

# Über Nitrophtalaldehydsäuren

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und Leo Ritter Kušý v. Dúbrav.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

## Einleitung.<sup>1</sup>

Behufs Untersuchung der Isomerie der Ester der *o*-Aldehydsäuren hat Herr v. Kušý die im nachfolgenden mitgeteilten Versuche ausgeführt. Durch Nitrierung der Phtalaldehydsäure konnte er zwei von den vier möglichen Nitrophtalaldehydsäuren (die 3- und die 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure) gewinnen. Ihre Konstitution wurde durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus den Silbersalzen (Überführung in Nitrobenzaldehyde) und durch Oxydation (Überführung in Nitrophtalsäuren) ermittelt.

Aus beiden Säuren ließen sich isomere Methylester darstellen.

Besonderes Interesse bot die Oxydation des aus dem Silbersalze der 5-Nitrosäure mit Jodmethyl entstehenden Methylesters. Von der 4-Nitrophtalsäure war bisher nur eine Methylestersäure vom Schmelzpunkte 129° bekannt,<sup>2</sup> deren Konstitution ungewiß war.<sup>3</sup> Die Oxydation des erwähnten Nitrophtalaldehydsäureesters hat nun zu der zweiten 4-Nitrophtalmethylestersäure (Schmelzpunkt 142°) geführt. Eine Umlagerung dieser Estersäure in die andere wurde nicht

---

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

<sup>2</sup> Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 801 (1900).

<sup>3</sup> Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 359 (1902).

beobachtet. Das spricht gegen die Vermutung von Kahn,<sup>1</sup> daß die Veresterung der 4-Nitroptalsäure infolge Wanderung der Alkylgruppe nur eine Estersäure gebe.

Aus der Bildungsweise der bei 142° schmelzenden Estersäure ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit ihre Konstitution und damit auch die Konstitution der bei der Veresterung der 4-Nitroptalsäure erhaltenen Estersäure. Dieses Ergebnis soll noch auf anderem Wege geprüft werden. Aus diesem Grunde und weil das Material zur Bestimmung der Leitfähigkeit der neuen Estersäure nicht ausreichte, will ich vorläufig die naheliegenden Schlüsse nicht besprechen, die sich hinsichtlich der Veresterung der 4-Nitroptalsäure ergeben. Es sei nur erwähnt, daß der Eintritt des Alkyls nicht an demselben Orte erfolgt wie bei der 4-Oxyptalsäure, wenn die auf Grund der Leitfähigkeit angenommene Konstitution der 4-Oxyptalestersäure richtig ist.

Wohl aber sollen hier zwei andere Punkte besprochen werden.

### Substitutionsregeln.

Bemerkenswert ist, daß bei der Phtalaldehydsäure der Ort der Nitrierung durch die Carboxylgruppen bestimmt wird. Es wurden die zwei Nitrosäuren erhalten, welche die Nitrogruppe in *m*-Stellung zum Carboxyl enthalten (daher in *o*- und *p*-Stellung zur Aldehydgruppe). Die carboxylierten Derivate des *m*-Nitrobenzaldehyds (welche die Nitrogruppe in *o*- und *p*-Stellung zum Carboxyl haben müßten) sind nicht aufgefunden worden. Der überwiegende Einfluß des Carboxyls gegenüber der Aldehydgruppe zeigt sich auch bei der Nitrierung der Opionsäure und der Terephtalaldehydsäure. Denn die Nitroopionsäure hat nach Liebermann<sup>2</sup> die Stellung COOH:COH:NO<sub>2</sub>:OCH<sub>3</sub>:OCH<sub>3</sub> = 1:2:3:6:5. Bei der Nitrierung der Terephtalaldehydsäure entstehen nach Löw<sup>3</sup> zwar beide möglichen Nitrosäuren, aber überwiegend die Säure mit der Stellung

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 3883 (1902).

<sup>2</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 352 (1886).

<sup>3</sup> Liebig's Annalen, 231, 368 (1885).

$\text{COOH} : \text{NO}_2 : \text{COH} = 1 : 3 : 4$ . Die geringe orientierende Kraft der Aldehydgruppe in nicht carboxylierten Verbindungen ist bereits von Friedländer und Cohn<sup>1</sup> hervorgehoben worden.

Bei der *o*- und *p*-Phtalaldehydsäure liegen jedenfalls Ausnahmen von den Nölting'schen Substitutionsregeln<sup>2</sup> vor. Auch die Regel von Holleman<sup>3</sup> scheint sich in diesem Falle nicht zu bewahrheiten. Die Benzoesäure gibt mit reiner Salpetersäure bei 30° nach Holleman<sup>4</sup> 22·3% *o*-Nitrosäure, 76·5% *m*- und 1·2% *p*-Säure. Ich verwende diese Zahlen, da für die Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure keine genaueren Angaben vorliegen und da es bekannt ist, daß sie ein ähnliches Ergebnis liefert. Für die Nitrierung des Benzaldehyds liegen nur beiläufige Angaben von Friedländer und Henriques<sup>5</sup> sowie Friedländer und Cohn<sup>6</sup> vor. Nach letzterer Angabe werden 83% *m*- und 17% *o*-Nitrobenzaldehyd gebildet. Die Menge des gebildeten *p*-Nitrobenzaldehyds in Prozenten will ich mit  $\delta$  bezeichnen; sie ist von Null wenig verschieden. Dann sollen nach der Regel von Holleman die Mengen der gebildeten 3-, 4-, 5- und 6-Nitro-2-aldehydobenzoesäure in dem Verhältnisse  $76 \cdot 5 \times 17 : 1 \cdot 2 \times 83 : 76 \cdot 5 \delta : 22 \cdot 3 \times 83$  stehen. Es sollten also überwiegend die 3- und die 6-Nitrosäure gebildet werden, während tatsächlich die 5-Nitrosäure das Hauptprodukt ist.

### Zersetzung der Silbersalze von Carbonsäuren beim Erhitzen.

Silbersalze von organischen Säuren geben beim Erhitzen metallisches Silber. Der übrig bleibende Rest  $X-\text{COO}-$  wird je nach der Natur der Säure in verschiedener Weise verändert. Bei den flüchtigen Fettsäuren geht er in die freie Säure über.<sup>7</sup> Der hierzu nötige Wasserstoff wird durch vollständige Zersetzung eines Teiles der Säure (Bildung von Kohlendioxyd

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 544 (1902).

<sup>2</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 9, 1798 (1876).

<sup>3</sup> Chem. Zentralblatt, 1901, II, 287; Rec. trav. chim., 20, 230.

<sup>4</sup> Zeitschrift für physik. Chemie, 31, 92 (1899).

<sup>5</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 14, 2802 (1881).

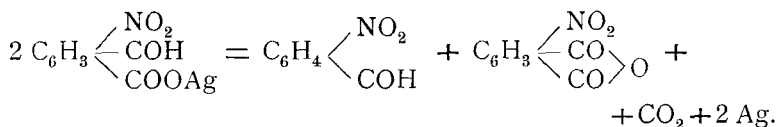
<sup>6</sup> A. a. O.

