

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XII. Abhandlung:

Über die Veresterung der Phtalonsäure und der Homophtalsäure

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und Arthur Glogau.

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

(Mit 1 Textfigur.)

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

Theoretisches.¹

Die im folgenden mitgeteilten Versuche des Herrn Glogau haben nur bei der Homophtalsäure, aber nicht bei der Phtalonsäure zur Auffindung der beiden denkbaren isomeren Methyl-estersäuren geführt. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit den von mir aufgestellten Regeln für die Veresterung unsymmetrischer Dicarbonsäuren ergibt folgendes.

1. Phtalonsäure.

Die Konstitution der einen erhaltenen Phtalonmethylestersäure ist noch nicht sichergestellt. Vorläufige Versuche machen die Formel $C_6H_4(CO-COOCH_3)(COOH)$ wahrscheinlich; doch kann hierüber derzeit noch nicht berichtet werden.

Man könnte versucht sein, auf diese Formel auch aus den von Menschutkin² untersuchten Unterschieden zwischen primären, sekundären und tertiären Säuren hinsichtlich der

¹ Von Rud. Wegscheider.

² Ann. chim. phys. (5), 23, 40 (1881).

Veresterungsgeschwindigkeit durch Alkohole zu schließen. Doch hat ein derartiger Schluß vorläufig keine Beweiskraft. Denn über die Veresterungsgeschwindigkeit von α -Keton-säuren liegen, wie es scheint, noch keine Versuche vor. Es ist keineswegs ausgeschlossen, daß Säuren mit der Gruppe $-\text{CO}-\text{COOH}$ eine wesentlich andere Veresterungsgeschwindigkeit zeigen als Säuren mit der Gruppe $-\text{CH}_2-\text{COOH}$.¹

Darin, daß bei verschiedenen Veresterungsmethoden und bei der Halbverseifung des Neutralesters immer dieselbe Ester-säure erhalten wurde, gleicht die Phtalonsäure der 4-Nitro-phtalsäure² und der 4-Oxyphtalsäure.³ Es ist also auch hier die Regel durchbrochen, daß die Veresterung der freien Säure mit Alkoholen und die Halbverseifung der Neutralester isomere Estersäuren gibt. Mehr läßt sich vorläufig nicht sagen, da für die Beurteilung der Stärke der Carboxyle und des Einflusses der »sterischen Hinderungen«⁴ keine ausreichenden Grundlagen vorliegen.

2. Homophtalsäure.

Die Versuche haben zur Gewinnung der beiden theo-retisch möglichen Methyl- und Äthylestersäuren geführt. Ausführlicher wurde die Bildung der Methylestersäuren unter-sucht.

Nach Messungen, die Herr Dr. Hans Süß demnächst mit-teilen wird, hat die bei 96 bis 98° schmelzende Methylester-säure eine höhere Affinitätskonstante als die isomere, bei 143 bis 145° schmelzende Methylestersäure. Die erstere ist daher als Homophtal-*b*-Methylestersäure, die letztere als Homophtal-*a*-Methylestersäure zu bezeichnen.⁵

In der *b*-Estersäure ist, wie im folgenden gezeigt wird, das an die Seitenkette gebundene Carboxyl verestert. Es ist

¹ Eine Untersuchung dieses Punktes wird beabsichtigt.

² Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie, 21, 801 (1900).

³ Wegscheider und Piesen, Monatshefte für Chemie, 23, 393 (1902).

⁴ Im weiteren Sinne, vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 395 (1902).

⁵ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 35, 4330 (1902).

also das direkt an den Benzolkern gebundene Carboxyl das elektrolytisch dissoziierbarere (stärkere). Nach bekannten Analogien ist zu erwarten, daß das aromatische (stärkere) Carboxyl zugleich das mit Alkohol und Chlorwasserstoff schwerer veresterbare (den »sterischen Hinderungen« stärker unterliegende) ist.

Demgemäß ist die Bildung der *b*-Estersäure als Hauptprodukt zu erwarten bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die freie Säure, die der *a*-Estersäure bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz und bei der Halbverseifung des Neutralesters. Dem entsprechen auch die Versuchsergebnisse.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf die Homophtalsäure wurde die *b*-Estersäure in sehr guter Ausbeute erhalten. Auch bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Homophtalsäure ohne Zusatz von Mineralsäuren wurde nur *b*-Estersäure isoliert, so daß sie auch in diesem Falle als das Hauptprodukt der Reaktion zu betrachten ist. Das entspricht den bisherigen Versuchsergebnissen, denen zufolge in der Mehrzahl der Fälle die Einwirkung von Methylalkohol auf zweibasische Säuren bei Gegenwart und Abwesenheit von Mineralsäuren qualitativ gleich verläuft.

Die Halbverseifung des Neutralesters lieferte der Erwartung gemäß *a*-Estersäure in guter Ausbeute.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz verlief verschieden, je nachdem Methylalkohol anwesend war oder nicht. Bei Abwesenheit von Methylalkohol wurde die erwartete *a*-Estersäure gewonnen. Bei Gegenwart von Methylalkohol dagegen entstand überwiegend Neutralester und daneben wahrscheinlich beide Estersäuren (die *b*-Estersäure in größerer Menge). Hier spielen vermutlich die von mir bereits bei anderen Gelegenheiten¹ besprochenen störenden Nebenreaktionen mit, die zur Vermehrung der Wasserstoffionen in der Lösung führen. Solche Nebenreaktionen sind es wohl auch, die bei der Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf neutrales Kalisalz das Auftreten kleiner Mengen von *a*-Estersäure bewirken.

¹ Literatur siehe im experimentellen Teile (II. G.).

Man kann sich vorstellen, daß die Säurebildung aus Jodmethyl und Methylalkohol zur vorübergehenden Bildung von saurem Silbersalz Veranlassung gibt, welches dann wie das saure Kalisalz reagiert.

Besonders bemerkenswert ist, daß die Geschwindigkeit dieser Nebenreaktionen von der Natur der organischen Säure abzuhängen scheint. Darauf deutet insbesondere das sehr verschiedene Verhalten des phtalonsauren und des homophtalonsauren Silbers gegen das Gemisch von Jodmethyl und Methylalkohol hin. Ersteres gab hiebei verhältnismäßig wenig Neutral-ester neben viel Estersäure und freier Säure, letzteres ganz überwiegend Neutralester. Diese Erscheinungen sollen noch näher untersucht werden.

Die Einwirkung von Diazomethan auf die freie Säure verlief so, wie es nach den vorläufig angezeigten¹ Versuchen von H. Gehring² zu erwarten war. Es wurde *a*-Estersäure gebildet, also das stärkere Carboxyl verestert.

Veresterung des Homophtalsäureanhydrids. Das Verhalten dieses Anhydrids gegen Methylalkohol bildet eine unzweifelhafte Ausnahme von der Regel, daß das stärkere Carboxyl verestert wird. Nach dieser Regel war überwiegend die Bildung von *a*-Estersäure zu erwarten. In Wirklichkeit ist das Hauptprodukt die *b*-Estersäure. Eine derartige Ausnahme, die allerdings nicht in gleichem Maße sichergestellt war, wurde bereits an der Phenylbernsteinsäure beobachtet.² Bei dieser Gelegenheit habe ich bereits auseinandergesetzt, daß man die Annahme wird aufgeben müssen, daß der Reaktionsverlauf nur von einer Eigenschaft der Substituenten beeinflusst werde. Man kann daran denken, daß neben der Stärke der Carboxyle auch die »sterischen Hinderungen« in Betracht kommen und zwar nicht in der neuerdings von Kahn³ bei vizinal substituierten aromatischen Dicarbonsäuren angenommenen Weise, der zufolge das sterisch behinderte Carboxyl leichter verestert wird, sondern gerade umgekehrt, nämlich derart, daß die

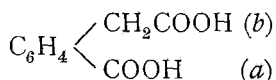
¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 36, 1546 (1903).

² Wegscheider und Hecht, Monatshefte für Chemie, 24, 415—417, 430 (1903).

³ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 35, 3874 (1902).

