

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

VII. Abhandlung:

Über die Veresterung der 4-Oxyphtalsäure

von

Rud. Wegscheider und Richard Piesen.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren haben wir die 4-Oxyphtalsäure bearbeitet. Von den Estern dieser Säure war bisher nur der von Rée¹ dargestellte neutrale Methylester bekannt.

Theoretischer Theil.²

Von den beiden nach der Formel der 4-Oxyphtalsäure möglichen Monomethylestersäuren wurde nur eine erhalten. Allerdings sind bei der Aufarbeitung der Versuche erhebliche Verluste vorgekommen; ich kann daher die Entstehung merklicher Mengen der isomeren Estersäure nicht als ausgeschlossen betrachten.

Aus der elektrischen Leitfähigkeit der erhaltenen Estersäure folgt, dass ihr die Formel $\text{COOH} : \text{COOCH}_3 : \text{OH} = 1 : 2 : 4$ zukommt.³ Der Schluss beruht auf folgenden Erwägungen: Die

¹ Liebig's Ann., 233, 233 (1886).

² Von Rud. Wegscheider.

³ Vergl. meine Mittheilung: Über die Constitution einiger Estersäuren. Monatshefte für Chemie, 23 (1902).

Summe der Affinitätsconstanten der zu einer unsymmetrischen Dicarbonsäure gehörigen beiden Monomethylestersäuren ist in der Regel ungefähr gleich der Affinitätsconstante der freien Säure.¹ Die Affinitätsconstante der 4-Oxyphthalsäure (0·12) ist ungefähr sechsmal so groß als die der bekannten Estersäure. Daraus folgt, dass die unbekannte Estersäure eine erheblich größere Affinitätsconstante haben wird als die bekannte. In der bekannten Estersäure ist also das stärkere Carboxyl verestert. Sie ist daher im Sinne der von mir vorgeschlagenen Nomenclatur² als 4-Oxyphthal- α -methylestersäure zu bezeichnen.

Beide möglichen Estersäuren sind Oxybenzoesäuren, in die COOCH_3 in Orthostellung zum Carboxyl eingetreten ist. Der Unterschied der Affinitätsconstanten der beiden Estersäuren beruht also auf der Stellung des Hydroxyls zum freien Carboxyl. Nun hat die *m*-Oxybenzoesäure eine dreimal so große Affinitätsconstante als die *p*-Oxybenzoesäure. Daher ist zu erwarten, dass von den beiden möglichen Estersäuren der 4-Oxyphthalsäure diejenige die schwächere Säure sein wird, welche das Hydroxyl in *p*-Stellung zum freien Carboxyl enthält, entsprechend der obigen Formel.

Diese Estersäure wurde erhalten: 1. aus der freien Oxyphthalsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, sowie mit Methylalkohol allein; 2. aus dem Neutralester durch Verseifung mit Kali; 3. aus dem Anhydrid mit Methylalkohol oder Natriummethylat; 4. aus dem sauren Kalisalz mit Jodmethyl.

Die 4-Oxyphthalsäure verhält sich also wie die 4-Nitrophthalsäure,³ bei welcher auch nur eine Estersäure erhalten wurde; die Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die Leichtigkeit, mit der Neutralester gebildet wird. Während aber bei der 4-Nitrophthalsäure die Constitution der Estersäure unbekannt ist, lässt sich bei der 4-Oxyphthalsäure sagen, dass in der bekannten Estersäure das stärkere Carboxyl verestert

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 158 (1895).

² Monatshefte für Chemie, 16, 141 (1895).

³ Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 810 (1900).

ist. Somit verhält sich die 4-Oxyptalsäure hinsichtlich der Esterbildung aus dem sauren Kalisalz, sowie aus dem Anhydrid mit Alkoholen übereinstimmend mit den von mir aufgestellten Regeln.¹ Bei der Einwirkung von Natrium-methylat auf das Anhydrid gelang es nicht, die isomere Estersäure zu erhalten. Das ist nicht befremdlich, da diese Reaction auch bei jenen Säuren, wo die zweite Estersäure im allgemeinen leicht erhältlich ist (Hemipinsäure,² Kampfersäure³), selbst bei sorgfältigem Ausschlusse von Wasser, Gemische der beiden Estersäuren gibt.