<sup>7</sup> Iwig und Hecht, Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 238 (1886); Kachler, Monatshefte für Chemie, 12, 338 (1891).

und Kohle) beschafft. Aus phenylessigsäurem und benzoesäurem Silber destillieren die freien Säuren ab;<sup>1</sup> doch bildet sich in letzterem Falle auch etwas Benzol.

Auch die Überführung des Restes  $X-COO-$  in  $XH$  (die Bildung von Kohlenwasserstoffen und Kohlendioxyd beim Erhitzen der Silbersalze<sup>2</sup>) erfordert Wasserstoff; dieser muß in der Regel wohl auch durch die Zersetzung eines Teiles der Säure beschafft werden. Nimmt man die Zersetzung des Silbersalzes im Wasserstoffstrom vor,<sup>3</sup> so könnte der Gasstrom sich an der Reaktion beteiligen; ob das wirklich der Fall ist und hiedurch die Zersetzung der Substanz zurückgedrängt wird, ist noch nicht untersucht.

Ein anderer Typus der Zersetzung von Silbersalzen findet sich bei der 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäure; die Überführung von  $X-COO-$  in  $XH$  wird durch gleichzeitige Bildung eines Oxydationsproduktes ermöglicht. Die Reaktionsgleichung kann geschrieben werden:



Die Ausbeute an 4-Nitroptalsäure (die bei der Aufarbeitung aus dem Anhydrid entstand) entsprach in der Tat ungefähr dieser Gleichung; der *p*-Nitrobenzaldehyd wurde allerdings in viel geringerer Menge erhalten.

Die vorstehende Reaktionsgleichung ist am Papier auf alle Aldehydsäuren übertragbar, deren zugehörige Dicarbonsäuren ein Anhydrid geben. Aber sie gilt tatsächlich nicht allgemein. Die 3-Nitro-2-aldehydbenzoesäure scheint sich abweichend zu verhalten. Man kann hier an einen Einfluß der doppelten Orthosubstitution auf die Aldehydgruppe denken, der auch hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit und der

<sup>1</sup> Kachler, ebendort, S. 349.

<sup>2</sup> Königs und Körner, Ber. der Deutschen chem. Ges., 16, 2153 (1883); Königs, ebendort, 24, 3589 (1891).

<sup>3</sup> S. z. B. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 37 (1895).

Veresterung sich bemerkbar macht.<sup>1</sup> Jedenfalls sieht man, daß die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Silbersalzen je nach der Natur der Säure recht verschieden verlaufen kann.

Bei der Herausnahme des Silbers aus seinen Salzen auf anderem Wege (mit Jod<sup>2</sup>) ist die Bildung eines Oxydationsproduktes (nämlich von Silberjodat) von Simonini<sup>3</sup> beobachtet worden.

## Versuche.

Von Leo Ritter Kušý v. Dúbrav.

### I. Darstellung und Eigenschaften der Nitrophtalaldehydsäuren.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Phtalaldehydsäure wurde nach Racine<sup>4</sup> dargestellt.

#### Nitrierung der Phtalaldehydsäure.

In ähnlicher Art wie Claus und Predari<sup>5</sup> die Opiansäure nitrierten, wurde die Phtalaldehydsäure zu nitrieren versucht. 5 g wurden in möglichst wenig Eisessig unter Erwärmen gelöst und der fast siedend heißen Lösung nach und nach etwa 2 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure, aus der durch längeres Durchleiten von trockener Luft der größte Teil des Stickstoffdioxyds entfernt worden war, zugesetzt. Die Mischung wurde bis zum Erkalten stehen gelassen und in zwei Teile geteilt.

Der eine Teil wurde auf dem Wasserbade abgedampft, wonach der Rückstand einen Schmelzpunkt von 78 bis 143° zeigte.

Der andere Teil wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert.

---

<sup>1</sup> Vergl. die Einleitung zur vorhergehenden Abhandlung über die Veresterung der *o*-Aldehydsäuren.

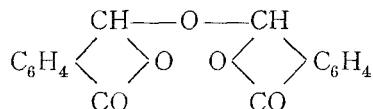
<sup>2</sup> Vergl. Weltzien, Ber. der Deutschen chem. Ges., 2, 335 (1869); Birnbaum, Ann. Chem. Pharm., 152, 111 (1869); Gaier, Dissertation, Karlsruhe 1880.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 14, 82 (1893).

<sup>4</sup> Liebig's Annalen, 239, 78 (1887).

<sup>5</sup> Journal für prakt. Chemie. N. F., 55, 173, Anmerkung (1897).

Die ausgeätherte Flüssigkeit hinterließ nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade eine nur geringe, braune, schmierige Masse. Der Ätherrückstand schmolz bei 78 bis 140°, weshalb nun wieder beide Teile vereinigt und mit Wasser ausgekocht wurden. Der nicht erhebliche unlösliche Teil hatte den Schmelzpunkt 198 bis 205° und dürfte unreiner Phtalaldiäther



oder ein anderes Anhydrid der Phtalaldehydsäure<sup>1</sup> gewesen sein.

Die wässrige Lösung wurde zur Krystallisation eingengt; da dadurch jedoch nur Substanzen von sehr unscharfen Schmelzpunkten krystallisierten, wurde durch Kochen mit Chloroform eine Trennung zu bewirken versucht. Der in Chloroform lösliche Teil mit dem Schmelzpunkte 46 bis 73° wurde aus Wasser umkrystallisiert und durch die Darstellung des Phenylhydrazinabkömmlings,<sup>2</sup> der bei 104 bis 106° schmolz, in der Hauptsache als Phtalaldehydsäure identifiziert.

Eine Titration diente zur ferneren Bestätigung: 0·0725 g Substanz verbrauchten 5·2 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normale Kalilauge. Für Phtalaldehydsäure berechnen sich 4·8 cm<sup>3</sup>. Die Verunreinigung ist offenbar eine Dicarbonsäure (wie aus dem Folgenden hervorgeht, Phtalsäure).

Der in Chloroform unlösliche Teil wurde gleichfalls aus Wasser umkrystallisiert und aus den Krystallen durch Destillation das Anhydrid der Phtalsäure erhalten, das bei 123 bis 128° schmolz.

Bei der Titration der aus Wasser krystallisierten Substanz verbrauchten 0·4930 g 55·4 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normale Kalilauge (berechnet für Phtalsäure 59·4 cm<sup>3</sup>), so daß dieser Körper als unreine Phtalsäure identifiziert erscheint.

Bei der Prüfung auf Stickstoff erwiesen sich alle Substanzen als stickstofffrei.

<sup>1</sup> Vergl. Racine, Liebig's Annalen, 239, 90 (1887); Stabil, Thèse. Genève 1894; Graebe und Trümpy, Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 371 (1898).

<sup>2</sup> Racine, Liebig's Annalen, 239, 86 (1887); Henriques, Ber. der Deutschen chem. Ges., 21, 1611 (1888).