»sterische Hinderung« die Veresterung des behinderten Carboxyls erschwert. Ist der »behindernde« Substituent zugleich negativierend, so werden bei der Veresterung der Säureanhydride Stärke der Carboxyle und »sterische Hinderung« einander entgegenwirken und der letztere Einfluß kann unter Umständen den ersteren überdecken.

Um das Gesagte auf die Homophtalsäure



anzuwenden, ist zu beachten, daß nach den erwähnten Leitfähigkeitsmessungen das Carboxyl (*a*) das stärkere ist, daß aber die Stärke der beiden Carboxyle wenig verschieden ist. Wenn bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid das stärkere Carboxyl verestert wird, so ist die Veresterung bei (*a*) zu erwarten. Wegen der nicht sehr verschiedenen Stärke der Carboxyle ist aber der Einfluß, welcher die Methylgruppe nach (*a*) treibt, nur schwach. Ferner ist wegen der großen Unterschiede der Veresterungsgeschwindigkeit primärer Fettsäuren und aromatischer Säuren bei der Einwirkung von Alkoholen anzunehmen, daß die sterische Hinderung bei (*a*) viel größer ist als bei (*b*). Nach meiner Annahme wird nun die sterische Hinderung auch bei der Einwirkung der Alkohole auf die Säureanhydride von Einfluß sein und zwar wird sie das Alkyl nach (*b*) treiben. Ihre orientierende Wirkung ist im vorliegenden Falle groß und überdeckt die geringere orientierende Wirkung der Stärke der Carboxyle.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Zahl der Fälle von Veresterung des schwächeren Carboxyls durch Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride sich bei fetten und fettaromatischen Dicarbonsäuren noch erheblich vermehren wird. Ob der Einfluß der Stärke der Carboxyle bei dieser Reaktion im allgemeinen noch als der überwiegende betrachtet werden darf, läßt sich derzeit noch nicht sagen und ist auch nebensächlich. Denn wenn die hier dargelegte Betrachtungsweise sich bewährt, so ist eine erschöpfende Erledigung der Frage nur durch eine quantitative Formulierung der Konstitutionseinflüsse erzielbar, auf die ich derzeit noch nicht eingehen will.

Die Einwirkung von **Natriummethylat** auf Homophtal-säureanhydrid hat nicht zu glatten Ergebnissen geführt. Soweit überhaupt Veresterung eintrat, wurde überwiegend die *b*-Ester-säure gebildet. Aber immerhin haben sich auch Anzeichen für die Bildung der *a*-Estersäure ergeben. Es hat also den An-schein, als wenn auch in diesem Falle der Ersatz des Methyl-alkohols durch Natriummethylat eine Verschiebung des Mengen-verhältnisses der beiden Estersäuren bewirken würde.¹

3. Veresterung gemischter Säureanhydride.

Anhydride von Dicarbonsäuren und gemischte Anhydride einbasischer Säuren sind immerhin so verschieden konstituiert, daß man nicht von vornherein die Giltigkeit der gleichen Gesetze für ihre Veresterung als sicher betrachten kann. Es ist daher von Interesse, die vorliegenden Beobachtungen an gemischten Anhydriden nach dieser Richtung zu prüfen.

Wendet man auch hier die Regel an, daß überwiegend das stärkere Carboxyl verestert wird, so ist zu erwarten, daß Ameisen-Essigsäureanhydrid überwiegend Ameisensäureester, Essig-*i*-Valeriansäureanhydrid überwiegend Essigester gibt. Damit stehen die Beobachtungen von Béhal² und Autenrieth³ im Einklange.⁴ Die Stärke der Carboxyle der Essig-säure und *i*-Valeriansäure ist wenig verschieden. Wenn das gemischte Anhydrid dieser Säuren entsprechend der Angabe von Béhal⁵ überwiegend Essigester gibt, so kann man auch hier einen Einfluß der »sterischen Hinderungen« in dem bei der Homophtalsäure besprochenen Sinne annehmen, der bei

¹ Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 18, 426 (1897).

² Chem. Zentralblatt, 1899, II, 181; Ann. chim. phys. (7), 19, 287; 20, 411 (1900).

³ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 34, 181 (1901).

⁴ Nur mit Phenolen gibt Ameisen-Essigsäureanhydrid nach Béhal über-wiegend Acetat (Ann. chim. phys. [7], 20, 426). Dagegen verhält sich Phenol gegen Essig-*i*-Valeriansäureanhydrid nach Autenrieth den Alkoholen ähn-lich, indem überwiegend Acetat entsteht. Mit der Anführung dieser Beob-achtungen soll aber nicht gesagt sein, daß die bei der Veresterung mit Alko-holen beobachteten Regelmäßigkeiten ohne weiteres auf die Bildung von Phenolestern übertragen werden dürfen.

⁵ Ann. chim. phys. (7), 19, 287. Autenrieth erhielt eine erhebliche Menge *i*-Valeriansäureester; die Ausbeute an Essigester gibt er nicht an.

der *i*-Valeriansäure größer ist als bei der Essigsäure und daher ebenfalls die Bildung von Essigäther begünstigt.

Beim Essig-Benzoesäureanhydrid¹ wird dagegen das schwächere Carboxyl verestert, indem sich Essigester bildet.² Ob hier die Annahme zulässig ist, daß der Einfluß der Stärke der Carboxyle durch die »sterische Hinderung« überdeckt wird, läßt sich ohne quantitative Formulierung dieser Einflüsse nicht sagen. Die sterische Hinderung steht der Veresterung der Benzoesäure in viel höherem Maße im Wege als der der Essigsäure; aber auch die Stärke der Carboxyle ist beträchtlich verschieden.

Das Ergebnis dieser Betrachtung ist: Es liegt bisher keine Beobachtung vor, welche mit Sicherheit dazu nötigen würde, für die Veresterung der Dicarbonsäureanhydride und der gemischten Anhydride verschiedene Gesetze anzunehmen.³

Versuche.

Von Arthur Glogau.

I. Veresterung der Phtalonsäure.

Die für die Veresterungsversuche verwendete Phtalonsäure wurde nach der Vorschrift von C. Graebe und F. Trümpy⁴

¹ Béhal, Ann. chim. phys. (7), 19, 287; vergl. Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 36, 1544, Anm. 6 (1903).

² Beiläufig sei bemerkt, daß die Auffassung von Kahn (Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 35, 3874 [1902]) bei sämtlichen hier besprochenen gemischten Säureanhydriden versagen würde. Denn nach ihr wird das sterisch behinderte Carboxyl verestert. Die sterische Behinderung nimmt aber in der Reihenfolge: Ameisensäure, Essigsäure, *i*-Valeriansäure, Benzoesäure zu, wenn man die Veresterung der freien Säuren als durch sie bestimmt ansieht, oder auch, wenn man sie nach dem Gewicht der mit dem Carboxyl verbundenen Gruppen bemißt. Das Verhalten der Phenylbernsteinsäure und der Homophtalsäure steht mit der Auffassung Kahn's ebenso in Widerspruch wie mit dem Satze, daß das stärkere Carboxyl verestert wird. Es muß aber hervorgehoben werden, daß Kahn seine Betrachtungen ausdrücklich auf vizinal substituierte aromatische Dicarbonsäuren beschränkt hat. Auf diesem engeren Gebiete hat seine Betrachtungsweise ihre Überlegenheit über die meine erst zu erweisen. Auf anderen Gebieten ist sie vorläufig weniger brauchbar als die meine.

³ Anm. bei der Korrektur: Auch die seither von Kahn (Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 36, 2535 [1903]) veröffentlichten Beobachtungen fügen sich, soweit dies bisher beurteilt werden kann, den von mir entwickelten Gesichtspunkten.

⁴ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 31, 369 (1898).

aus Naphthalin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellt. Für die Erzielung einer guten Ausbeute ist fortwährende Durchmischung wesentlich. Ich habe die angegebene Ausbeute nur bei Oxydation unter konstanter Rührung erzielt. Ohne Rührung erhielt ich weniger Phtalonsäure und viel mehr Phtalsäure. Graebe und Trümpy scheinen die Durchmischung durch besonders lebhaftes Sieden erzielt zu haben.

A. Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf Phtalonsäure.

1. 10 g trockene Phtalonsäure vom Schmelzpunkte 144.5° wurden in 80 cm^3 wasserfreien Methylalkohols gelöst und Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur bis zur Sättigung eingeleitet (3 Stunden), das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen und unter Kühlung in Wasser gegossen. Die Flüssigkeit wurde samt dem ausgeschiedenen Öl mit Äther ausgeschüttelt. Der ölige Ätherrückstand erstarrte bei längerem Verweilen im Vakuum nicht. Er wurde mit etwas Wasser überschichtet und tropfenweise verdünnte Ammoniaklösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt, um die unveränderte Säure und etwa entstandene Estersäure zu entfernen. Hierauf wurde der Neutralester mit Äther ausgeschüttelt. Er erstarrte nach dem Abdestillieren des Äthers und mehrtägigem Stehen im Vakuum nicht. Er wurde hierauf in wenig Methylalkohol gelöst und Wasser bis zur dauernden Trübung zugesetzt, worauf nach mehrstündigem Stehen sich teils Krystalle, teils Öltropfen abschieden. Die Krystalle wurden isoliert und zeigten den Schmelzpunkt 64 bis 67° . Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol zeigten sie den konstanten Schmelzpunkt 66 bis 68° . Hinsichtlich ihrer Krystallform verdanke ich Herrn Hofrat V. v. Lang folgende Mitteilung:

»Krystallsystem rhombisch.

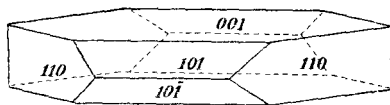
$$a : b : c = 0.9137 : 1 : 1.0106.$$

	Gerechnet	Beobachtet
$101.001 = 48^{\circ} 7'$		—
$101.10\bar{1}$	83 46	*83° 46'
$110.\bar{1}10$	95 10	*95 10
110.101	56 40	56 52

Die Krystalle sind plattenförmig durch das Vorherrschen der Fläche 001.

Parallel dieser Fläche ist auch die Ebene der optischen Achsen. Erste Mittellinie ist die Achse a mit negativem

Charakter, die eigentlichen Achsenpunkte liegen aber schon außerhalb des Gesichtsfeldes. Die zweite (positive) Mittellinie ist also parallel der Achse b .*



Die vakuumtrockene Substanz ergab folgendes Analysenergebnis:

0·1315 g Substanz gaben 0·2834 g AgJ (Zeisel'sche Methoxylbestimmung).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_5$
OCH_3	28·5	27·9

Es lag also neutraler Phtalonsäuremethylester vor. Derselbe ist bereits von Zincke und Breuer¹ aus dem Silber-salze mit Jodmethyl dargestellt und als farbloses Öl beschrieben worden. Eine Analyse ist nicht angegeben.

Die von den Krystallen abgesaugte, Öl enthaltende Lösung wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand unter vermindertem Drucke destilliert; er ging bei einem Drucke von 17 mm Hg bei 194 bis 196° vollständig über. Das Destillat erstarrte nach langem Stehen und zeigte dann den Schmelzpunkt 37 bis 39°. Der Körper wurde in Methylalkohol gelöst, erstarrte aber nach dem Verdunsten des Methylalkohols erst durch Eiskühlung und schmolz dann bei 35 bis 41°. Zur weiteren Reinigung wurde versucht, den Körper aus Petroläther umzukrystallisieren. Nach einstündigem Kochen blieb ein Teil ungelöst und ölig, während sich aus der abgegossenen Lösung beim Erkalten Krystalle vom Schmelzpunkte 63 bis 67° ausschieden. Die weitere Krystallisation schmolz bei 36 bis 42°, der Rückstand nach dem vollständigen Verdunsten des Petroläthers war ölig.

¹ Liebig's Annalen, 226, 56 (1884).

Die vereinigten Öle wurden wiederholt mit Petroläther ausgekocht und lieferten beim Verdunsten immer Fraktionen, die alle zwischen 36 und 44° schmolzen und beim weiteren Umkrystallisieren aus Petroläther sowie aus Benzol ihren Schmelzpunkt nicht wesentlich änderten.

Die um 40° schmelzenden Fraktionen sind wahrscheinlich auch Neutralester, dem eine sehr schwer abtrennbare Verunreinigung anhaftet. Nach der Zusammensetzung waren sie von der Krystallisation vom Schmelzpunkte 66 bis 68° nicht wesentlich verschieden.

0·2054 g Substanz gaben 0·4480 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_5$
OCH_3	28·8	27·9

Insofern der Differenz zwischen der gefundenen und der berechneten Zahl überhaupt Bedeutung beigelegt werden kann, deutet diese Methoxylbestimmung darauf hin, daß die Verunreinigung ein methoxylreicherer Körper ist. Man könnte an Phtalsäuredimethylester (32·0% Methoxyl) denken. Phtalaldehydsäuremethylester würde die Methoxylzahl erniedrigen.

Versuche, die Verunreinigung nachzuweisen, blieben ergebnislos, vielleicht weil die angewendete Substanzmenge zu gering war. Sowohl die Öle, aus denen durch Auskochen mit Petroläther die Fraktionen vom Schmelzpunkte 36 bis 44° gewonnen worden waren, als auch eine bei 36 bis 42° schmelzende Probe gaben beim Verseifen Phtalonsäure. Die zuerst ölig erhaltene Säure wurde beim Reiben bald fest und gab nach dem Auskochen mit Benzol den Schmelzpunkt der Phtalonsäure.

Für die Annahme, daß der niedrig schmelzende Ester zu dem hoch schmelzenden im Verhältnisse der Polymorphie stehe, ergaben sich keine Anhaltspunkte.

0·1 g des Esters vom Schmelzpunkte 36 bis 42° wurden mit 0·02 g des bei 66 bis 68° schmelzenden Esters innig verrieben und zeigten dann den Schmelzpunkt 34 bis 52°, der

sich, in Abschnitten von mehreren Wochen wiederholt, nicht änderte. Es trat also keine Umlagerung der niedrig schmelzenden Form in die hoch schmelzende ein.

Ebensowenig gelang es, den Ester vom Schmelzpunkte 66 bis 68° in den Ester vom Schmelzpunkte 36 bis 42° umzuwandeln. Es wurde zunächst 1 g des ersteren in einer engen Eprouvette vollständig geschmolzen und dann einmal durch Eiskühlung schnell, ein zweitesmal durch Stehen bei Zimmertemperatur langsam zum Erstarren gebracht. Beidemale blieb der Schmelzpunkt ungeändert. Auch durch längeres Erhitzen auf 100° wurde eine Umwandlung des höher schmelzenden Esters in die niedrig schmelzende Form nicht erzielt.

Somit ist die Annahme einer Verunreinigung in den niedrig schmelzenden Esterfraktionen die wahrscheinlichere. Hiefür spricht auch der Umstand, daß bei Anwendung geringerer Chlorwasserstoffkonzentrationen¹ oder bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Neutralester ohne Schwierigkeit mit dem Schmelzpunkte 66 bis 68° erhalten werden konnte. Daß die Verunreinigung Phtalsäureester war, wird nicht bloß durch das Ergebnis der Methoxylbestimmung wahrscheinlich gemacht, sondern insbesondere auch durch den im folgenden geführten Nachweis, daß die Einwirkung methylalkoholischer Schwefelsäure auf Phtalonsäure ebenfalls zur Bildung von Phtalsäure Veranlassung gibt.