Die Verseifung des Neutralesters und die Veresterung der Säure mit Alkoholen gibt in der Regel isomere Estersäuren. Das ist bei der 4-Oxyptalsäure nicht der Fall; die Säure schließt sich in dieser Beziehung anderen bekannten Ausnahmen (Oxyterephthalsäure,⁴ 4-Nitroptalsäure⁵) an.

Die Esterbildung aus der freien Säure durch Alkohole mit oder ohne Gegenwart von Mineralsäuren wird nicht überwiegend von der Stärke der Carboxyle bestimmt,⁶ sondern hängt in anderer Weise von der Constitution der Molekel ab. Ein Theil der Constitutionseinflüsse, welche bei dieser Reaction auftreten, lässt sich vielleicht als Einfluss der Raumerfüllung benachbarter Substituenten auffassen und wird daher als »sterische Hinderung« bezeichnet. Das gilt von dem Einflusse der Orthosubstituenten in aromatischen Säuren, sowie von dem Unterschiede der Veresterungsgeschwindigkeit bei primären, secundären und tertiären Fettsäuren. Dagegen ist es nicht leicht möglich, den Unterschied zwischen der *m*- und *p*-Substitution bei dieser Reaction ebenfalls als sterische Hinderung zu betrachten. Nichtsdestoweniger will ich die Constitutionseinflüsse bei der Veresterung der Säuren durch Alkohole

¹ Monatshefte für Chemie, *16*, 142, 144 (1895); *18*, 418, 630 (1897).

² Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *18*, 427 (1897).

³ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *20*, 692 (1899).

⁴ Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie, *21*, 653 (1900).

⁵ Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, *21*, 810 (1900).

⁶ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 135, 143 (1895); *18*, 632 (1897); Österr. Chemikerzeitung, 1901, S. 5.

allgemein als »sterische Hinderungen« bezeichnen, um einen einheitlichen Namen für diese Gruppe von Erscheinungen zu haben.

Diese Constitutionseinflüsse haben sich bisher nicht mit Sicherheit mit anderen Constanten der Säuren oder der substituierenden Gruppen in Zusammenhang bringen lassen; in welchem Sinne sie sich geltend machen, lässt sich daher nur aus Analogien erschließen. Bei der 4-Oxyphthalsäure kommt der Vergleich mit der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure in Betracht. Die Geschwindigkeit der Veresterung dieser Säuren mit Alkoholen ist noch nicht genau gemessen worden. Wohl aber kann man auf Grund der Messungen von H. Goldschmidt¹ mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die *m*-Oxybenzoesäure eine größere Reaktionsgeschwindigkeit zeigt als die *p*-Oxybenzoesäure. Denn in allen von Goldschmidt untersuchten Fällen (Toluylsäuren, Brom- und Nitrobenzoesäuren) ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei *m*-Stellung größer als bei *p*-Stellung. Mit dieser Vermuthung stehen Messungen von Kellas² an den Oxybenzoesäuren selbst in Einklang, bei denen allerdings keine Geschwindigkeitsconstanten abgeleitet wurden; sie sind aber völlig ausreichend, um zu zeigen, dass sich die Oxybenzoesäuren wie andere substituierte Benzoesäuren verhalten.

Es ist daher zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf 4-Oxyphthalsäure jenes Carboxyl rascher verestert wird, welches zur Hydroxylgruppe in *m*-Stellung steht. Wirklich verhält sich die Säure dieser Erwartung gemäß; denn die aus Säure und Alkohol entstehende Estersäure ist identisch mit der aus dem Anhydrid entstehenden und hat die Constitution $\text{COOH}:\text{COOCH}_3:\text{OH} = 1:2:4$. Daher ist die 4-Oxyphthalsäure in Bezug auf diese Reactionen durchaus analog der Kampfersäure. In beiden Säuren ist das stärkere Carboxyl zugleich dasjenige, welches den sterischen Hinderungen weniger unterliegt. Ein Unterschied zwischen der 4-Oxyphthalsäure und der Kampfersäure tritt nur insoferne auf, als die Verseifung der Neutralester verschieden verläuft.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 28, 3224 (1895).