Da die Salpetersäure auf die in Eisessig gelöste Phtalaldehydsäure bloß oxydierend und nicht nachweisbar nitrierend einwirkte, wurde die Phtalaldehydsäure in gleicher Weise wie die Terephtalaldehydsäure<sup>1</sup> zu nitrieren versucht. Zunächst wurden die in der eben zitierten Abhandlung angegebenen Mengenverhältnisse genau eingehalten und die Mischung der Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure drei Viertelstunden auf 105 bis 110° erhitzt. Auf diese Art wurden zwar Nitroptalaldehydsäuren gewonnen, doch war die Ausbeute an diesen unbefriedigend. Ein erheblicher Teil der Phtalaldehydsäure war in einen schwach stickstoffhaltigen, in Wasser unlöslichen Körper vom Schmelzpunkte 200 bis 245° verwandelt worden, der vermutlich ein Gemisch von Diphtalidäther und dessen Nitrierungsprodukten war. Beim Verseifen mit Kali wurde er größtenteils verharzt. Vielleicht hätte sich die Verharzung durch besondere Vorsicht bei der Verseifung vermeiden lassen. Es war aber jedenfalls des Versuches wert, ob nicht auch bei niederer Temperatur die Nitrierung erreicht und dabei die Anhydridbildung größtenteils vermieden werden konnte. Daher wurden Versuche bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Es wurden je 10 g Phtalaldehydsäure in 120 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine Lösung von 7·5 g Kaliumnitrat in 22·5 g konzentrierter Schwefelsäure innerhalb einer Viertelstunde in kleinen Mengen zugesetzt. Hierbei stieg die Temperatur nicht über 35°. Dann wurde das Gemisch 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen.<sup>2</sup> Nach dieser Zeit wurde die Lösung in kleinen Portionen in 375 g kaltes Wasser unter stetem Rühren eingegossen. Hierbei schieden sich etwa zwei Drittel der organischen Substanz als weiße Masse ab, die sich nach einiger Zeit absetzte. Sie wurde abfiltriert und so lange gewaschen, bis das Filtrat mit Baryumnitrat keine Schwefelsäurereaktion gab.

Filtrat und Waschwasser wurden unter Chlornatriumzusatz ausgeäthert und der Ätherrückstand — etwa ein Drittel

<sup>1</sup> Loew, Liebig's Annalen, 231, 368 (1885).

<sup>2</sup> Bei dreiviertelstündigem Stehen war ein Drittel der Phtalaldehydsäure unnitriert geblieben.

des Reaktionsproduktes — aus Wasser umkrystallisiert. Hiedurch wurden Fraktionen vom Schmelzpunkte 120 bis 150° erhalten, die wesentlich aus 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäure bestanden, Phtalsäure (in geringer Menge), ferner leichter lösliche Fraktionen vom Schmelzpunkte 80 bis 120° und sirupöse Säure. Die Aufarbeitung der beiden letzteren Substanzen wird später besprochen werden.

Die als Phtalsäure angesprochene Substanz schmolz bei 175 bis 183°, war stickstofffrei und lieferte ein Anhydrid vom Schmelzpunkte 127 bis 128°. 0·0617 g der Säure verbrauchten  $7\cdot7\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normale Kalilauge (für Phtalsäure berechnet  $7\cdot4\text{ cm}^3$ ).

Beim Eindampfen der durch Umkrystallisieren aus Wasser erhaltenen Mutterlaugen trat bisweilen — wohl infolge eines Gehaltes an Salpetersäure — Entwicklung rotbrauner Dämpfe ein.<sup>1</sup>

Die Ausscheidung, welche beim Eingießen des Nitriergemisches in Wasser erhalten worden war — etwa zwei Drittel des Reaktionsproduktes — wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht. Ungelöst blieb eine bei 150 bis 211° schmelzende Substanz, offenbar ein Gemisch von Anhydriden (etwa 2 g). Das heiße Wasser nahm Nitrophtalaldehydsäuren auf, die überwiegend aus der erwähnten 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäure bestanden. Die beim Umkrystallisieren aus Wasser erhaltenen niedrig schmelzenden Fraktionen wurden mit den oben erwähnten ähnlichen Fraktionen aus dem ersten Filtrate vereinigt.

Das Anhydridgemisch wurde wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Es konnte durch Anhydridisierung der Phtalaldehydsäure und nachfolgende Nitrierung oder durch Nitrierung der Phtalaldehydsäure und Wasserabspaltung aus den Nitrophtalaldehydsäuren entstanden sein. Ein im nachfolgenden mitgeteilter Versuch zeigt, daß Phtalaldehydsäure durch Schwefelsäure selbst bei 105° nur langsam angegriffen wird. Entweder wird daher die Anhydridbildung aus Phtalaldehydsäure durch Gegenwart von Salpetersäure erleichtert oder die Anhydridbildung tritt zum großen Teile erst nach der Nitrierung

<sup>1</sup> Vergl. Holleman, Zeitschrift für physik. Chemie, 31, 85 (1899).



ein. Da die Anhydrisierungsgeschwindigkeit der vier möglichen Nitrophtalaldehydsäuren verschieden sein kann, war es denkbar, daß das erhaltene Anhydrid überwiegend von einer Nitrophtalaldehydsäure her stammt und daß man diese durch Reinigung des Anhydrids isolieren kann. Diese Erwartung ging nicht in Erfüllung. Vielmehr erwies sich das Anhydrid als ein Gemisch.

Es gelang auch nicht, durch Umkrystallisieren aus Eisessig zu einem zweifellos reinen Anhydrid zu gelangen. Aber immerhin gelang es, schwerer lösliche Anteile mit Schmelzpunkten über  $240^{\circ}$  von leichter löslichen zu trennen. Die beiden Anteile wurden dann gesondert verseift. Hierbei ist ein größerer Kaliüberschuß zu vermeiden. Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, das Anhydrid mit Wasser zu kochen und von Zeit zu Zeit kleine Mengen Kalilauge zuzusetzen.

Die Anhydridfraktionen mit Schmelzpunkten über  $240^{\circ}$  (etwa ein Drittel des Anhydridgemisches) gaben eine Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt  $85$  bis  $116^{\circ}$  zeigte. Sie wurde mit den früher erwähnten Fraktionen  $80$  bis  $120^{\circ}$  vereinigt.

Die tiefer schmelzenden Anhydridfraktionen (etwa zwei Drittel des Anhydridgemisches) gaben eine sirupöse Säure. Diese wurde zuerst mit der zehnfachen Menge Methylalkohol eine Stunde gekocht; hierbei geht die 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäure in ihren Ester über. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Äther und verdünntem Ammoniak aufgenommen. In den Äther ging etwa  $1\text{ g}$  5-Nitro-2-aldehydbenzoesäure in Form ihres Methylesters, der durch Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Petroläther gereinigt werden konnte. Die ausgeätherte Lösung gab beim Ansäuern ein dunkelrotbraunes Harz in ziemlich reichlicher Menge. Das Filtrat hievon zeigte schwach grüne Fluoreszenz, was auf Bildung eines Amidokörpers hindeutet, und gab beim Ausäthern eine sirupöse Säure. Nach dem Kochen mit Wasser und Tierkohle schied der Sirup Krystalle vom Schmelzpunkte  $85$  bis  $116^{\circ}$  aus, die mit der früher erwähnten gleichartigen Fraktion vereinigt wurden. Der Rest blieb sirupös und zeigte die Zusammensetzung einer Nitrophtalaldehydsäure.

0·2715 g Substanz gaben 0·4890 g CO<sub>2</sub> und 0·0805 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> N
C .....	49·11	49·21
H .....	3·32	2·58

Er wurde mit den anderen sirupösen Anteilen vereinigt.