Die ammoniakalische Lösung, welche aus dem ursprünglichen Reaktionsprodukte erhalten worden war, wurde mit Salzsäure angesäuert, samt der öligen Ausscheidung mit Äther ausgeschüttelt, dieser abdestilliert. Der ölige Ätherrückstand gab weder aus Benzol, noch auch durch Fällung mit Petroläther aus ätherischer Lösung eine Krystallisation. Nun wurde das Öl in Wasser suspendiert und mit Bleiessig versetzt. Es bildete sich ein Bleisalz, welches nach dem Abfiltrieren und Zerlegen mit Schwefelwasserstoff zunächst wieder ein Öl gab. Dieses Öl lieferte aber nunmehr nach dem Auflösen in Benzol

¹ Siehe Versuch 2, c.

eine Krystallisation, welche aus unveränderter Säure vom Schmelzpunkte 142 bis 144° bestand. Das Filtrat hievon wurde abgedunstet, der Rückstand in Äther gelöst und mit Petroläther die Estersäure gefällt, die den Schmelzpunkt 74 bis 78°, nach zweimaligem Ausfällen aus Äther mit Petroläther den konstanten Schmelzpunkt 79 bis 81° zeigte. Wie die Analysen und eine Krystallwasserbestimmung ergaben, krystallisiert sie mit einem Molekül Krystallwasser.

I. 0·2012 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·2044 *g* AgJ.

II. 0·1806 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·1876 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_8O_5 + H_2O$
OCH ₃	13·4	13·7	13·7

2·5421 *g* lufttrockene Substanz wurden im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Konstanz des Gewichtes getrocknet und ergaben eine Abnahme von 0·2024 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	7·96	7·97

Die entwässerte Estersäure schmolz unscharf bei 74 bis 85°, was auf teilweise Zersetzung hindeutet.

0·2166 *g* Substanz gaben 0·2543 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{10}H_8O_5$
OCH ₃	15·5	14·9

In dem Filtrate vom Bleisalze wurde der überschüssige Bleiessig durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Bleisulfid ausgeäthert. Der Ätherrückstand erwies sich als unveränderte Phtalonsäure.

Die Ausbeute betrug:

Neutralester vom Schmelzpunkte 66 bis 68°	0·6 g
Neutralester vom Schmelzpunkte 36 bis 42°	6·1
Estersäure	0·6
Unveränderte Säure	0·8

2. Um günstigere Bedingungen für die Entstehung der Estersäure zu ermitteln, wurde die Veresterung noch mit geringeren Chlorwasserstoffkonzentrationen durchgeführt.

a) 5 g Säure wurden in 50 cm^3 absoluten Methylalkohols gelöst und nach Zusatz von 5 cm^3 mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohols über Nacht stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, samt dem ausgeschiedenen Öl ausgeäthert und der ölige Ätherrückstand mit sehr verdünntem wässrigem Ammoniak behandelt. Der ungelöste ölige Neutralester wurde nach längerem Stehen im Vakuum fest und zeigte den Schmelzpunkt 35 bis 43°.

Aus der ammoniakalischen Lösung konnte nur Phtalonsäure isoliert werden.

Ausbeute:

Neutralester vom Schmelzpunkte 35 bis 43°	3·5 g
Unveränderte Säure	0·3

b) 5 g Säure wurden in 50 cm^3 absoluten Methylalkohols gelöst und nach Zusatz von 1 cm^3 mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohols 4 Stunden stehen gelassen und hierauf das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Äther ausgezogen und der ölige Ätherrückstand mit Benzol am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten schied sich nicht in Reaktion gegangene Säure aus. Das Benzol wurde vollkommen verdunstet, der ölige Rückstand in Äther gelöst und mit Petroläther die Estersäure daraus gefällt.

Ausbeute:

Estersäure	1·5 g
Säure	2

c) 5 g Säure wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst, nach Zufügen von 2 cm^3 mit Chlorwasserstoff gesättigten Methyl-

alkohols $6\frac{1}{2}$ Stunden stehen gelassen und hierauf das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, wobei sich ein Krystallbrei abschied. Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherrückstand mit den Krystallen vereinigt, in Wasser suspendiert und mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der ungelöste Neutralester wurde in Äther aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung schieden sich beim Stehen Krystalle aus, die bei 63 bis 67° schmolzen. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolzen sie konstant bei 66 bis 68° .

Die ammoniakalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Auskochen des Ätherrückstandes mit Benzol blieb freie Säure ungelöst; die Estersäure wurde nach dem Verdunsten des Benzols durch Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther gereinigt.

Ausbeute:

Neutralester vom Schmelzpunkte 66 bis 68° . . .	$0\cdot75$ g
Estersäure	2
Säure	$0\cdot5$

B. Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure auf Phtalonsäure.

5 g Säure wurden in das erkaltete Gemisch von 70 cm^3 Methylalkohol und 70 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang in der Kälte der Einwirkung überlassen, dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand wurde in Wasser suspendiert und wässriges Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Durch Ausschütteln mit Äther wurde ein Öl gewonnen, welches auch nach langem Stehen im Vakuum keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Die ammoniakalische Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert; der Ätherrückstand wurde mit Benzol gekocht, woraus sich beim Erkalten ein Körper ausschied, der den Schmelzpunkt 172 bis 182° zeigte, was auf eine teilweise Überführung

der Phtalonsäure in Phtalsäure hindeutete. Es wurden nunmehr sämtliche Reaktionsprodukte, der in Ammoniak unlösliche Teil, der Körper vom Schmelzpunkte 172 bis 182° und der nach vollständigem Verdunsten des Benzols verbleibende ölige Rückstand vereinigt und mehrere Stunden am Rückflußkühler mit methylalkoholischem Kali gekocht, der Alkohol dann verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und angesäuert. Die saure Lösung wurde mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand schmolz bei 129 bis 130° und gab beim Umkrystallisieren aus Benzol höhere Schmelzpunkte (z. B. 150 bis 163°). Mit Phtalonsäure verrieben schmolz der Körper bei 110 bis 125°. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigte er den Schmelzpunkt 150 bis 155°.

Um in dem entstandenen Säuregemische die Bestandteile zu trennen, wurde dasselbe nach der Vorschrift von Zincke und Breuer¹ in Barytwasser eingetragen. Die aus dem ausgeschiedenen Baryumsalze in Freiheit gesetzte Säure zeigte den Schmelzpunkt 178 bis 180° und wurde durch Überführen in das Anhydrid (Schmelzpunkt 128°) als Phtalsäure charakterisiert.

Das nach Verdunsten der wässerigen Lösung verbleibende phtalonsaure Baryum lieferte beim Ansäuern nur geringe Mengen von Phtalonsäure, wodurch die Annahme des Überganges in Phtalsäure bestätigt war.

Ausbeute:

2·3 g Phtalsäure,

0·3 g Phtalonsäure.

Somit hat das Gemisch gleicher Volumina Schwefelsäure und Methylalkohol in der Hauptsache die Phtalonsäure in Phtalsäure und ihre Ester übergeführt. Daß Phtalonsäure durch konzentrierte Schwefelsäure bei 130 bis 150° in Phtalsäure übergeführt wird, ist bereits von Henriques² gezeigt worden. Der vorliegende Versuch zeigt, daß die gleiche Umwandlung auch noch bei Zimmertemperatur und bei Verdünnung mit Methylalkohol eintritt. Mit Rücksicht auf die Wahrnehmungen,

¹ Liebig's Ann., 226, 53 (1884).

² Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 21, 1610 (1888).

die bei der Veresterung der Phtalonsäure mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol gemacht wurden, darf vermutet werden, daß es sich um eine allgemeine Wirkung der starken Säuren handelt.

Die Überführung der Phtalonsäure in Phtalsäure ist nicht etwa erst bei der Verseifung der Reaktionsprodukte eingetreten. Denn ein besonderer Versuch lehrte, daß Phtalonsäure bei vierstündigem Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge, die 0·038 g KHO im Kubikzentimeter enthielt, unverändert blieb.

Ferner deuten die Versuche darauf hin, daß die Zersetzlichkeit durch starke Säuren eine Eigenschaft der freien Phtalonsäure, aber nicht ihrer Ester ist. Denn bei der im folgenden mitgeteilten Verseifung des Phtalonsäuredimethyl-esters mit Chlorwasserstoff wurde das Auftreten von Phtalsäure nicht beobachtet.

