.632 g der wasserfreien Phtalsäuren, je 1 g der käuflichen Nitrobenzoesäuren und je 1.347 g der Estersäuren, welche mit der berechneten Menge Ammoniak genau neutralisiert worden waren. Untersucht wurden die Reactionen mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, neutralem Bleiacetat, Eisenchlorid, Kupfersulfat, Eisenvitriol, Alaun, Zinkvitriol, Baryumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat, von denen jedoch die drei letztgenannten überhaupt keine Fällung ergaben. Zinksulfat gab nur mit *p*-Nitrobenzoesäure eine leichte Trübung.

Aus den Reactionen mit den anderen Salzen lassen sich, wie die nachstehende Tabelle zeigt, zwar Anhaltspunkte zur Unterscheidung der beiden Estersäuren, aber nur in geringem Maße zur Ermittlung der Constitution gewinnen.

Ich theile im folgenden zugleich die analogen, auf die 4-Nitroptalsäure bezüglichen Beobachtungen mit.

	<i>o</i> -Nitrobenzoesäure	<i>m</i> -Nitrobenzoesäure	3-Nitrophtal- $\beta$ -Methylester-säure	3-Nitrophtal- $\alpha$ -Methylester-säure
$\text{AgNO}_3$	Keine Fällung	Sofort schwacher Niederschlag. Nach einiger Zeit stärker werdend	Keine Fällung	Keine Fällung
$\text{HgCl}_2$	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung
$\text{Pb}(\text{O}_2\text{H}_3\text{C}_2)_2$	Sehr schwache Trübung	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse löslich	Keine Fällung	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschusse leicht löslich
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung	Keine Fällung. Nach längerem Stehen sehr schwache Trübung	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung
$\text{CuSO}_4$	Keine Fällung. Bei längerem Stehen sehr schwache Trübung	Starker Niederschlag. Grob kristallinisch	Keine Fällung	Keine Fällung
$\text{FeSO}_4$	Sehr schwache Trübung	Ganz leichte Trübung	Keine Fällung	Sehr schwache Trübung
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	Keine Fällung	Leichte Trübung; nach einiger Zeit stärker werdend	Keine Fällung	Keine Fällung. Nach einiger Zeit leichte Trübung

	<i>p</i> -Nitrobenzoesäure	4 Nitroptalmethylester- säure	3-Nitroptalsäure	4-Nitroptalsäure
$\text{AgNO}_3$	Beim ersten Tropfen deutlicher Niederschlag	Keine Fällung	Beim ersten Tropfen Trübung, die wieder verschwindet. Mit Überschuss bleibender Niederschlag	Beim ersten Tropfen Trübung, die beim Schütteln verschwindet. Mit Überschuss bleibender Niederschlag
$\text{HgCl}_2$	Keine Fällung. Bei längerem Stehen leichte Trübung	Keine Fällung	Nach längerer Zeit leichte Trübung	Nach langem Stehen ganz schwache Trübung
$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschuss löslich	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschuss schwer löslich	Beim ersten Tropfen starker Niederschlag. Im Überschuss löslich	Beim ersten Tropfen Niederschlag. Im Überschuss unlöslich
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung. Vielleicht etwas schwächer als bei <i>o</i> - und <i>m</i> -Säure	Beim ersten Tropfen deutliche Trübung	Kaum merkbare Trübung	Kaum merkbare Trübung
$\text{CuSO}_4$	Starker Niederschlag. Fein kristallinisch	Keine Fällung	Keine Fällung. Bei längerem Stehen, sehr schwache Trübung	Keine Fällung
$\text{FeSO}_4$	Sehr leichte Trübung	Keine Fällung	Sehr leichte Trübung	Sehr leichte Trübung
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	Sofort starke Trübung. In der Wärme leicht löslich	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung

Zur Unterscheidung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Estersäure kann die Reaction mit Bleizucker, Eisenchlorid und eventuell mit Alaun dienen. Das Verhalten gegen Bleiacetat und Alaun deutet darauf hin, dass die 3-Nitrophthal- $\alpha$ -Methylestersäure der *m*-Nitrobenzoesäure, die  $\beta$ -Estersäure der *o*-Nitrobenzoesäure analog ist. Das steht im Einklange mit den im folgenden aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Constitutionsformeln.