Es bleibt sonach noch die Verarbeitung der Fraktionen 80 bis 120° und der Sirupe zu besprechen.

Die Fraktionen vom Schmelzpunkte 80 bis 120°, gleichgiltig ob sie aus dem sauren Nitrierungsprodukte oder aus dem Anhydridgemische stammten, wurden nunmehr mit Chloroform gekocht. Hierbei blieb wenig unreine Phtalsäure ungelöst.

Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 172 bis 190° und gab im Schmelzpunktsapparate lange Nadeln des Anhydrids. 0·2503 g brauchten 30·5 cm<sup>3</sup> Kalilauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·00544 g Kaliumhydroxyd). Für Phtalsäure berechnen sich 31·1 cm<sup>3</sup>.

Aus der Chloroformlösung krystallisierte unreine 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform und aus Wasser gereinigt wurde. In der Mutterlauge blieben Sirupe, die mit den übrigen Sirupen vereinigt wurden.

Die sämtlichen Sirupe (etwa 2 g) wurden zunächst in das Kupfersalz verwandelt und letzteres fraktioniert krystallisiert. Da die Zerlegung einer Fraktion mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung zu einer Säure mit 52·5% C. geführt hatte, wurden die Fraktionen, um Reduktion zu vermeiden, behufs Entfernung des Kupfers in heißem Wasser gelöst und tropfenweise Kalilauge bis zur eben alkalischen Reaktion hinzugesetzt. Aber nur die erste Fraktion gab feste Säure und zwar 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure (Schmelzpunkt wasserhältig 95 bis 115°, nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform 155 bis 157°), die anderen dagegen sirupöse Säuren. Diese wurden nun in der bereits beschriebenen Weise mit Methylalkohol gekocht. Ein Drittel ging dabei in den  $\phi$ -Methylester der 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure über, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol

und Petroläther durch Wasser zu Säure verseift werden konnte. Aus der übrig gebliebenen sirupösen Säure wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform und aus Wasser noch etwas 3-Nitro-2-aldehydbenzoesäure gewonnen. Der Rest konnte nicht entwirrt werden. Bei der Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat wurde neben nicht krystallisierenden Gemischen etwas Phtalsäure erhalten, die vielleicht aus der Nitrierung entgangener Phtalaldehydsäure stammt. Beim Erhitzen des Silbersalzes wurde ein flüssiges, mit Wasserdämpfen flüchtiges, nach Nitrobenzaldehyd riechendes Destillat erhalten.

Im ganzen wurden aus 10 g Phtalaldehydsäure etwa 6 g 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäure, 1·25 g 3-Nitro-2-aldehydbenzoesäure, 0·2 g Phtalsäure und 0·5 g nicht getrennte Sirupe erhalten. Die langwierigen Trennungsversuche bewirkten bedeutende Verluste.

An der Hand der nunmehr gewonnenen Erfahrungen läßt sich jedenfalls eine bessere Ausbeute erzielen.

### Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Phtalaldehydsäure.

Anhydride der Phtalaldehydsäure wurden bisher auf folgenden Wegen erhalten: 1. Durch Einwirkung von Bromptalid auf Phtalaldehydsäure und auf ihr Bleisalz;<sup>1</sup> 2. durch Erhitzen der Phtalaldehydsäure über 170°.<sup>2</sup>

Die in vorstehendem mitgeteilten Nitrierungsversuche (und zwar sowohl in heißem Eisessig als in Schwefelsäure bei niedriger Temperatur) haben die Bildung anhydridartiger Körper ergeben. Es war daher von Interesse, das Verhalten der Phtalaldehydsäure gegen Schwefelsäure kennen zu lernen.

4 g Phtalaldehydsäure wurden in der zwölffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 2 Stunden hindurch auf 105° im Ölbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die

---

<sup>1</sup> Racine, Liebig's Annalen, 239, 190 (1887); Stabii, Thèse, Genève 1894.

<sup>2</sup> Stabii, ebendasselbst; Graebe, Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 371 (1898).

Lösung allmählich in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein Niederschlag vom Schmelzpunkte 196 bis 209° abschied (0·4 g). Dieser wurde mehrmals aus Eisessig und zuletzt aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch er den Schmelzpunkt 211 bis 213° erreichte.

Durch Verseifen dieses Körpers mit Kalilauge und Ausäthern der angesäuerten Lösung wurde eine Substanz vom Schmelzpunkte 85 bis 90°, also wohl Phtalaldehydsäure erhalten. Daher ist der verseifte Körper als ihr Anhydrid (Diphtalidäther?) anzusprechen.

Aus dem Filtrate vom Diphtalidäther wurden durch Ausäthern 3·5 g Phtalaldehydsäure vom Schmelzpunkte 97 bis 98° erhalten.

Bei höherer Temperatur traten in erheblichem Maße Nebenreaktionen ein.

Durch halbstündiges Erhitzen von 4 g Phtalaldehydsäure mit der zwölfwachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 205° und Eingießen in Wasser wurden 2·5 g ausgeschieden, die durch kalte Kalilauge von etwas Phtalsäure befreit wurden. Durch verlustreiches Umkrystallisieren aus Eisessig und aus Alkohol unter Mitwirkung von Tierkohle wurde eine noch immer gefärbte, bei 219 bis 226° schmelzende Substanz in geringer Menge erhalten. Die wässrige Lösung enthielt etwa gleiche Teile Phtalaldehydsäure (Schmelzpunkt der Phenylhydrazinverbindung 105 bis 106°) und Phtalsäure, die durch Chloroform getrennt wurden.

### 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäure.

Diese Säure bildet das Hauptprodukt der Nitrierung der Phtalaldehydsäure. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser wurde der Schmelzpunkt auf 159 bis 161° gebracht. Die folgenden Analysen stimmten auf eine Nitrophtalaldehydsäure.

Eine Verbrennung von 0·1995 g Substanz ergab 0·3610 g CO<sub>2</sub> und 0·0465 g H<sub>2</sub>O.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden aus 0·3500 g Substanz bei 13° und 753 mm Druck 21 cm<sup>3</sup> Stickstoff erhalten.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5O_3N$
C.....	49·34	49·21
H.....	2·61	2·58
N.....	7·09	7·20

Die Nitroptalaldehydsäure vom Schmelzpunkte 159 bis 161° krystallisiert aus Wasser in schönen gelben Blättchen, die zu Drusen angereicht sind. Sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht sie in ein Anhydrid über. Sie gibt mit Phenylhydrazinchlorhydrat in wässriger Lösung einen roten Niederschlag.

Anhydrid (Dinitrodiphtalidäther?). 1 g Nitroptalaldehydsäure wurde in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine Stunde stehen gelassen und die Lösung in viel Wasser eingegossen, wobei sich das gebildete Anhydrid (0·6 g) als weiße Masse abschied. Es wurde abfiltriert (Schmelzpunkt 200 bis 212°) und mit Wasser ausgekocht, bis das ablaufende Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gab. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Eisessig wurde der konstante Schmelzpunkt 224 bis 226° erzielt, der auch nach dem Umkrystallisieren aus Aceton konstant blieb. Das Anhydrid krystallisiert aus Aceton in kleinen, weißen, seidenglänzenden, feinen Nadeln.