C. Einwirkung von Methylalkohol auf Phtalonsäure.

a) 5 g Phtalonsäure wurden mit 50 cm^3 Methylalkohol $3\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann der Alkohol abdestilliert und der ölige Rückstand unter Zufügen einiger Tropfen Wassers ins Vakuum gestellt, wo er bald erstarrte. Er wurde mit Benzol gekocht, woraus sich beim Erkalten etwas unveränderte Säure ausschied. Der ölige, nach Verdunsten des Benzols verbleibende Rückstand wurde im Vakuum fest. Zweimal aus ätherischer Lösung mit Petroläther ausgefällt, zeigte er den konstanten Schmelzpunkt 79 bis 81°.

Ausbeute:

Estersäure 3·1 g,

Säure 0·5 g.

b) 5 g Phtalonsäure wurden mit 20 cm^3 Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre 8 Stunden auf 100° erhitzt und dann das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in Wasser gegossen, woraus sich feine Krystalle neben geringen Mengen eines gelben Öles ausschieden. Die Krystalle schmolzen bei 60 bis 75°, nach dem Umfällen aus Äther mit Petroläther konstant bei 79 bis 81°. Dieser Schmelzpunkt wurde durch Verreiben mit Estersäure anderer Herkunft nicht geändert. Auch das

ausgeschiedene Öl erstarrte bald und schmolz bei 50 bis 55°, nach dem Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol konstant bei 66 bis 68°.

Die wässrige Lösung gab beim Ausziehen mit Äther noch etwas unveränderte Säure an diesen ab.

Ausbeute:

Neutralester	0·5 g,
Estersäure	1·5
Säure	0·5

D. Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz der Phtalonsäure.

Aus einer konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes der Phtalonsäure wurde mit konzentrierter Silbernitratlösung das schon von Zincke und Breuer¹ dargestellte neutrale Silbersalz als voluminöser Niederschlag gefällt, abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·3078 g des Silbersalzes gaben 0·1678 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₄ O ₅ Ag ₂
Ag	54·5	52·90

8 g des bei 100° getrockneten Silbersalzes wurden mit 20 cm³ absolutem Methylalkohol zu einem Brei angerührt, dann 11 g Jodmethyl zugefügt, wobei sich die Masse stark erwärmte, 4½ Stunden stehen gelassen, dann ½ Stunde am Wasserbade erwärmt, nach Zufügen einiger Kubikzentimeter Methylalkohol noch einmal erwärmt, warm filtriert und das Filtrat bis zur Trockene verdampft. Der Abdampfrückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und ausgeäthert. Der anfangs ölige Ätherrückstand wurde bald fest und zeigte nach mehrmaligem

¹ Liebig's Ann., 226, 55 (1834).

Umkrystallisieren aus Benzol den konstanten Schmelzpunkt 66 bis 68°.

Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der ölige Ätherrückstand wurde mit wenig Benzol erhitzt. Der in Benzol unlösliche Teil schmolz bei 140 bis 143°. Der nach dem Verdunsten des Benzols verbleibende Rückstand schmolz bei 74 bis 78°. In Äther gelöst und mit Petroläther daraus ausgefällt, schmolz er konstant bei 79 bis 81°. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht beim Verreiben mit der auf andere Weise erhaltenen Estersäure.

Die Ausbeute betrug:

Neutralester	0·6 g,
Estersäure	1·2
Säure	1·6

Die Bildung der Estersäure ist vermutlich auf die Entstehung von Jodwasserstoff aus Methylalkohol und Jodmethyl zurückzuführen. Hiedurch wurde das Silbersalz zum Teile in freie Säure übergeführt. Es wurde daher der Versuch unter Weglassung des Methylalkohols wiederholt.

15 g des getrockneten Silbersalzes wurden unter Kühlung in einen geringen Überschuß von Methyljodid (22 g) eingetragen und dann die Masse 24 Stunden stehen gelassen. Das überschüssige Methyljodid wurde verdunstet und der trockene Rückstand $\frac{3}{4}$ Stunden mit Benzol am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde das Benzol bis zur beginnenden Krystallisation abdestilliert. Beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen eines wohlkrystallisierten Körpers aus, der bei 61 bis 67° schmolz und nach dem Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol den konstanten Schmelzpunkt 66 bis 68° zeigte. Die Analyse der reinen Substanz stimmte auf den Neutralester der Phtalonsäure.

0·2011 g Substanz gaben 0·4262 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_5$
OCH ₃	28·01	27·93

Ausbeute:

Neutralester 6 g.

E. Einwirkung von Methyljodid auf das saure Kaliumsalz der Phtalonsäure.

a) Darstellung und Analyse des sauren Kalisalzes.

5 g Phtalonsäure wurden in Wasser gelöst, Kalilauge bis zum Eintritte der alkalischen Reaktion zugefügt und sodann wieder 5 g Säure zugesetzt, sehr stark eingedampft, die Mutterlauge vom Kalisalze abgesaugt und dieses sodann erst im Vakuum, hierauf im Trockenschranke bei 100°, schließlich bei 130° getrocknet. Beim Erhitzen bis auf 160° begann sich das Salz zu zersetzen und die Bildung eines Sublimates (wahrscheinlich Phtalsäureanhydrid) war deutlich wahrnehmbar.

Das Kaliumsalz krystallisiert in kleinen weißen Krystallen ohne Krystallwasser. Die Kaliumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·6104 g Kalisalz gab nach dem Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure
0·2324 g K_2SO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5O_5K$
K	17·10	16·86

b) Einwirkung von Methyljodid auf das Kalisalz bei Gegenwart von Methylalkohol.

8 g des Kalisalzes wurden in Methylalkohol suspendiert und mit überschüssigem Methyljodid zirka 40 Stunden¹ am Rückflußkühler gekocht, dann der Alkohol und das unverbrauchte Methyljodid abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Der ölige Ätherrückstand wurde mit Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der

¹ Bei 20stündigem Kochen war noch keine nachweisbare Veresterung eingetreten.

in Benzol unlösliche Teil schied sich krystallinisch ab und erwies sich als freie Säure (Schmelzpunkt 142°).

Die Benzollösung wurde abgedampft, der ölige Rückstand in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Da die Fällung auch jetzt ölig war, so wurde sie mit etwas Wasser überschichtet, wobei sich Krystalle abschieden, die bei 59 bis 75° schmolzen und nach mehrmaligem Umfällen aus Äther mit Petroläther den konstanten Schmelzpunkt 79 bis 81° zeigten.

Die wässerige Lösung wurde ausgeäthert; der Äther gab noch etwas Säure als Rückstand.

Ausbeute:

Estersäure..... 0.2 g,
Säure..... 4.5 g.

c) Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz der Phtalonsäure bei 100° .

Behufs Erzielung einer besseren Ausbeute an Estersäure wurde die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz auch bei höherer Temperatur untersucht. Dabei wurde der Methylalkohol weggelassen, um Nebenreaktionen zu vermeiden.

7 g des bei 100° getrockneten sauren Kalisalzes wurden mit 20 g Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Methylalkohol ausgespült, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser suspendiert und mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der stark öldurchtränkte Ätherrückstand wurde mit Benzol erhitzt, woraus sich beim Verdunsten der bei 66 bis 68° schmelzende Neutralester abschied.

Die schwach alkalische Lauge wurde angesäuert und ausgeäthert, der ölige Ätherrückstand mit Benzol erhitzt. Der darin unlösliche Teil zeigte den Schmelzpunkt 140 bis 143° .

Der nach dem Verdunsten des Benzols verbleibende Rückstand schmolz bei 76 bis 78° . Nach dem Auflösen in Äther und Fällen mit Petroläther zeigte die Substanz den konstanten Schmelzpunkt 79 bis 81° , der sich auch nach dem Verreiben mit der aus Phtalonsäure und Methylalkohol erhaltenen Estersäure nicht änderte.