#### Darstellung der Silbersalze.

Die Silbersalze der beiden Estersäuren habe ich in gleicher Weise hergestellt. Die fein verriebenen Estersäuren wurden genau in der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks in der Kälte gelöst und mit einer concentrirten Silbernitratlösung, welche einen geringen Überschuss über die berechnete Menge Silbernitrat enthielt, gefällt. In beiden Fällen schied sich nach ganz kurzer Zeit ein reichlicher Niederschlag aus, der nach einigen Stunden abgesaugt und mit sehr wenig Wasser und starkem Alkohol nachgewaschen wurde. Aus den Laugen konnten beim Einengen noch erhebliche Mengen der Silbersalze gewonnen werden, die unrein und grau gefärbt waren, einer weiteren Reinigung jedoch nicht unterzogen wurden. Die Silbersalze wurden bei 100° getrocknet und lassen sich dann ohne merkliche Veränderung in verschlossenen Gefäßen auch am Lichte einige Zeit aufbewahren. Das Silbersalz der  $\beta$ -Estersäure fällt krystallinisch, das der  $\alpha$ -Estersäure flockig aus. Letzteres wird im trockenen Zustande beim Reiben stark elektrisch.

- I. 0·3205 g bei 100° getrocknetes Silbersalz der  $\beta$ -Estersäure gaben beim vorsichtigen Zersetzen in einem weiten Porzellantiegel 0·1045 g metallisches Silber.  
 II. 0·3263 g des Silbersalzes der  $\alpha$ -Estersäure gaben 0·1058 g metallisches Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.		$C_6H_3(NO_2)(COOCH_3)(COOAg)$
Ag . . . . .	32·60	32·42		32·53

## Zersetzung der Silbersalze.

Je 1 g der Silbersalze wurde in einem weiten Glasröhrchen unter Durchsaugen eines mäßigen Luftstromes, der durch Kalilauge von Kohlensäure befreit war, im Paraffinbade vorsichtig erhitzt. Die Zersetzungsproducte wurden in Barytwasser geleitet, um das Auftreten von Kohlensäure beobachten zu können. Bei dem Silbersalze der  $\beta$ -Estersäure trat ungefähr bei 200° bis 210° Zersetzung, bei 220° Verpuffung ein. Die Zersetzungstemperatur des anderen Silbersalzes liegt 30 bis 40° höher.

Die Silbersalze wurden einige Zeit auf der Zersetzungstemperatur erhalten, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Der Rückstand im Glasröhrchen wurde nach dem Erkalten mit starkem Alkohol extrahiert und mit dem vorgelegten Barytwasser, welches durch überdestillierte Producte gelb gefärbt war, unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge in der Hitze verseift. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsgemisch mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren ein dunkelbraunes Öl, das in wenig Wasser vertheilt und erwärmt wurde. Die gelb gefärbte Flüssigkeit wurde noch heiß von den harzigen Bestandtheilen abfiltriert und schied beim Erkalten ölige Tröpfchen aus, welche bald krystallinisch erstarrten.

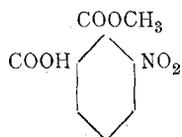
Die so erhaltene Krystallmasse wurde abgesaugt und durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Sie zeigte in beiden Fällen einen nur um etwa 2° niedrigeren Schmelzpunkt als die *m*-Nitrobenzoesäure (Schmelzpunkt 140 bis 141°) und erwies sich mit ihr identisch. Eine ähnliche Umlagerung hat Wegscheider bei der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hemipinestersäure beobachtet, die beide durch Abspaltung von Carboxyl und Verseifung in die Veratrumsäure übergehen (Mon. 16, 104).

## Constitution auf Grund der Leitfähigkeit.

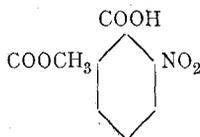
Einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution der Estersäuren bietet die von Prof. Wegscheider ausgeführte Bestimmung der Leitfähigkeit derselben.