Die Verbrennung des Anhydrids gab folgendes Resultat:

0·1948 g Substanz gaben 0·3680 g  $CO_2$  und 0·0414 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9O_9N_2$
C.....	51·51	51·59
H.....	2·38	2·17

Aus dem Filtrate vom Anhydrid wurde durch Ausäthern 0·29 g Nitroptalaldehydsäure vom Schmelzpunkte 158 bis 161° zurückgewonnen.

Dasselbe Anhydrid wurde auch durch Erhitzen der Säure für sich erhalten.

0·2 g Nitroptalaldehydsäure wurden in eine auf 174° erhitzte Eprouvette geschüttet und 2 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Nach dem Abkühlen wurde die braune dickflüssige Masse mit Wasser ausgekocht, wobei Säure vom Schmelzpunkte 155 bis 160° in Lösung ging. Der in Wasser unlösliche Teil wurde aus Eisessig umkrystallisiert, wonach er den Schmelzpunkt 215 bis 220° gab. Ein Gemisch mit der ungefähr gleichen Menge reinen, mit Schwefelsäure bereiteten Anhydrids schmolz bei 218 bis 223°, wodurch die Identität der beiden Substanzen höchst wahrscheinlich ist.

Oxydation. 1 g Nitroptalaldehydsäure wurde in 50  $cm^3$  Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Natriumcarbonatlösung (1  $cm^3 = 0\cdot034$  g  $Na_2CO_3$ ) versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer siedend heißen zweiprozentigen Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Der Manganschlamm wurde heiß abfiltriert und mehrere Male nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit den Waschwässern vereinigt, angesäuert und bis zur Erschöpfung mit Äther geschüttelt. Der Ätherrückstand zeigte den Schmelzpunkt 160 bis 163° und war, da ein Verreibungsschmelzpunkt mit 4-Nitroptalsäure anderer Herkunft keine Depression gab, 4-Nitroptalsäure.

0·1297 g Säure verbrauchten 12·1  $cm^3$   $\frac{1}{10}$  normale Kalilauge (berechnet für Nitroptalsäure 12·3  $cm^3$ ).

Abspaltung von Kohlendioxyd. Zu diesem Zwecke wurde Nitroptalaldehydsäure mit der dreifachen Menge geglühten Kalkes innig vermengt und in einer Retorte mit freier Flamme erhitzt. Es trat plötzliche Verpuffung und Verkohlung ein. Der Rückstand ließ zwar einen deutlichen Geruch nach Nitrobenzaldehyd wahrnehmen, doch konnte letzterer nicht isoliert werden.

Der Versuch wurde im Vakuum wiederholt, ergab jedoch dasselbe Resultat.

Dagegen gelang die Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem Silbersalze, dessen Darstellung gelegentlich der Veresterungsversuche besprochen werden wird. 1 g Silbersalz wurde

in einem Bade aus gleichen Teilen Kali- und Natronsalpeter bei 12 *mm* Druck erhitzt. Bei zirka 250° Badtemperatur destillierte eine bräunliche Masse über, die intensiv nach Nitrobenzaldehyd roch. Sie wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei aus dem ersten Destillate sich lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 106 bis 107° (0·045 g) abschieden. Das Filtrat davon sowie die weiteren Destillate wurden mit Äther ausgeschüttelt und auf diese Weise noch 0·08 g Nitrobenzaldehyd vom Schmelzpunkte 106 bis 107° erhalten.

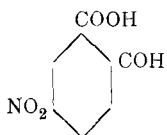
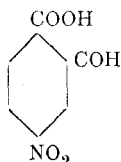
Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert. Der Ätherrückstand (0·31 g vom Schmelzpunkte 150 bis 155°) wurde aus Wasser umkrystallisiert, wodurch er den Schmelzpunkt 160 bis 161° erreichte. Ein Verreibungsschmelzpunkt mit ungefähr der gleichen Menge 4-Nitroptalaldehydsäure gab keine Depression, weshalb diese Substanz als 4-Nitroptalaldehydsäure angesehen werden kann. Denn die 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure gibt mit 4-Nitroptalaldehydsäure eine erhebliche Schmelzpunktserniedrigung.

Zur Feststellung der Identität des erhaltenen Nitrobenzaldehyds wurde ein kleiner Teil mit der ungefähr gleichen Menge Paranitrobenzaldehyd vom Schmelzpunkte 107°, der aus Paranitrotoluol mit Chromylchlorid dargestellt wurde, verrieben und von diesem Gemische ein Schmelzpunkt gemacht. Das Gemenge schmolz scharf bei 107°, wodurch die Identität der beiden Körper festgestellt erscheint. Überdies wurde noch das Hydrazon<sup>1</sup> dargestellt, das den scharfen Schmelzpunkt 154 bis 155° ergab. Sonach ist der in Frage stehende Körper als Paranitrobenzaldehyd wohl genügend identifiziert.

Konstitution. Durch die Oxydation der vorliegenden Nitroptalaldehydsäure zu 4-Nitroptalaldehydsäure werden von den vier möglichen Formeln zwei ausgeschieden und zwar die, welche die Nitrogruppe der Carboxyl- oder Aldehydgruppe benachbart haben. Die Entscheidung zwischen den zwei Konstitutionsformeln

---

<sup>1</sup> Pickel, Liebig's Annalen, 232, 232 (1886).



ergibt sich aus der Bildung von Paranitrobenzaldehyd bei der Abspaltung von Kohlendioxyd. Der besprochenen, bei 159 bis 161° schmelzenden Säure kommt also die Formel II zu. Hiedurch ist die Bezeichnung als 5-Nitro-2-aldehydobenzoensäure gerechtfertigt.

### 3-Nitro-2-aldehydobenzoensäure.

Durch Umkrystallisieren der zwischen 80 und 120° schmelzenden Nitrierungsprodukte der Phtalaldehydsäure aus Chloroform wurde eine in schwach gelben, schönen, zu Aggregaten vereinigten Nadeln krystallisierende Säure gewonnen, die den konstanten Schmelzpunkt 156 bis 157° zeigte. Aus Wasser, aus dem sie auch sehr schön krystallisiert, umkrystallisiert, gab sie einen zwischen 80 und 120° schwankenden, unscharfen Schmelzpunkt. Infolge dieser Erscheinung wurde vermutet, daß diese Säure mit Krystallwasser krystallisiert. Dies wurde auch durch eine Krystallwasserbestimmung bestätigt gefunden. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz entspricht der Formel  $C_8H_5O_5N \cdot H_2O$ ; die lufttrockene ist vielleicht noch wasserreicher.

1·4925 g frisch aus Wasser krystallisierter Säure wurden zwischen Filterpapier möglichst gut abgepreßt und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei sie 0·0925 g an Gewicht verlor. Dieser Gewichtsverlust (6·20%) entspricht weniger als einer Molekel Wasser (berechnet für Abgabe von 1 H<sub>2</sub>O aus C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N·2H<sub>2</sub>O 7·80%). Hierauf wurden die 1·4000 g bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei sie um 0·1142 g abnahmen.