Ausbeute:

Neutralester	1·5 g,
Estersäure	2·8
Säure	0·8

F. Einwirkung von Diazomethan auf Phtalonsäure.

5 g Phtalonsäure wurden in absolutem Äther gelöst und eine ätherische, gemäß der Titration mit Jod 0·5 g enthaltende Lösung von Diazomethan allmählich zugefügt, das Reaktionsgemisch mehrere Stunden stehen gelassen und dann der Äther abdestilliert. Der ölige Ätherrückstand wurde in Wasser suspendiert, Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt und der ungelöste Neutralester mit Äther extrahiert. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der ölige Ätherrückstand wurde mit Benzol am Rückflußkühler erhitzt, von der ungelösten Säure abfiltriert und dann das Benzol abgedunstet, wobei Estersäure auskrystallisierte, die den Schmelzpunkt 72 bis 74° zeigte. Nach zweimaligem Ausfällen aus ätherischer Lösung mit Petroläther schmolz sie konstant bei 79 bis 81° und erwies sich durch einen Verreibungsschmelzpunkt mit der aus Phtalonsäure und Methylalkohol erhaltenen Estersäure identisch.

Ausbeute:

Neutralester (Schmelzpunkt 66 bis 68°)	0·5 g,
Estersäure	1·1
Säure	3

G. Halbverseifung des Neutralesters der Phtalonsäure.

a) Mit alkoholischem Kali.

8 g des bei 66 bis 68° schmelzenden Neutralesters der Phtalonsäure wurden in Methylalkohol gelöst und mit methylalkoholischem Kali (1 Mol.) versetzt, wobei sofort eine Ausscheidung eintrat, die sich beim Erwärmen ($\frac{1}{2}$ Stunde) wieder löste. Beim Erkalten schied sich ein weißer, krystallinischer Körper aus, von dem abfiltriert wurde. Er wurde mit dem nach

Verdampfen des alkoholischen Filtrates verbleibenden Rückstande vereinigt, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf sich ein weißer krystallinischer Körper ausschied, der bei 79 bis 81° schmolz und mit der aus Phtalonsäure und Methylalkohol erhaltenen Estersäure verrieben, seinen Schmelzpunkt nicht änderte, also mit ihr identisch war.

Die wässrige Lösung wurde ausgeäthert. Der Äther ergab etwas Säure als Rückstand.

Ausbeute:

Estersäure 5·5 g,
Säure 0·7 g.

b) Mit Salzsäure.

In die siedende Lösung von 2 g bei 66 bis 68° schmelzenden Neutralestern in 20 *cm*³ Methylalkohol wurde 3 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet, dann der Alkohol abgedampft, der ölige Rückstand mit Wasser überschichtet und Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Der ungelöste Teil wurde mit Äther ausgezogen und erwies sich als Neutralester.

Die ammoniakalische Lösung wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; der ölige Ätherrückstand wurde mit Wasser überschichtet, wobei sich Krystalle ausschieden, die bei 73 bis 81° schmolzen. Diese wurden mit Benzol ausgekocht, aus welchem die Estersäure vom Schmelzpunkte 79 bis 81° auskrystallisierte.

Die wässrige Lösung gab beim Verdampfen etwas Säure als Rückstand.

Ausbeute:

Neutralester 0·5 g,
Estersäure 0·7
Säure 0·6

II. Veresterung der Homophtalsäure.

A. Darstellung der Homophtalsäure.

Nach Heusler und Schieffer¹ sind indenhaltige Steinkohlenteerfraktionen ein gutes Ausgangsmaterial zur Darstellung

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 32, 29 (1899).

von Homophtalsäure. Ich versuchte daher, die Säure aus einer Indenfraktion vom Siedepunkte 177 bis 184° zu gewinnen, aber ohne Erfolg.¹ Außer in Benzol und Chloroform löslichen Nebenprodukten erhielt ich trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nur Phtalsäure.

Beispielsweise wurden 60 cm^3 des Teers mit 60 cm^3 Wasser versetzt und zu der daraus hergestellten Emulsion eine sechsprozentige Permanganatlösung in kleinen, rasch verschwindenden Partien zugefügt, wobei ungefähr 200 g Permanganat verbraucht wurden. Es konnten noch 11 g bei 179 bis 192° siedende, nicht oxydierte Kohlenwasserstoffe durch Wasserdampf abgetrieben werden.

Nach Entfernung der Oxydationsnebenprodukte durch Chloroform in neutraler und durch Benzol in saurer Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand schmolz bei raschem Erhitzen bei 187 bis 192°, bei langsamem Erhitzen bei 172·5 bis 175° unter starker Zersetzung. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser war der Schmelzpunkt 175° konstant.

0·1984 g Substanz gaben 0·4229 g CO_2 und 0·0617 g H_2O .

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für	
	$C_8H_6O_4$ (Phtalsäure)	$C_9H_8O_4$ (Homophtalsäure)
C ... 58·11	57·81	59·97
H ... 3·48	3·64	4·48

Größere Verdünnung und Verminderung des Permanganatzusatzes gaben im wesentlichen dasselbe Ergebnis.

¹ Ich verdanke die Indenfraktion der Freigiebigkeit der »Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie« in Berlin und der gütigen Vermittlung des Herrn Prof. G. Krämer. Letzterem verdanke ich ferner die Mitteilung, daß es auch im dortigen Laboratorium nicht gelang, aus Indenfraktionen Homophtalsäure zu gewinnen. Somit harren die Angaben von Heusler und Schieffer noch der Aufklärung. Wegen der Verunreinigungen des technischen Indens vergl. Weger und Billmann, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 36, 640 (1903). Wegscheider.

60 g Teerfraktion wurden mit 1 l Wasser emulgiert und mit einer Lösung von 130 g Kaliumpermanganat in 2 l Wasser in kleinen Portionen versetzt. Auch hierbei entstand Phtalsäure, wie durch eine Titration und durch die Darstellung des Anhydrids nachgewiesen wurde.

0·1682 g Säure brauchten $19\cdot7\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ norm. KOH.

$$\begin{array}{c} \text{Berechnet für} \\ \hline \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4 \quad \text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 \\ 20\cdot2 \quad 18\cdot7\text{ cm}^3 \end{array}$$

Das Anhydrid wurde durch Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid dargestellt und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 128 bis 129° des Phtalsäureanhydrids.

Die für die folgenden Versuche verwendete Homophtalsäure wurde nach der Vorschrift von C. Graebe und F. Trümpy¹ durch Reduktion von Phtalonsäure mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1·7) erhalten. Die Ausbeute entsprach der in der erwähnten Vorschrift angegebenen.

Gleiche Teile der aus Phtalonsäure erhaltenen Homophtalsäure (Schmelzpunkt 175°) und der aus dem Indenteer erhaltenen Substanz vom Schmelzpunkte 175° zusammen verrieben, schmolzen bei 160 bis 161°, ein weiterer Beweis gegen die Identität der beiden Körper.

B. Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf Homophtalsäure.

5 g Homophtalsäure wurden in 50 cm³ Methylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ($3\frac{1}{2}$ Stunden) eingeleitet, das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen, dann in Wasser gegossen und samt der öligen Ausscheidung mit Äther ausgeschüttelt. Dem Ätherrückstande wurden durch Behandeln mit sehr verdünntem Ammoniak Estersäure und unveränderte Säure entzogen (zusammen 0·1 g).

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 31, 375 (1898).

Der neutrale Methylester wurde ebenso wie der von Gabriel¹ dargestellte Äthylester zuerst als Öl erhalten. Er zeigte bei einem Drucke von 23 *mm* Hg den Siedepunkt 173 bis 176°, beim Drucke von 15 *mm* den Siedepunkt 169 bis 174°, besitzt einen angenehm aromatischen Geruch und ist in Methylalkohol, Äther, Benzol leicht löslich. Bei längerem Stehen erstarrte er und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 39 bis 42°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·2218 g Substanz gaben 0·4896 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$
OCH_3	29·17	29·82

Die Ausbeute betrug:

Neutralester 3·4 g,
Gemisch von Säure und Estersäure . . . 0·1 g.

Zur Darstellung einer Estersäure eignet sich folgendes Verfahren:

5 g Homophtalsäure wurden in 50 *cm*³ absoluten Methylalkohols gelöst und nach Zufügen von 5 *cm*³ mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohols 3 Stunden stehen gelassen, hierauf in Wasser gegossen, woraus sich nach anhaltendem Reiben mit einem Glasstabe weiße Krystalle ausschieden, die bei 63 bis 77° schmolzen. Sie wurden in Äther gelöst und daraus mit Petroläther wieder gefällt. Nach dreimaliger Wiederholung der Operation zeigten sie den konstanten Schmelzpunkt 96 bis 98°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·2252 g Substanz gaben 0·2662 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
OCH_3	15·62	15·99

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 20, 2499 (1887).