Die Constante der  $\beta$ -Estersäure ist ungefähr  $K = 1 \cdot 5$ , die der  $\alpha$ -Estersäure ungefähr  $K = 0 \cdot 2$ . Somit ist anzunehmen,

dass in der  $\beta$ -Estersäure das freie Carboxyl der Nitrogruppe benachbart ist, in der  $\alpha$ -Estersäure das esterifizierte. Die Constitutionsformeln sind daher:



$\alpha$ -Estersäure  
Schmelzpunkt 144°



$\beta$ -Estersäure  
Schmelzpunkt 157°

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass bei der 3-Nitroptalsäure ebenso wie bei der Hemipinsäure nur die  $\alpha$ -Estersäure mit Krystallwasser erhalten wurde. Das steht mit einer von Wegscheider vermuthungsweise geäußerten Anschauung (Mon. 16, 139) in Übereinstimmung, der zufolge die Krystallwasserbindung an das Vorhandensein eines freien mit Salzsäure und Alkohol leicht reagierenden Carboxyls gebunden ist. Doch bedarf diese Frage selbstverständlich noch weiterer Prüfung.

### $\beta$ ) Esterification der 4- ( $\beta$ -) Nitroptalsäure.

#### I. Esterification mit Alkohol und Salzsäure.

##### Erster Versuch.

5 g Säure wurden in 50  $cm^3$  absolutem Methylalkohol gelöst, in der Kälte mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, aufgekocht und 2 Stunden unter Durchleiten von gasförmiger Salzsäure am Wasserbade erhitzt. Während des Erkaltes wurde gleichfalls Salzsäuregas durchgeleitet. Am anderen Tage wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, wobei reichliche Krystallausscheidung eintritt. Die Krystalle wurden abgesaugt, die Laugen ausgeäthert und sowohl der Ätherrückstand, als auch die zuerst erhaltene Krystallmasse aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so reinen Neutralester vom Schmelzpunkte 65 bis 66° in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Analyse desselben ergab folgenden Wert:

0·2810 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5505 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NO_2(COOCH_3)_2$
OCH <sub>3</sub> . . . .	25·84	25·94

## Zweiter Versuch.

5 g Säure wurden in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol gelöst, mit 5 cm<sup>3</sup> bei Zimmertemperatur mit Salzsäuregas gesättigtem, absoluten Methylalkohol versetzt und zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am dritten Tage wurde die Lösung mit Wasser versetzt, wobei sich ein gelblichgefärbtes Öl ausschied, das selbst nach längerem Stehen nicht erstarrte. Deshalb wurde die ganze Flüssigkeitsmenge mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und der Äther mit mäßig starker Sodalösung gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte. Der Äther lieferte beim Abdestillieren ungefähr 18% der theoretischen Menge an Neutralester, während die Sodalösung beim Ansäuern mit Salzsäure neuerdings ein gelblichgefärbtes Öl ausschied, das nicht erstarrte. Am dritten Tage fanden sich auf der Flüssigkeitsoberfläche kleine, feste Partikelchen, die in das Öl gebracht, dasselbe über Nacht zu einem weißen, festen Kuchen erstarren ließen, der aus Benzol umkrystallisiert werden konnte. Schmelzpunkt 129°. Ausbeute über 60% der theoretischen. Die Hauptmenge der so erhaltenen Estersäure wurde in heißem Wasser gelöst und das beim Erkalten sich ausscheidende Öl erstarrte nach dem Impfen mit einer Spur der zurückbehaltenen festen Substanz beim Schütteln zu einem weißen Krystallbrei, der, wie die Analyse zeigte, reine Estersäure war.

0·3720 g lufttrockene Substanz verloren im Vacuum 0·0269 g Wasser und beim darauffolgenden Trocknen bei 100° 0·0003 g.

Für 1 Molekül Krystallwasser

berechnet . . . . . 0·0275 g Gewichtsverlust;  
 gefunden . . . . . 0·0272 g.

0·2828 g wasserfreie Substanz gaben 0·2926 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOH)(COOCH_3)$
OCH <sub>3</sub> .....	13·65	13·78

## II. Esterification mit Alkohol und Schwefelsäure.

5 g Säure wurden in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol gelöst, vorsichtig mit 5 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene weiße Krystallbrei abgeseigt, die Laugen mehrmals ausgeäthert und der Ätherrückstand, sowie die zuerst erhaltene Menge Neutralester wie früher aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so den Neutralester in feinen, weißen Nadeln in nahezu quantitativer Ausbeute (Schmelzpunkt 65 bis 66°).