Gewichtsverlust der über Schwefelsäure getrockneten Substanz bei 100°:



In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5O_5N \cdot H_2O$
$H_2O$ .....	8·16	8·46

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat: 0·2013 g krystallwasserfreier Säure gaben 0·3630 g  $CO_2$  und 0·0468 g  $H_2O$ .

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0·3415 g krystallwasserfreier Säure bei 14° und 735 mm Druck 21·3  $cm^3$  Stickstoff.

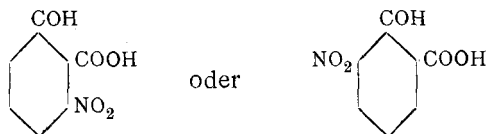
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5O_5N$
C.....	49·18	49·21
H.....	2·60	2·58
N.....	7·17	7·20

Behufs Bestimmung der Konstitution dieser isomeren Säure wurde derselbe Weg wie bei der 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure eingeschlagen.

Die Ausführung der Oxydation der zweiten Nitroptalaldehydsäure wurde in ebenderselben Weise ausgeführt, wie dies bei der 5-Nitrosäure bereits näher beschrieben wurde. Das Oxydationsprodukt schmolz bei 208°<sup>1</sup> und wurde durch einen Verreibungsschmelzpunkt mit der ungefähr gleichen Menge 3-Nitroptalsäure anderer Herkunft als 3-Nitroptalsäure identifiziert.

Infolge dieses Resultates konnte der in Rede stehenden Nitroptalaldehydsäure die Konstitution



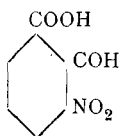
zugeschrieben werden.

Bei der Kohlensäureabspaltung, die wie bei der 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure mit 1 g Silbersalz durchgeführt wurde,

<sup>1</sup> Der Schmelzpunkt der 3-Nitroptalsäure wird gewöhnlich höher angegeben, ist aber nach Miller (Liebig's Annalen, 208, 239 [1880]) sehr von der Art des Erhitzens abhängig.

wurde nebst 0·21 g zurückgewonnener Nitroaldehydsäure 0·13 g reiner Orthonitrobenzaldehyd vom Schmelzpunkte 46° erhalten. Um die Identität des letzteren festzustellen, wurde dieses Produkt mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung oxydiert. Aus der angesäuerten Lösung wurde eine Substanz ausgeäthert, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 147° zeigte und sonach als Orthonitrobenzoesäure angesehen werden kann.

st dieser Nitroptalaldehydsäure die Formel



beizulegen.

Dieser Formel entsprechend wurde der Name gewählt.

Anhydrid (Dinitrodiphtalidäther?). Bei der Darstellung der Nitroptalaldehydsäuren wurden, wie früher angegeben, Anhydridfraktionen mit Schmelzpunkten über 240° erhalten, welche beim Verseifen überwiegend 3-Nitro-2-aldehydbenzoesäure gaben. Eine Fraktion vom Schmelzpunkte 244 bis 248° änderte beim Umkrystallisieren aus Eisessig ihren Schmelzpunkt nicht mehr. An einer anderen Fraktion wurde aber ein höherer Schmelzpunkt (248 bis 251°) beobachtet. Der Schmelzpunkt des reinen Anhydrids wird wohl noch höher liegen. Jedenfalls ist er erheblich höher als der des Anhydrids der isomeren 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäure.

Die Analyse einer bei 240 bis 244° schmelzenden Fraktion ergab:

- I. 0·2250 g Substanz gaben 0·4275 g CO<sub>2</sub> und 0·0500 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·4010 g Substanz gaben bei 12° C. und 763 mm Druck 24 cm<sup>3</sup> Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>9</sub> N <sub>2</sub>
C .....	51·81	51·59
H .....	2·49	2·17
N .....	7·20	7·55

## II. Veresterung der Nitroptalaldehydsäuren.

## Veresterung der 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure.

## I. Mit Methylalkohol.

5 g 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure wurden mit 50 g Methylalkohol eine Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Er hatte den Schmelzpunkt 76 bis 113°. Die Masse wurde mit Wasser fein verrieben und tropfenweise mit Ammoniak bis zur bleibenden alkalischen Reaktion der Flüssigkeit versetzt, dann vom Ungelösten abfiltriert.

Aus dem Filtrate wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern 1·7 g unveränderte Säure vom Schmelzpunkte 154 bis 158° erhalten, deren Schmelzpunkt durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser auf 158 bis 160° stieg.

Der in Ammoniak ungelöste Rückstand vom Schmelzpunkte 93 bis 95° (3·18 g) wurde aus Benzol umkrystallisiert und die Mutterlaugen mit Petroläther fraktioniert gefällt. Auf diese Weise wurden 2·2 g Krystalle vom konstanten Schmelzpunkte 101 bis 103° erhalten, die durch folgende Methoxylbestimmung als ein Methylester der 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure definiert wurden. Der Rest wurde größtenteils verseift, ein Beweis für die Empfindlichkeit des Esters.

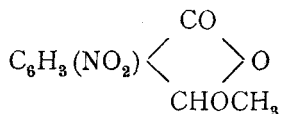
0·2050 g Substanz gaben 0·2190 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7O_5N$
$OCH_3$ . . . . .	14·11	14·84

Beim Aufkochen mit Wasser wurde der größte Teil des Esters verseift. Er verhält sich daher wie die  $\phi$ -Ester der Opionsäure;<sup>1</sup> es darf ihm also die Formel eines Oxy-lactonäthers

<sup>1</sup> Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 13, 252 (1892).



zugeschrieben werden.

Die Ausbeute bei dem Versuche war: 2·20 g Ester, 2·22 g zurückgewonnene Säure und 0·08 g Mischfraktion.

## 2. Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.

3 g 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäure wurden mit wenig Wasser übergossen und durch tropfenweisen Zusatz von Kalilauge unter beständigem Rühren gelöst. Durch einen Tropfen der Lösung, der mit Phenolphthaleïn zusammengebracht wurde, wurde der Endpunkt der Reaktion bestimmt. Die nahezu neutrale Lösung wurde mit einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat im Überschusse versetzt, wodurch das Silbersalz als weißer Niederschlag gefällt wurde, der sich jedoch in wenigen Augenblicken in der Flüssigkeit bräunte. Das Silbersalz wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Eine Silberbestimmung des Salzes ergab ein zu hohes Resultat (statt 35·62% Silber 40·49% Silber); daher dürfte das Silbersalz etwas Silberoxyd enthalten haben. Bei einer neuerlichen Darstellung wurde die Beimengung von Silberoxyd dadurch zu umgehen gesucht, daß die Säure statt mit Kalilauge mit Ammoniak neutralisiert wurde. So wurde ein weißes reines Silbersalz erhalten.

4·6 g Silbersalz wurden mit Methylalkohol zu einem Breie angerührt, mit 5 g Jodmethyl versetzt und 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Die Flüssigkeit wurde heiß filtriert, der Rückstand mehrere Male mit Methylalkohol ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging. Die Filtrate wurden abgedampft und im Vakuum getrocknet. Da der Abdampfrückstand im Laufe eines Tages nicht erstarrte, wurde derselbe mit Wasser übergossen und tropfenweise mit Ammoniak unter tunlichstem Verreiben bis zur bleibenden alkalischen Reaktion versetzt und filtriert. Aus dem Filtrate wurden durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern 0·7 g

Säure vom Schmelzpunkte 155 bis 159° erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 158 bis 160° erreichten.