Die Estersäure vom Schmelzpunkte 96 bis 98° (Homophtal-*b*-Methylestersäure) krystallisiert aus Äther beim Verdunsten der Lösung in feinen, durchsichtigen Tafeln, aus ätherischer Lösung mit Petroläther gefällt in weißen kompakten Aggregaten. Sie ist leicht löslich in Äther, Methylalkohol, Benzol, schwer löslich in warmem Petroläther und in siedendem Wasser, durch welches sie teilweise Verseifung erfährt.

Ausbeute:

b-Estersäure 4·2 g.

C. Einwirkung von Methylalkohol auf Homophtalsäure.

4 g Homophtalsäure wurden mit 50 *cm*³ absoluten Methylalkohols 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieb ein öliges Rückstand. Dieser fiel aus ätherischer Lösung durch Zusatz von Petroläther wieder ölig aus, wurde aber nach anhaltendem Reiben fest. Er fing bei 106° an, weich zu werden und war erst bei 165° vollständig geschmolzen, was auf ein Gemisch von Estersäure und unveränderter Säure hindeutete. Der Körper wurde daher mit Benzol ausgekocht. Der ungelöste Teil schmolz bei 172 bis 174°, war also unveränderte Säure.

Der in Benzol gelöste Teil ließ bei abermaligem Umkrystallisieren aus Benzol noch eine geringe Menge Säure ungelöst, während aus dem Benzol nach teilweisem Verdunsten ein Körper vom Schmelzpunkte 90 bis 95° auskrystallisierte. Nach zweimaligem Ausfällen aus Äther mit Petroläther zeigte er den konstanten Schmelzpunkt der *b*-Estersäure (96 bis 98°).

Ausbeute an *b*-Estersäure: 1·5 g. Daneben wurde unveränderte Säure zurückgewonnen.

D. Einwirkung von Methylalkohol auf Homophtalsäureanhydrid.

4 g nach W. Wislicenus¹ dargestelltes Homophtalsäureanhydrid wurden mit 50 *cm*³ absolutem Methylalkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann das Reaktionsgemisch in

¹ Liebig's Ann., 233, 108 (1886).

Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Krystalle in Äther gelöst und daraus mit Petroläther gefällt, worauf sie den Schmelzpunkt 96 bis 98° zeigten.

Die Mutterlauge wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherrückstand erwies sich ebenfalls als *b*-Estersäure vom Schmelzpunkte 96 bis 98°.

Ausbeute:

b-Estersäure 2·4 g.

E. Einwirkung von Natriummethylat auf Homophtalsäureanhydrid.

1. In Benzollösung. 4·9 g Anhydrid wurden in Benzol gelöst und mit bei 180° getrocknetem Natriummethylat im Wasserstoffstrome zirka 35 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann das Reaktionsprodukt mit Wasser und Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und im Scheidetrichter die benzolische von der wässrigen Lösung abgehoben. Erstere gab beim Verdunsten keinen Rückstand.

Die wässrige Lösung wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde bei ungefähr 100° weich und war bei 174° vollständig geschmolzen. Beim Erhitzen mit Benzol lieferte er reichliche Mengen von darin unlöslicher Homophtalsäure.

Aus dem Benzol krystallisierten sehr geringe Mengen eines Körpers (vermutlich eines Kondensationsproduktes), der sich bei 250° schwärzte, ohne zu schmelzen. Die Lösung gab dann noch Fraktionen von niedrigem Schmelzpunkte, deren Aufarbeitung der geringen Menge wegen nicht möglich war.

Ausbeute:

Säure 4 g,
übrige Fraktionen . . . 0·1 g.

Unter diesen Versuchsbedingungen war also keine erhebliche Einwirkung eingetreten.

2. In methylalkoholischer Lösung. In 20 cm³ absolutem Methylalkohol wurde die für 6·6 g Anhydrid berechnete Menge Natrium (0·9 g) gelöst, das Anhydrid eingetragen und eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt, wobei nahezu

vollständige Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol abfiltriert und verdampft. Der sirupöse Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit wenigen Tropfen wässerigen Ammoniaks alkalisch gemacht und die Lösung ausgeäthert. Der sehr geringe Ätherrückstand war bei 250° geschwärzt, ohne zu schmelzen.

Nach dem Ausäthern wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei eine ölige Ausscheidung eintrat.

Die in Alkohol nicht gelösten Krystalle wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei sich ebenfalls ein Öl ausschied.

Die beiden angesäuerten Lösungen samt den öligen Ausscheidungen wurden vereinigt mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand mit Benzol aufgenommen, worin er sich leicht und vollständig löste. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich aus dem Benzol sehr geringe Mengen eines Körpers aus, der sich bei 115° zersetzte und größtenteils aus dem Röhrchen ausgetrieben wurde. Der darin zurückbleibende Teil zeigte bei ungefähr 200° neuerliche Zersetzung, ohne vollständig zu schmelzen.

Der nach vollkommenem Verdunsten des Benzols bleibende ölige Rückstand wurde nach dem Zufügen von wenigen Tropfen Petroläther und andauerndem Reiben fest und schmolz bei 58 bis 89°. Er wurde in Äther gelöst und mit Petroläther fraktioniert gefällt. Die beiden ersten Fraktionen waren anfangs ölig und krystallisierten nur langsam, die dritte schmolz bei 78 bis 86°. Die öligen Fraktionen gaben bei nochmaliger Behandlung mit Äther und Petroläther abermals nach öligen Fraktionen krystallisierte vom Schmelzpunkte 78 bis 86°.

Aus dem übrigbleibenden, langsam krystallisierenden Öle wurden durch wiederholtes Auskochen mit Petroläther Fraktionen gewonnen, die alle einen zwischen 83° und 93° liegenden Schmelzpunkt zeigten und mit der oben erwähnten Fraktion vom Schmelzpunkte 78 bis 86° verrieben den Schmelzpunkt 84 bis 93° zeigten. Alle diese Fraktionen wurden vereinigt und aus Äther mit Petroläther gefällt. Schließlich schmolzen sie konstant bei 87 bis 92°; mit der Estersäure vom Schmelzpunkte 96 bis 98° verrieben, gaben sie den Schmelzpunkt 88

bis 93°. Sie sind wohl als nicht ganz reine *b*-Homophtalester-säure anzusprechen.

Das in Petroläther ungelöst gebliebene Öl erstarrte nach mehrstündigem Stehen größtenteils; es gab an siedendes Wasser einen bei 95 bis 143° schmelzenden Körper ab, der beim Umkrystallisieren aus Wasser keinen schärferen Schmelzpunkt erhielt. Er wurde durch Erhitzen mit Kalilauge verseift. Das mit Salzsäure gefällte und mit Äther ausgezogene Verseifungsprodukt erwies sich als Homophtalsäure. Es bleibt dahingestellt, ob der bei 95 bis 143° schmelzende Körper die höher schmelzende *a*-Homophtalestersäure¹ enthielt.

Das beim Kochen mit Wasser ungelöst gebliebene Öl gab beim Verseifen einen durch Salzsäure fällbaren Körper und Homophtalsäure, die aus der Mutterlauge mit Äther ausgezogen wurde.

Der mit Salzsäure gefällte Körper zeigte ähnlich wie die früher erwähnte, aus benzolischer Lösung erhaltene Fraktion bei 110° lebhaftere Zersetzung, die sich bei 205° wiederholte. Bei 240° trat Schwärzung ohne Schmelzen ein. Beim Umkrystallisieren aus Wasser gab er Krystalle, die bei ungefähr 70° weich wurden und bei 120° unter starker Zersetzung geschmolzen waren; im Filtrat blieb eine Substanz, die bei 250° geschwärzt war, ohne zu schmelzen. Der Körper ist wohl ein Kondensationsprodukt der Homophtalsäure, vermutlich mit mehreren Carboxylen, das in dem ursprünglichen Reaktionsprodukte überwiegend in Form von Estern, zum Teile aber auch frei enthalten war.