## III. Esterification mit gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure.

### Erster Versuch.

5 g bei 100° getrocknete und fein verriebene Säure wurden in eine erkaltete Mischung von 50 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol und 50 cm<sup>3</sup> concentrirter Schwefelsäure eingetragen und fünf Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach dem zweiten Tage war vollständige Lösung eingetreten. Am fünften Tage wurde mit viel Wasser verdünnt, wobei reichliche Krystallabscheidung eintrat. Die Krystalle wurden abgeseigt und das Filtrat mehrmals ausgeäthert. Der ölige Ätherrückstand, welcher nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte, wurde ebenso wie die zuerst erhaltene Krystallmasse aus mäßig starkem Alkohol umkrystallisiert; beide Partien erwiesen sich als Neutralester. Ausbeute nahezu quantitativ.

### Zweiter Versuch.

Der Versuch wurde mit denselben Mengenverhältnissen wiederholt, die Einwirkungsdauer jedoch auf 18 Stunden beschränkt. Beim Versetzen mit Wasser gieng der ungelöst gebliebene Theil in Lösung und nach kurzer Zeit trat wie

früher Krystallabscheidung ein. Die Krystalle wurden abgesaugt und erwiesen sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als reiner Neutralester. Das Filtrat wurde erschöpfend ausgeäthert und der Ätherrückstand mit Benzol mehrmals ausgekocht. Der im Benzol unlösliche Theil erwies sich als nahezu reine Säure, während die Benzollösung beim Concentriren und Fällern mit Petroläther noch geringe Mengen Neutralester, aber keine Estersäure lieferte. Ausbeute an Neutralester 53% der theoretischen.

#### IV. Partielle Verseifung des Neutralesters.

5 g Neutralester wurden in 50  $cm^3$  absolutem Methylalkohol gelöst, mit der für die Bildung von Estersäure berechneten Menge Kalilauge (4.6  $cm^3$  vom Gehalte 0.2550 im Kubikcentimeter) versetzt und solange am Wasserbade erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden war (ungefähr eine Stunde). Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, um unveränderten Neutralester zu entfernen. Dann wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei sich ein Öl ausschied, welches zusammen mit der Lösung mit Äther extrahiert wurde. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb, wurde mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark concentrirt. Bei längerem Stehen und Fällern mit Ligroin schied sich eine Estersäure aus, die in heißem Wasser gelöst, beim Erkalten ölig ausfiel und durch Impfen mit der früher erhaltenen Estersäure beim Umschütteln zu einem weißen Krystallbrei erstarrte. Sie besaß den Schmelzpunkt 129° und erwies sich identisch mit der durch directe Esterification erhaltenen Estersäure. Im Krystallwasserhaltigen Zustande schmilzt sie, besonders bei raschem Erhitzen, noch unter 100°. Ausbeute 46% der theoretischen.

#### V. Esterification mit Alkohol im Rohre.

5 g Säure wurden mit 30  $cm^3$  absolutem Methylalkohol im Einschnmelzrohre 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt mit Alkohol herausgespült und der Alkohol nahezu vollständig abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde in Benzol gelöst und die Lösung etwas

concentriert. Schon nach ganz kurzer Zeit trat Krystallauscheidung ein. Die Krystallmasse wurde abgesaugt und erwies sich als nahezu reine Säure. Nun wurde das Filtrat stärker concentriert und schied beim Stehen über Nacht Estersäure vom Schmelzpunkte  $129^{\circ}$  aus, deren Abscheidung durch Fällen der Lauge mit Ligroin vervollständigt wurde. Ausbeute  $82\%$  der theoretischen.

### VI. Esterification des Anhydrids mit Alkohol.

5 g des nach den Angaben von O. Miller (A. 208, 230) dargestellten Säureanhydrids wurden 2 Stunden mit  $100\text{ cm}^3$  absolutem Methylalkohol gekocht und der Alkohol sodann stark abdestilliert. Beim Versetzen mit Wasser schied sich ein gelblich gefärbtes Öl aus, welches durch Impfen mit einer Spur der bei  $129^{\circ}$  schmelzenden Estersäure beim Schütteln sofort zu einem weißen Krystallbrei erstarrte, der abgesaugt wurde und sich als reine Estersäure vom Schmelzpunkte  $129^{\circ}$  erwies. Ausbeute nahezu quantitativ.