² Zeitschr. für physik. Chemie, 24, 240, 2+1 (1897).

Somit entspricht das Verhalten der 4-Oxyphthalsäure bei der Veresterung in allen Punkten mit Ausnahme der Verseifung des Neutralesters den von mir aufgestellten Regeln.

Experimenteller Theil.¹

Die Darstellung der 4-Oxyphthalsäure geschah nach Baeyer² aus 4-Nitrophthalsäureäthylester, der nach O. Millier³ gewonnen worden war. Beim Ausäthern der 4-Oxyphthalsäure ist starkes Ansäuern vortheilhaft.

I. Esterification mit Methylalkohol und Salzsäure.

Erster Versuch.

5 g Säure wurden in 30 *cm*³ Methylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24 Stunden wurde die Lösung stark mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther wurde mit verdünntem Na₂CO₃ so lange geschüttelt, bis ein Auszug deutlich alkalisch reagierte. Der Auszug enthielt das Natronsalz der Estersäure, das mit HCl zersetzt wurde. Dann ätherte ich die Flüssigkeit aus. Der Ätherrückstand wurde mit Benzol durch einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Dabei blieb eine in Benzol sehr schwer lösliche Estersäure ungelöst, die den Schmelzpunkt 166° zeigte. Die ätherische Lösung, die mit Alkali behandelt worden war und demnach keine sauren Substanzen mehr enthielt, gab etwa 3 g Neutralester. Unveränderte freie Säure konnte bei diesem Versuche nicht gefunden werden.

Ausbeute: 0.2 g reiner Estersäure, 3 g Neutralester, 0 g Säure.

Zweiter Versuch.

5 g Säure wurden in 50 *cm*³ Methylalkohol gelöst und mit 5 *cm*³ eines mit Salzsäuregas gesättigten Methylalkohols versetzt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Wasser stark verdünnt und dann ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde

¹ Von Richard Piesen.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 10, 1079 (1877).

³ Liebig's Ann., 208, 224 (1881).

mit Benzol ausgekocht; der in Benzol unlösliche Theil zeigte den Schmelzpunkt 155 bis 164°.

Durch Umkrystallisieren dieser Fraction aus Wasser erhielt ich die Estersäure rein. Dieselbe hatte den Schmelzpunkt 166° und krystallisiert aus Wasser in breiten Nadeln. Mit Eisenchlorid gibt sie in wässriger Lösung eine gelbe Färbung.

Ausbeute an Estersäure etwas über 2 g. Die benzolische Lösung enthielt 1½ g Neutralester. Auch hier wurde das Vorhandensein von freier Säure nicht beobachtet.

Methoxylbestimmung der Estersäure: 0·2876 g der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0·3401 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₉H₈O₅</u>	Gefunden
OCH ₃	15·82	15·535

II. Esterification mit Alkohol und Schwefelsäure.

5 g Säure wurden in eine kalte Mischung von 50 cm³ Methylalkohol und 50 cm³ concentrirter H₂SO₄ partienweise eingetragen, hierauf 40 Stunden stehen gelassen und die Lösung auf Eis gegossen. Die verdünnte Lösung wurde ausgeäthert; der Ätherrückstand zeigte den Schmelzpunkt 95 bis 120°. Nachdem mit Benzol ausgekocht worden war, stieg der Schmelzpunkt auf 155 bis 164°. Ich krystallisierte dieses Product aus Wasser um und erhielt nebeneinander zwei Krystallformen, Blättchen und Nadeln, von denen erstere bei 175°, letztere bei 166° schmolzen. Nach dem Resultate der Titration war dies ein Gemisch von Estersäure und freier Säure. Die Benzollösung hinterließ beim Abdunsten ein Öl, das nach einiger Zeit im Vacuum fest wurde. Schmelzpunkt 40 bis 90°.