Der in Ammoniak unlösliche Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und mit Benzol gekocht, wobei ein sehr geringer harziger Rückstand verblieb. Die Benzollösung wurde mit Petroläther versetzt, wodurch eine gute Krystallisation erzielt wurde. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Benzol mit Hilfe von Petroläther wurden Fraktionen vom konstanten Schmelzpunkte 80 bis 82° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 85 bis 86°. Eine Methoxylbestimmung dieser Substanz gab folgendes Resultat:

0·1883 g Substanz gaben 0·2115 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7O_5N$
OCH <sub>3</sub> . . . . .	14·85	14·84

Da sich dieser Ester gegen Wasser ziemlich beständig erweist, ist ihm die Formel eines wahren Carbonsäureesters zuzuschreiben.

Die Ausbeute bei diesem Versuche war: Ester 0·43 g, Säure 1·02 g, Mischfraktionen 0·3 g.

### 3. Oxydation des wahren Methylesters.

Da die Oxydierbarkeit eines Esters der Orthophtalaldehydsäuren einen Anhaltspunkt für dessen Konstitutionsformel zu bieten imstande ist und anderseits, um die Konstitution der Methylestersäuren der 4-Nitroptalsäure festzustellen, wurde der wahre Methylester der 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure zu oxydieren versucht.

5 g Methylester wurden in 15 g Methylalkohol gelöst, zum Sieden erhitzt und in 1 l siedenden Wassers unter stetem Umrühren eingegossen. Auf diese Weise wurde eine möglichst feine Verteilung des geschmolzenen Esters in Wasser herbeizuführen gesucht. Dieser Emulsion wurde eine bereit gehaltene siedende fünfprozentige Kaliumpermanganatlösung unter immerwährendem Rühren so lange zugesetzt, bis die rote

Färbung von Kaliumpermanganat nicht mehr in kurzer Zeit verschwand, wozu 100 g der Lösung erforderlich waren. Der Niederschlag von Mangansuperoxyd wurde heiß abfiltriert und mit heißem Wasser gut nachgewaschen. Das erkaltete Filtrat wurde ausgeäthert, um eventuell unveränderten Ester wiederzugewinnen. Der geringe Ätherrückstand war ölig, gelb und konnte auch nach vielfachen Versuchen nicht zum Erstarren gebracht werden.

Nun wurde die ausgeätherte neutrale Lösung mit Salzsäure angesäuert und neuerdings mit Äther erschöpfend geschüttelt. Der Ätherrückstand hatte den Schmelzpunkt 118 bis 153°. Er wurde mit viel Benzol gekocht. Hierbei blieb ein Teil ungelöst, der, nach nochmaligem Auskochen mit Benzol aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 158 bis 159° hatte (1·4 g) und Aldehydreaktion gab. Es war dies 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure, die durch Verseifung des Esters entstanden war.

Die Benzollösung wurde fraktioniert krystallisieren gelassen, wodurch jedoch meist Mischfraktionen von sehr unscharfen Schmelzpunkten erhalten wurden. Nur etwas 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure und, als in Benzol sehr schwer löslich, 0·9 g 4-Nitroptalsäure vom Schmelzpunkte 158 bis 160°, die als solche durch einen Verreibungsschmelzpunkt mit ungefähr der gleichen Menge 4-Nitroptalsäure und durch das Fehlen von Aldehydreaktionen identifiziert wurde, konnten abgeschieden werden. Um aus den Mischfraktionen etwa vorhandene 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure abzuscheiden, wurde nun die Eigenschaft dieser Säure, schon durch bloßes Kochen mit Methylalkohol einen Ester zu bilden, benützt. Es wurden alle in Frage stehenden Fraktionen vereinigt und mit ungefähr der zehnfachen Menge Methylalkohol eine Stunde lang gekocht. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand mit Wasser unter tropfenweisem Zusatz von Ammoniak bis zur bleibenden alkalischen Reaktion fein verrieben.

Ungelöst blieben 0·81 g  $\psi$ -Methylester der 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure vom Schmelzpunkte 95 bis 101°. Die Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch schöne Krystalle vom Schmelzpunkte 88 bis 125° gefällt wurden. Diese wurden

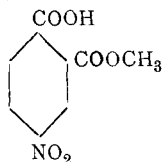
abfiltriert und die Lösung ausgeäthert. Der geringe und schmierige Ätherrückstand wurde nicht weiter untersucht. Die Krystalle wurden im Vakuum getrocknet und aus getrocknetem Benzol unter möglichstem Ausschlusse von Feuchtigkeit umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden 0·27 g einer in schönen, gelben, zu Drusen angeordneten Nadeln vom konstanten Schmelzpunkte 140 bis 142° krystallisierenden Estersäure nebst 0·1 g Mischfraktionen erhalten. Der bei 140 bis 142° schmelzende Körper war eine Estersäure der 4-Nitroptalsäure, wie die Verseifung durch Kochen mit Kalilauge ergab. Der Schmelzpunkt des durch Ausäthern der angesäuerten Lösung gewonnenen Produktes war 160 bis 161°. Da es mit der ungefähr gleichen Menge 4-Nitroptalsäure verrieben, keine Schmelzpunktsdepression gab, war es 4-Nitroptalsäure.

0·2270 g lufttrockener Estersäure vom Schmelzpunkte 140 bis 142° wurden im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei sie 0·0090 g an Gewicht (3·96%) verloren. Für  $C_9H_7O_6N \cdot \frac{1}{2}H_2O$  würden sich 3·85%  $H_2O$  berechnen. Die Methoxybestimmung der getrockneten Substanz ergab: 0·2180 g Substanz gaben 0·2230 g Jod-silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7O_6N$
OCH <sub>3</sub> . . . . .	13·52	13·78

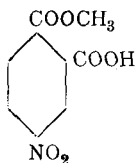
Sonach ist der bei 140 bis 142° schmelzende Körper eine Methylestersäure der Nitroptalsäure. Da diese Estersäure durch Oxydation des wahren Esters der 5-Nitro-2-aldehydbenzoesäure dargestellt wurde, ergibt sich für sie die Konstitutionsformel



der 4-Nitroptal-2-Methylestersäure. Da durch Veresterung der 4-Nitroptalsäure und ihres Anhydrids bisher bloß eine Ester-säure vom Schmelzpunkte 129° dargestellt werden konnte, ist

die Estersäure vom Schmelzpunkte 140 bis 142° wohl die zweite theoretisch mögliche Estersäure der 4-Nitrophtalsäure. Es war bloß noch in Erwägung zu ziehen, ob die Körper vom Schmelzpunkte 129° und 140 bis 142° nicht polymorphe Formen derselben Estersäure sind. Deshalb wurden ungefähr gleiche Mengen beider Estersäuren innig und lange verrieben und von diesem Gemische der Schmelzpunkt gemacht. Er lag bei 117 bis 136°. Nach 24 Stunden, während welcher das Gemisch öfters verrieben wurde, war der Schmelzpunkt 115 bis 132°. Nach einigen Tagen, an denen das Gemenge öfters verrieben wurde, wurde derselbe Schmelzpunkt wahrgenommen. Nun wurde es zwei Stunden unter öfterem Verreiben auf 100° erhitzt. Da auch dadurch keine Änderung im Schmelzpunkte eintrat, scheint Polymorphie ausgeschlossen.