### VII. Esterification des Anhydrids mit Natriummethylat.

1.22 g Natrium wurden in einem Fractionierkölbchen in  $40\text{ cm}^3$  absolutem Methylalkohol gelöst, der Alkohol im Wasserstoffstrome abdestilliert und das zurückbleibende Natriummethylat bei  $200^{\circ}$  getrocknet. Der Wasserstoff wurde selbstverständlich durch vorgelegte Schwefelsäure und Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und der ganze Apparat durch ein mit dem Ansätze des Fractionierkölbchens verbundenes Chlorcalciumrohr vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. Nach dem Erkalten wurde das trockene Natriummethylat mit  $150\text{ cm}^3$  wasserfreiem Benzol übergossen, mit der berechneten Menge ( $10.23\text{ g}$ ) Säureanhydrid versetzt und durch vier Tage durchschnittlich 6 bis 7 Stunden täglich am Wasserbade erhitzt. Dann wurde das Benzol, welches den größten Theil des Anhydrids unverändert in Lösung enthielt, abfiltriert und der feste Rückstand in sehr verdünnter Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert.

Es hinterblieb ein braungefärbtes Öl, das selbst nach mehrtägigem Stehen im Vacuum nicht erstarrte. Daher wurde das Öl wieder in Äther aufgenommen und demselben die sauren Bestandtheile mit sehr verdünnter Kalilauge entzogen. Der Äther hinterließ jedoch beim Abdestillieren keinen merklichen Rückstand und aus der alkalischen Lösung schied sich beim Ansäuern das Öl unverändert aus, welches der Lösung durch Ausschütteln mit Äther wieder entzogen wurde. Der Ätherückstand wurde nun in Wasser gelöst und mit Thierkohle, welche mit Salzsäure ausgekocht worden war, erhitzt. Das Filtrat, welches etwas schwächer gefärbt war, wurde nun vollständig eingedampft und erstarrte nach eintägigem Stehen im Vacuum zu einem bräunlich gefärbten Kuchen, der verrieben und auf eine Thonplatte gestrichen wurde. Nach dem Trocknen wurde die ganze Masse mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark eingeengt. Der unlösliche Rückstand erwies sich als unreine 4-Nitrophtalsäure, während sich aus der Benzollösung durch Fällen mit Petroläther geringe Mengen der bei 129° schmelzenden Estersäure gewinnen ließen.

Da jedoch ein Springen des Kölbchens ein Umgießen des Reaktionsgemisches nöthig machte, lässt sich der vollständige Ausschluss von Wasser bei diesem Versuche nicht mit Sicherheit behaupten. Die beobachtete spurenweise Bildung von Estersäure könnte daher möglicherweise durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid zustandegekommen sein.

### VIII. Esterification des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl.

Das saure Kalisalz der 4-Nitrophtalsäure wurde analog dem der 3-Nitrophtalsäure dargestellt.

3 g Säure wurden mit titrierter Kalilauge genau neutralisiert und mit weiteren 3 g Säure versetzt. Aus der stark concentrirten Lösung schied sich nach dem Erkalten in einiger Zeit das saure Kalisalz in weißen, warzenförmigen Krystallaggregaten aus. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit sehr wenig Wasser und starkem Alkohol gewaschen. Aus den Laugen erhält man durch Concentriren neue Mengen des Kalisalzes.

0·4151 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0282 g Wasser. Bei 125° und 160° trat keine weitere merkliche Gewichtsabnahme ein.

Berechnet für 1 Molekül Krystallwasser 0·0280 g Gewichtsverlust;

gefunden . . . . . 0·0282 g.