Dieses feste Product wurde nun in Benzol gelöst und von den Schmierern durch Abfiltrieren befreit. Der Schmelzpunkt stieg durch das Umkrystallisieren aus Benzol auf 85 bis 95°; durch neuerliches Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin erhielt ich den Neutralester rein. Er zeigte dann den Schmelzpunkt 104°.

Ausbeute an Neutralester 3 g, Gemisch von Säure und Estersäure 0·3 g.

Ein zweiter Versuch, bei dem dieselben Mengenverhältnisse wie früher gewählt wurden, aber das Gemisch nur 20 Stunden stehen gelassen wurde, ergab ebenfalls noch überwiegend Neutralester. Die Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure ist also wohl die bequemste Methode zur Darstellung des Neutralesters.

Die wässrige Lösung des Neutralesters zeigte nach Zusatz von Eisenchlorid eine schwache rothviolette Färbung. Ob die Reaction dem Neutralester selbst zukommt, lasse ich dahingestellt.

III. Halbverseifung des Neutralesters mit Kali.

Erster Versuch.

2·61 g Neutralester wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst, die zur Halbverseifung erforderliche Menge Kali (und zwar auf ein Molecül Neutralester ein Molecül Ätzkali) zugesetzt und durch 24 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Aus der alkalischen Flüssigkeit erhielt ich durch Ausäthern 0·5 g Neutralester. Dann wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand zeigte den Schmelzpunkt 101 bis 106°, nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol 104 bis 105°. Da die nachstehende Methoxylbestimmung auf reinen Neutralester stimmte, so ist die von Rée angegebene Schmelzpunktszahl (102°) etwas zu niedrig.

Methoxylbestimmung im Neutralester: 0·2070 g vacuum-trockene Substanz ergaben 0·4557 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH ₃	29·5	29·05

Estersäure und freie Säure konnte ich nicht beobachten. Die Erklärung dafür, dass keine Verseifung eingetreten ist, ist darin zu suchen, dass das phenolische Hydroxyl die zugesetzte Menge Kali größtentheils zur Salzbildung verbrauchte. Dies wird durch den folgenden Titrationsversuch festgestellt.

IV. Über die sauren Eigenschaften des phenolischen Hydroxyls der Oxyphthalsäure und ihrer Ester.

Ostwald¹ hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Bildung mehrwertiger Ionen durch die gegenseitige Abstoßung gleichnamiger elektrischer Ladungen erschwert wird. Da die sauren Eigenschaften auf der Fähigkeit beruhen, Wasserstoffionen zu bilden, ist demgemäß zu erwarten, dass das phenolische Hydroxyl der 4-Oxyphthalsäure einen verhältnismäßig stark sauren Charakter zeigen wird, wenn die beiden Carboxyle verestert sind. In diesem Falle ist nur die Bildung einwertiger Ionen auf Grund der Anwesenheit der Hydroxylgruppe möglich. Ist dagegen ein Carboxyl frei, so findet die Ionisierung hauptsächlich am Carboxyl statt, und die dort eintretende negative Ladung erschwert die Ionisierung des phenolischen Hydroxyls. Die sauren Eigenschaften des letzteren werden daher in der Estersäure viel weniger hervortreten als im Neutralester. Noch schwächer werden naturgemäß die sauren Eigenschaften des phenolischen Hydroxyls in der freien Säure ein, da in diesem Falle zwei negative Ladungen an den Carboxylen auftreten können. Dieser Erwartung entsprechend verhalten sich die beiden Körper bei der Titration. Der Neutralester verbraucht eine sehr erhebliche Menge KOH, die Estersäure etwas mehr, als sich für eine Carboxylgruppe berechnet. Dagegen stimmt der Kaliverbrauch der freien Säure mit dem für zwei Carboxylgruppen berechneten genügend überein.

Titration mit Phenolphthaleïn als Indicator.