Aus der Verschiedenheit der beiden Estersäuren läßt sich nun auch auf die Konstitution der Estersäure vom Schmelzpunkte 129° schließen. Es kommt ihr die Formel der 4-Nitrophtal-1-methylestersäure zu.



Die Ausbeute bei diesem Versuche war: Nitrophtalsäure 0·9 g, 4-Nitrophtal-2-methylestersäure 0·27 g. Die fehlende Substanz wurde größtenteils als durch Verseifung entstandene 5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure zurückgewonnen.

Vielleicht war ein Teil der erhaltenen freien Nitrophtalsäure erst während der Aufarbeitung durch Verseifung entstanden.

### Veresterung der 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure.

#### 1. Mit Methylalkohol.

2 g 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure wurden mit der zehnfachen Menge Methylalkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 2 Stunden erhitzt, hernach der Alkohol abdestilliert.



Der Rückstand hatte den Schmelzpunkt 155 bis 156° und war in verdünntem Ammoniak vollständig löslich.

Sonach gibt diese Säure abweichend von der isomeren durch einfaches Kochen mit Methylalkohol keinen Ester.

Bei höherer Temperatur trat dagegen Esterbildung ein.

3 g Säure wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Methylalkohol im Rohre 18 Stunden auf 100° erhitzt und hernach das Reaktionsprodukt abgedampft. Der Rückstand schmolz bei 114 bis 130°; er wurde mit Wasser unter tropfenweisem Zusatze von Ammoniak fein verrieben und hiedurch von einem Teile der freien Säure befreit. Aus der Lösung wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern 1·5 g Säure vom Schmelzpunkte 156 bis 157° erhalten. Der in verdünntem Ammoniak ungelöste Teil vom Schmelzpunkte 71 bis 86° wurde im Vakuum getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert, wodurch sehr schöne, farblose, prismatische Krystalle vom konstanten Schmelzpunkte 106 bis 108° (0·52 g) erhalten wurden. Das Filtrat gab einen öligen, rotbraunen und in verdünntem Ammoniak völlig löslichen Abdampfrückstand (1·01 g). Aus dieser Lösung wurden durch Ansäuern und Ausäthern 0·6 g Säure vom Schmelzpunkte 154 bis 156° gewonnen.

Die Methoxylbestimmung gab folgendes Resultat:

0·2305 g über Schwefelsäure im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·2550 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> N
OCH <sub>3</sub> . . . . .	14·62	14·84

Die Ausbeute war: 0·32 g Ester und 2·1 g Säure. Der Ester wurde mit Wasser aufgekocht, wobei er teilweise verseift wurde (Schmelzpunkt 78 bis 149°). Durch Trennung mit Ammoniak konnten aus dem Reaktionsprodukte Ester (Schmelzpunkt 105 bis 107°) und Säure (Schmelzpunkt 154 bis 156°) gewonnen werden.

Der bei 106 bis 108° schmelzende 3-Nitro-2-aldehydo-benzoessäureester ist wegen seiner Bildungsweise und seiner Verseifbarkeit durch Wasser wahrscheinlich als  $\phi$ -Ester

aufzufassen. Die Schwierigkeit seiner Bildung, welche bei der Trennung der 3- von der 5-Nitrosäure gute Dienste geleistet hatte, kann auf sterische Behinderung bezogen werden, da die Carboxyl- und Nitrogruppe in Orthostellung zur Aldehydgruppe stehen. Bei der gewöhnlichen Acetalbildung tritt allerdings ein hindernder Einfluß von Orthosubstituenten nicht immer hervor.<sup>1</sup>

## 2. Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.

2 g Silbersalz, welches durch Aufschlänmen der Säure in Wasser, Neutralisieren mit Ammoniak und Fällung mit Silbernitrat erhalten und gut gewaschen wurde, wurde mit Methylalkohol zu einem dünnen Breie angerührt, mit 5 g Jodmethyl versetzt und 3 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde das Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, vom Jodsilber abfiltriert, letzteres mehrmals mit heißem Methylalkohol nachgewaschen und das Filtrat zur Krystallisation eingengt. Durch einmaliges Umkrystallisieren der erhaltenen Fraktionen aus Methylalkohol wurde Ester vom konstanten scharfen Schmelzpunkte 145 bis 146° erhalten (1·32 g).

0·2000 g über Schwefelsäure im Vakuum getrockneter Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2200 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> N
OCH <sub>3</sub> . . . . .	14·54	14·84

Die Ausbeute bei diesem Versuche war: 1·32 g Ester und 0·37 g Mischfraktionen.

Mit Wasser aufgekocht, bleibt der Ester unverändert, ist auch in demselben nahezu unlöslich. Die Bildungsweise und die Beständigkeit gegen Wasser machen es sehr wahrscheinlich, daß der bei 145 bis 146° schmelzende Ester ein wahrer Carbonsäureester ist. Ein Oxydationsversuch konnte leider wegen Materialmangel nicht ausgeführt werden.

<sup>1</sup> E. Fischer und Giebe, Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 545 (1898).

## 3. Mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

1 g Säure wurde in 10 g Methylalkohol gelöst und in die siedende Lösung bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet, dann unter beständigem Einleiten von Salzsäuregas abkühlen gelassen und die mit Salzsäure in der Kälte gesättigte Lösung abgedampft. Der Rückstand hatte den Schmelzpunkt 143 bis 145° und gab, aus Methylalkohol umkrystallisiert, 0·84 g Ester vom Schmelzpunkte 145 bis 146° und 0·09 g Mischfraktionen.

**Zusammenfassung.**

1. Bei der Nitrierung der Phtalaldehydsäure wurden 5- und 3-Nitro-2-aldehydobenzoessäure (und zwar erstere als Hauptprodukt) erhalten. Die Konstitution dieser Säuren wurde durch Überführung in die zugehörigen Nitrophtalsäuren und Nitrobenzaldehyde ermittelt. Der Verlauf der Nitrierung zeigt die geringe orientierende Kraft der Aldehydgruppe und entspricht nicht den Substitutionsregeln von Nölting und Holleman. Das Silbersalz der 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure gibt beim Erhitzen neben *p*-Nitrobenzaldehyd 4-Nitrophtalsäureanhydrid.

2. Es werden Beobachtungen über die Anhydrisierung der Phtalaldehydsäure durch Schwefelsäure mitgeteilt.

3. Die Schmelzpunkte der neu dargestellten Nitrophtalaldehydsäureabkömmlinge sind:

	Freie Säure	Anhydrid	Wahrer Methylester	$\psi$ -Methylester
5-Nitrosäure	159—161°	224—226	85—86°	101—103°
3-Nitrosäure	156—157°	248—251?	145—146°	106—108°

4. Der wahre Methylester der 5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure gibt bei der Oxydation eine neue 4-Nitrophtalmethylestersäure vom Schmelzpunkte 140 bis 142°. Hieraus ergibt sich die Konstitution der durch Veresterung der 4-Nitrophtalsäure erhaltenen Estersäure vom Schmelzpunkte 129°.