0·2282 g wasserfreie Substanz gaben 0·0785 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(COOH)(COOK)$
K . . . . .	15·42	15·67

6 g saures Kalisalz (entsprechend 5 g Säure) wurden mit 30  $cm^3$  absolutem Methylalkohol überschichtet, mit 12 g Jodmethyl versetzt und 20 Stunden mit Rückflusskühler am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser stark verdünnt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die etwas concentrirten Ätherauszüge wurden mit sehr verdünnter schwefeliger Säure gewaschen, um freies Jod zu entfernen. Beim Abdestillieren hinterblieb ein geringer Rückstand, den ich *A* nennen will. Die ausgeätherte Lösung wurde nun angesäuert, neuerdings erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt und der Äther wie früher mit schwefeliger Säure behandelt und abdestilliert. Der Ätherrückstand wurde dann zur Trennung der Säure und Estersäure mehrmals mit Benzol ausgekocht, das Benzol heiß filtriert und stark concentrirt. Aus der so erhaltenen Lösung schied sich beim Versetzen mit Ligroin eine minimale Menge Estersäure aus, die ich mit *B* bezeichne. *A* und *B* wurden zusammen umkrystallisiert und erwiesen sich identisch mit der bei 129° schmelzenden Estersäure. Ausbeute etwas über 5% der theoretischen.

## B. Theoretischer Theil.<sup>1</sup>

### α) 3-Nitrophtalsäure.

α-Estersäure wurde erhalten bei der Verseifung des Neutralesters, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure

<sup>1</sup> Von Rud. Wegscheider.

Kalisalz, bei der Einwirkung von Alkohol auf das Säureanhydrid und bei der Einwirkung von Alkohol auf freie Säure bei Abwesenheit von starken Mineralsäuren;  $\beta$ -Estersäure bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure und dann auch bei der Anwendung gleicher Volumina Alkohol und concentrirter Schwefelsäure.

Zur Darstellung der  $\alpha$ -Estersäure eignet sich die Verseifung des Neutralesters oder die Einwirkung von Alkohol auf das Anhydrid.

Nach den von mir aufgestellten Regeln ist die Veresterung des stärkeren Carboxyls, also die Bildung von  $\alpha$ -Estersäure, zu erwarten bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz. In der That haben die Versuche dieses Resultat ergeben.

Bei einer zweiten Gruppe von Reactionen ist nach den erwähnten Regeln das Hervortreten der sogenannten sterischen Hinderungen zu erwarten. Da an dem in der Metastellung zur Nitrogruppe befindlichen Carboxyle die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind, ist zu erwarten, dass sowohl bei der Veresterung der Säure mit Alkohol bei Gegenwart von Mineralsäuren, als auch bei Verseifung des Neutralesters die Reaction vorwiegend an diesem Carboxyle eintritt. Es ist daher bei der Esterification mit Alkohol und Mineralsäuren die Bildung von  $\beta$ -Estersäure, bei der Verseifung des Neutralesters die Bildung von  $\alpha$ -Estersäure zu erwarten. Auch diese Erwartung wurde durch die Versuche bestätigt.

Bei der Einwirkung gleicher Volumina Alkohol und Schwefelsäure verhält sich die 3-Nitrophtalsäure abweichend von der Hemipinsäure, welche beim Erwärmen neben sehr viel Neutralester  $\alpha$ -Estersäure und wenig  $\beta$ -Estersäure liefert (Wegscheider, Mon. 18, 647).

Obwohl die Hemipinsäure und die 3-Nitrophtalsäure sich darin gleichen, dass das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige ist, bei welchem die sterischen Hinderungen wirksamer sind, hat Lipschitz (allerdings in der Kälte) nur  $\beta$ -Estersäure erhalten. Bei der Hemipinsäure habe ich gezeigt, dass intermediäre

Anhydridbildung eintritt, welche den Reaktionsverlauf erklärt. Da die 3-Nitrophtalsäure schwerer in Anhydrid übergeht, als die Hemipinsäure, ist der abweichende Reaktionsverlauf begreiflich. Würde auch bei der 3-Nitrophtalsäure als Zwischenproduct Anhydrid entstehen, so müsste sich  $\alpha$ -Estersäure bilden. Tatsächlich verläuft die Esterification bei Gegenwart von viel Schwefelsäure geradeso wie bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure. Es ergibt sich daher aus dem Verhalten der 3-Nitrophtalsäure kein Anhaltspunkt für die Annahme einer spezifischen (wasserentziehenden) Wirkung concentrirter Schwefelsäure bei der Esterbildung.