1. 0·4561 g Neutralester brauchen $14\cdot1\text{ cm}^3$ einer $\frac{1}{10}$ normalen KOH oder 0·65 Molecüle KOH.
2. 0·146 g reiner Estersäure brauchen $8\cdot7\text{ cm}^3$ einer $\frac{1}{10}$ -normalen KOH oder 1·16 Molecüle KOH.
3. 0·2604 g Säure brauchen $27\cdot7\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ normalen KOH oder 1·94 Molecüle KOH.

¹ Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Auflage, II¹, S. 803.

V. Halbverseifung.

Zweiter Versuch.

5 g Neutralester wurden in heißer, methylalkoholischer Lösung mit der zur Halbverseifung nöthigen Menge Kali versetzt; und zwar auf ein Molecül Neutralester ein Molecül Ätzkali und ferner jene durch Titration gefundene Menge Kali, die das phenolische Hydroxyl verbraucht. Die Aufarbeitung wurde analog dem früheren Versuche vorgenommen.

Ausbeute: Neutralester 0·5 g, reine Estersäure 1 g, unreine Estersäure 0·2 g.

Ein Gemisch von gleichen Theilen dieser Estersäure mit der bei einem früheren Versuche erhaltenen (mit HCl) schmolz ebenfalls bei 166°, woraus hervorgeht, dass diese mit der anderen identisch ist.

VI. Darstellung des Anhydrids.

5 g Säure wurden in einer tubulierten Retorte sublimiert, und zwar nach den von Baeyer¹ angegebenen Bedingungen. Bei der Sublimation war starker Phenolgeruch wahrnehmbar, und der größte Theil verkohlte in der Retorte. Ich erhielt etwa 0·5 g Sublimat.

Nachdem diese Darstellung nicht ohneweiters gute Resultate gab, modificierte ich dieselbe.

Oxyphthalsäure kann in Mengen von 3 bis 5 g in einer Eprouvette im H-Strome oder auch unter Durchleiten von Kohlensäure auf 200° erhitzt werden. Das Wasser, das sich am oberen Theile der Eprouvette sammelt, wird mit dem Brenner vertrieben und dann noch $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt. Aus Äther kann man das Anhydrid leicht reinigen. Der Schmelzpunkt beträgt 165 bis 166°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

VII. Veresterung des Anhydrids.

0·5 g Anhydrid wurden in 50 *cm*³ Methylalkohol gelöst und durch 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abgedunstet; es wurden etwa 0·2 g reiner

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 10, 1082.

Estersäure erhalten. Neutralester und freie Säure konnte ich nicht beobachten.

VIII. Esterification des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl.

Die Darstellung des sauren Kalisalzes wurde nach der üblichen Methode vorgenommen.

5 g Säure wurden in der zur Bildung des neutralen Salzes berechneten Menge KOH gelöst und dann die anderen 5 g hinzugegeben. Dann wurde etwas concentrirt, und beim Erkalten schied sich das Salz aus. Von diesem habe ich, nachdem es lufttrocken war, eine Krystallwasserbestimmung gemacht.

Bei 100° war der Verlust minimal. Bei 140° verloren 0·5525 Substanz 0·0459 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5KO_5 + H_2O$	Gefunden
H ₂ O	7·56	8·31

Das entspricht also einem Molecüle Krystallwasser.

0·5066 g getrocknete Substanz ergaben 0·198 g K₂SO₄.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_5KO_5$	Gefunden
K	17·7	17·5

10 g des Kalisalzes wurden mit 25 cm³ Methylalkohol versetzt, mit 20 cm³ Jodmethyl am Rückflusskühler durch 20 Stunden erhitzt und 6 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde vom unzersetzten Kalisalze abfiltrirt, dasselbe mit Methylalkohol ausgekocht und das Filtrat mit dem ersten Filtrate vereinigt. Hierauf wurde abgedampft, in Wasser gelöst, mit HCl angesäuert, ausgeäthert und der Abdampfrückstand aus H₂O umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich reine Ester-säure vom Schmelzpunkte 165½ bis 166°.