Bei der Einwirkung von Alkohol allein im Einschmelzrohre verhält sich die 3-Nitrophtalsäure wie die Hemipinsäure (Wegscheider, Mon. 18, 652), indem in beiden Fällen  $\alpha$ -Estersäuren entstehen. Bei der Hemipinsäure habe ich gezeigt, dass die Reaction durch intermediäre Anhydridbildung erklärt werden kann. Wahrscheinlich ist die gleiche Erklärung auch bei der 3-Nitrophtalsäure zulässig. Entsprechend dem Umstande, dass die 3-Nitrophtalsäure schwerer in das Anhydrid übergeht als die Hemipinsäure, hat Lipschitz bei achtstündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  nur 13%  $\alpha$ -Estersäure erhalten, während ich aus der Hemipinsäure bei bloß vierstündigem Erhitzen über 20% erhielt. Es wird kaum möglich sein, diese Auffassung experimentell als unrichtig nachzuweisen.

Wenn in der alkoholischen Lösung ein Gleichgewicht zwischen 3-Nitrophtalsäure, Anhydrid und Wasser auch nur in der Weise eintritt, dass die Concentration des 3-Nitrophtalsäureanhydrids minimal ist, so wird die rasch verlaufende Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid letzteres immer wieder aufbrauchen und daher zur Bildung neuer Anhydridmengen Anlass geben. Würde man die Reaction nicht durch intermediäre Anhydridbildung erklären wollen, so müsste man annehmen, dass die Einwirkung von Alkohol auf Säuren bei Abwesenheit von Mineralsäuren auch qualitativ anders verläuft als bei Gegenwart starker Säuren. Diese bereits von mir als unwahrscheinlich bezeichnete Annahme ist noch weniger zulässig, seitdem Bittner gezeigt hat, dass die Brom- und Oxy-

terephthalsäure bei der Esterification mit Alkohol allein dieselben Estersäuren geben, wie bei Gegenwart von Mineralsäuren.

Es sind also die von mir aufgestellten Regeln bestätigt worden. Außerdem hat sich ergeben, dass ein spezifischer (wasserentziehender) Einfluss concentrirter Schwefelsäure bei der Esterbildung nicht constatirt werden konnte.

### β) 4-Nitrophtalsäure.

Es fällt vor allem auf, dass bei der Esterification der 4-Nitrophtalsäure nur eine der beiden möglichen Estersäuren erhalten werden konnte. Die gleiche Beobachtung hat Kirpal (Mon. 20, 766) bei der Veresterung der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure gemacht. Ferner ist die große Tendenz zur Bildung von Neutralester hervorzuheben. Es liegen hier jedenfalls Abweichungen von den von mir aufgestellten Regeln vor. Eine nähere Erörterung dieser Verhältnisse wird dadurch erschwert, dass die Constitution der erhaltenen Estersäure nicht bekannt ist<sup>1</sup> und dass die beiden Carboxyle der 4-Nitrophtalsäure weder hinsichtlich der elektrolytischen Dissociirbarkeit, noch hinsichtlich der sterischen Hinderungen erheblich verschieden sein dürften. Am meisten würde man mit den erwähnten Regeln im Einklange bleiben, wenn man annimmt, dass das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige ist, bei dem die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind. Dann würde aus diesen Regeln folgen, dass bei der Einwirkung des Alkohols auf freie Säure bei Gegenwart von Mineralsäuren, ferner bei der Einwirkung des Alkohols auf das Anhydrid und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz dieselbe Estersäure entsteht. Das Entstehen der isomeren Estersäure wäre dann bei der Verseifung des Neutralesters zu erwarten. Dass dies thatsächlich nicht eintritt, kommt nicht unerwartet. Die Regel, dass bei der Esterification mit Mineralsäuren und Alkohol und bei der Verseifung der Neutralester isomere Estersäuren entstehen, ist nicht ausnahmslos giltig;

<sup>1</sup> Auch die bereits bei der 3-Nitrophtalsäure mitgetheilten Reactionen der 4-Nitrophtalmethylestersäure geben keinen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution.

das habe ich bereits vorhergesehen, ehe dafür ein experimenteller Beleg vorlag (Mon. 18, 634) und Bittner hat seither einen derartigen Ausnahmefall bei der Oxyterephthalsäure aufgefunden.

Indes unterliegt die Annahme, dass bei der 4-Nitrophthalsäure das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige ist, bei dem die sterischen Hinderungen weniger wirksam sind, gewissen Bedenken. Nach der Analogie mit den Nitrobenzoesäuren ist zu erwarten, dass das in der Parastellung zur Nitrogruppe befindliche Carboxyl das stärkere und zugleich dasjenige ist, bei welchem die sterischen Hinderungen wirksamer sind.

Die Affinitätsconstanten sind nach Ostwald (Zeitschrift für physikal. Chemie, III, 259) für *m*-Nitrobenzoesäure 0·0345, für *p*-Nitrobenzoesäure 0·0396. Die Geschwindigkeitscoefficienten für die Veresterung mit Salzsäure und Alkohol sind nach H. Goldschmidt (B. 28, 3224) für die *m*-Säure 0·0296, für die *p*-Säure 0·0261. Mit Rücksicht darauf, dass die Unterschiede zwischen der *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure hinsichtlich keiner dieser beiden Constanten groß sind, ist der Analogieschluss von den Nitrobenzoesäuren auf die Carboxyle der 4-Nitrophthalsäure nicht einwandfrei, da der Eintritt eines weiteren Substituenten die Verhältnisse ändern kann. Hält man ihn aber für zulässig, so liegen erhebliche Abweichungen von den von mir aufgestellten Regeln vor, welche zu der Annahme drängen, dass bei der Esterbildung neben der Stärke der Carboxyle und den sterischen Hinderungen noch andere constitutive Einflüsse in Betracht kommen. Unterscheiden sich die Carboxyle hinsichtlich ihrer elektrolytischen Dissociierbarkeit und der sterischen Hinderungen erheblich, so werden diese Einflüsse überwiegen; ist jedoch der Unterschied der beiden Carboxyle in den erwähnten Richtungen nicht bedeutend, so können anderweitige constitutive Einflüsse das Übergewicht bekommen. Es kann aber auch in letzterem Falle der Einfluss der Dissociierbarkeit und der sterischen Hinderungen vorherrschend bleiben, wie es bei der Kamphersäure der Fall zu sein scheint.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich vermuthlich auch hinsichtlich der Veresterung der Cinchomeronsäure anstellen. Aus

den Affinitätsconstanten der Nicotinsäure (0·00137) und der Isonicotinsäure (0·00109) [Ostwald, Zeitschrift für physikal. Chemie, III, 386, 387] ist zu schließen, dass die beiden Carboxyle der Cinchomeronsäure hinsichtlich ihrer Dissociierbarkeit nicht sehr verschieden sind. Nicht das gleiche lässt sich bezüglich der Chinolinsäure behaupten, da die Affinitätsconstante der Picolinsäure (0·0003 nach Ostwald) erheblich kleiner zu sein scheint, als die der Nicotinsäure. Doch können bei der Picolinsäure Störungen vorliegen (Ostwald, Zeitschrift für physikal. Chemie, III, 385; — Wegscheider, Mon. 18, 432), welche Schlüsse aus der Affinitätsconstante bedenklich machen. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass für die Chinolinsäure dasselbe gilt wie für die Cinchomeronsäure. Über die sterischen Hinderungen bei den Pyridinmonocarbonsäuren ist noch nichts bekannt.

Um diesbezüglich einen Einblick zu gewinnen, werden zunächst Messungen der Veresterungsgeschwindigkeit der Pyridinmonocarbonsäuren zu machen sein, deren Ausführung im hiesigen Institute beabsichtigt ist.

Für die Esterbildung aus Säure und Alkohol macht es bei der 4-Nitrophtalsäure keinen Unterschied, ob starke Mineralsäuren anwesend sind oder nicht. Hierin gleicht die 4-Nitrophtalsäure der Brom- und Oxyterephthalsäure und unterscheidet sich von der 3-Nitrophtalsäure und der Hemipinsäure. Mit Rücksicht darauf, dass überhaupt nur eine Estersäure der 4-Nitrophtalsäure erhalten wurde, ist jedoch dieses Resultat für eine Erörterung der Rolle der starken Mineralsäuren bei der Esterbildung nicht verwertbar.

Zum Schlusse sei erwähnt, dass sich zur Darstellung der Estersäure die Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid oder auf die freie Säure bei 100°, sowie die Veresterung mit Methylalkohol und wenig Salzsäure bei Zimmertemperatur eignen. Letztere Reaction gibt schlechtere Ausbeuten, da sich erhebliche Mengen Neutralester bilden, ist aber in der Ausführung bequem.