Dss unveränderte Kalisalz wurde in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Ich erhielt daraus reine Oxy-ptalsäure.

IX. Esterification mit Methylalkohol im Rohre.

4 g Säurs wurden mit 30 cm^3 Methylalkohol 8 Stunden im Einschmelzrohre auf 100° erhitzt. Dann wurde der Alkohol zum Theile abgedunstet. Ich erhielt eine Krystallisation, die den Schmelzpunkt 166 bis 170° zeigte. Die Mutterlaugen mit Eisenchlorid versetzt, gaben einen braungelben amorphen Niederschlag. Das krystallinische Product wurde aus H_2O umkrystallisiert. Sowohl der in H_2O schwer lösliche Theil, als auch die aus den wässerigen Laugen erhaltene Krystallisation hatte den Schmelzpunkt 165 bis 167°. Die alkoholischen Laugen wurden abgedampft, aus H_2O umkrystallisiert und gaben tiefer schmelzende Fractionen. Die Fractionen vom gleichen Schmelzpunkte wurden vereinigt, die tiefer schmelzenden mit Benzol ausgekocht, dann aus H_2O umkrystallisiert und schließlich eine Reinigung mit Äther und Ligroin vorgenommen. Durch Mischungsschmelzpunkte wurde die Identität der Estersäurefractionen mit der reinen Estersäure festgestellt.

Unreine Estersäure 1 g, reine 0.2 g; freie Säure und Neutralester konnte ich nicht beobachten. Den Körper, der mit Eisenchlorid einen Niederschlag gab, konnte ich nicht isolieren.

X. Veresterung des Anhydrids mit Natriummethylat.

5.5 g Anhydrid, das ich durch Erhitzen von Oxyptalsäure in einer Eprouvette im Kohlensäurestrom darstellte, wurden zu der berechneten Menge Natriummethylat zugegeben, mit 50 cm^3 wasserfreiem Äther versetzt und bei vollständigem Wasserabschlusse durch 80 Stunden im Wasserstoffstrom am Rückflusskühler erhitzt. Der Ätherrückstand wurde aus H_2O umkrystallisiert. Ich erhielt auf diese Weise aus dem Anhydrid, das nicht in Reaction getreten war, Säure. Der Natriummethylatkuchen wurde in Wasser, dem einige Tropfen HCl zugesetzt wurden, gelöst, ausgeäthert und der Rückstand aus H_2O umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt ich 0.2 g reine Estersäure vom Schmelzpunkte 166°, ferner 0.3 g unreine Estersäure und 3.5 g freie Säure.

Zusammenfassung.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf 4-Oxyphtal-säure bei Gegenwart oder Abwesenheit starker Mineralsäuren, aus ihrem Neutralester durch Verseifung mit Kali, aus ihrem Anhydrid mit Methylalkohol und aus dem sauren Kalisalz mit Jodmethyl entsteht 4-Oxyphtal- α -methylestersäure (COOH : COOCH₃ : OH = 1 : 2 : 4). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 166°. Das Verhalten des Neutralesters bei der Halbverseifung bildet eine weitere Ausnahme von der Regel, dass diese Reaction und die Veresterung der Säure mit Alkoholen isomere Estersäuren geben. Im übrigen stimmen die angegebenen Bildungsweisen der Estersäuren mit den von Wegscheider für die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren aufgestellten Regeln überein. Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf das Säureanhydrid konnte die isomere Estersäure nicht erhalten werden.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die freie Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure entsteht sehr leicht der neutrale Methylester, dessen Schmelzpunkt bei 104° gefunden wurde. Ferner wurde das saure Kalisalz der 4-Oxyphtalsäure dargestellt und die Darstellung ihres Anhydrids modifiziert.

Die sauren Eigenschaften des phenolischen Hydroxyls der 4-Oxyphtalsäure treten im Neutralester deutlich hervor; in der Estersäure sind sie nur wenig, in der freien Säure gar nicht merklich.