Ausbeute:

Fraktion vom Schmelzpunkt 87 bis 92°	2·3 g,
Säure (z. T. durch Verseifung der Fraktion	
95 bis 143° erhalten)	0·8
Kondensationsprodukte (?)	0·2

¹ Dieselbe (Schmelzpunkt 143 bis 145°) wurde in guter Ausbeute durch Halbverseifung des Neutralestere (Versuch *J*) erhalten.

F. Einwirkung von Methyljodid auf das neutrale Silbersalz der Homophtalsäure.

Das Silbersalz der Homophtalsäure wurde bereits von den Entdeckern dieser Säure, Hlasiwetz und Barth,¹ und seither wiederholt dargestellt.

10 g Homophtalsäure wurden in Wasser suspendiert und Kalilauge bis zur Neutralisation zugefügt. Aus der Lösung wurde mit Silbernitrat das Silbersalz ausgefällt und bei 100° getrocknet. Dann wurde es in einen Überschuß von Methyljodid eingetragen und darin 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen, hierauf das überschüssige Methyljodid abgedunstet und der Rückstand mit Benzol am Rückflußkühler 1 Stunde erhitzt. Der nach Verdampfen des Benzols rückbleibende, zunächst ölige Neutralester wurde im Vakuum destilliert und erstarrte nach längerem Stehen.

Ausbeute: 9·8 g Neutralester.

Wie im früheren mitgeteilt, wurde die Ausbeute an Neutralester bei der Einwirkung von Jodmethyl auf phtalonsaures Silber durch Zusatz von Methylalkohol sehr ungünstig beeinflusst. Bei der Homophtalsäure tritt diese Erscheinung bei weitem nicht in gleichem Maße ein, wie folgender Versuch lehrt:

9 g des bei 100° getrockneten Silbersalzes wurden mit absolutem Methylalkohol zu einem Brei angerührt und 15 g Jodmethyl zugefügt. Nach fünfständigem Stehen in der Kälte wurde noch etwas Alkohol zugegossen und dann 1/2 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde vom Jodsilber abfiltriert und verdampft, der Alkoholrückstand mit Wasser überschichtet und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Hierauf wurde der ungelöste Neutralester mit Äther extrahiert.

Aus der angesäuerten Mutterlauge wurde eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz durch Ausäthern gewonnen, die bei 140 bis 143° schmolz. Mit der Estersäure vom Schmelzpunkte 143 bis 145° verrieben, gab sie den

¹ Ann. Chem. Pharm., 138, 67 (1866).

Schmelzpunkt 142 bis 144°. Der Körper war also vermutlich nicht ganz reine *a*-Estersäure.

Ausbeute:

Neutralester 3·6 g,
a-Estersäure 0·2 g.

G. Einwirkung von Methyljodid auf das saure Kalisalz der Homophtalsäure.

a) Darstellung des sauren Kalisalzes.

2·5 g Säure wurden in Wasser suspendiert, mit Kalilauge bis zur Neutralisation versetzt und dann nochmals 2·5 g Säure zugefügt und bis zur Krystallisation eingedampft. Das Kalisalz wurde auf Fließpapier abgepreßt und dann im Vakuum getrocknet. Es krystallisiert in kleinen, körnigen Aggregaten ohne Krystallwasser. Über 100° erhitzt, beginnt es sich allmählich zu zersetzen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·2969 g im Vakuum getrocknetes Kalisalz gab 0·1190 g K_2SO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7O_4K$
K	18·00	17·94

b) Einwirkung von Methyljodid auf das Kaliumsalz.

Als 13 g des im Vakuum getrockneten Kaliumsalzes mit Methylalkohol zu einem dicken Brei angerührt und nach Zusatz von 25 g Methyljodid 18 Stunden am Rückflußkühler erhitzt wurden, trat keine erhebliche Veresterung ein.

Daher wurden 10 g im Vakuum getrockneten Kaliumsalzes mit 25 cm^3 Methylalkohol und 12 g Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre 8 Stunden auf 100° erhitzt, dann der Rohrinhalt mit Wasser ausgespült, mit Ammoniaklösung alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther ergab nach dem Abdestillieren Neutralester als Rückstand.

Die ammoniakalische Lauge wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Der Äther ergab

als Rückstand einen Körper, der bei 90° weich wurde und bei 130 bis 144° schmolz. Nach zweimaligem Erhitzen mit Benzol blieb ein Teil ungelöst, der bei 172 bis 175° schmolz (Säure).

Aus dem Benzol schied sich ein Körper aus, der bei 78 bis 94° schmolz. Durch wiederholtes Lösen in Äther und Ausfällen mit Petroläther sowie durch Erwärmen mit Petroläther, aus welchem die darin schwerer lösliche, höher schmelzende Estersäure vor der niedrig schmelzenden auskrystallisiert, wurde schließlich noch etwas Homophtalsäure sowie zwei Fraktionen erhalten, von denen die eine bei 87 bis 93° schmolz und mit der Estersäure vom Schmelzpunkte 96 bis 98° verrieben den Schmelzpunkt 88 bis 94° gab, während die andere bei 130 bis 143° schmolz. Beim Verreiben mit der durch Halbverseifung des Neutralestere erhaltenen *a*-Estersäure vom Schmelzpunkte 143 bis 145° blieb der Schmelzpunkt ungeändert. Eine weitere Reinigung war nicht zu erzielen. Immerhin kann die Fraktion vom Schmelzpunkte 87 bis 92° mit großer Wahrscheinlichkeit als nicht ganz reine *b*-Estersäure betrachtet werden. Weniger sicher, aber doch auch wahrscheinlich ist, daß die Fraktion 130 bis 143° in der Hauptsache aus der *a*-Estersäure bestand.

Die Ausbeute betrug:

Neutralester	2·3 g,
Fraktion Schmelzpunkt 87 bis 92°	0·8
Fraktion Schmelzpunkt 130 bis 143°	0·2
Säure	1·7

Die Mit Anwendung von Methylalkohol bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Salze kann zu störenden Nebenreaktionen führen.¹ Daher wurde die Reaktion auch ohne Methylalkohol durchgeführt. In der Tat wurde so ein erheblich anderes Ergebnis erhalten; von den beiden Estersäuren konnte nur die bei 143 bis 145° schmelzende gewonnen werden. Diese ist daher als das Hauptprodukt der Einwirkung von Jodmethyl

¹ Siehe Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 13, 706 (1892); 16, 131 (1895); 23, 384 (1902) und die hier mitgeteilten Beobachtungen über die Einwirkung von Jodmethyl auf phtalonsaures Silber. Bezüglich eines ähnlichen Einflusses von Wasser siehe Wegscheider und Furcht, Monatshefte für Chemie, 23, 1123 (1902).

auf saures homophtalsaures Kali anzusprechen. Daß bei Gegenwart von Methylalkohol größere Mengen der bei 96 bis 98° schmelzenden Estersäure entstehen, ist, wie in den zitierten Fällen, auf eine Nebenreaktion zurückzuführen.

3 g des bei 100° getrockneten sauren Kalisalzes wurden mit 10 g Jodmethyl in ein Rohr eingeschmolzen und darin zirka 8 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurde das unverbrauchte Jodmethyl vertrieben, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgespült, etwas wässriges Ammoniak zugefügt und der gebildete Neutral-ester mit Äther extrahiert.

Die ausgeätherte Lauge wurde angesäuert, wobei sich Krystalle abschieden, die bei 135 bis 138° schmolzen. Sie wurden mit wenig Benzol in der Kälte behandelt, wobei ein Teil ungelöst blieb, der den Schmelzpunkt 170 bis 173° zeigte. Die Benzollösung wurde verdampft; der Rückstand schmolz bei 142 bis 144°. Nach einmaligem Umfällen mit Petroläther aus ätherischer Lösung schmolz der Körper bei 143 bis 145°. Die Estersäure vom Schmelzpunkte 96 bis 98° konnte nicht nachgewiesen werden.

Ausbeute:

Neutralester	0·9 g,
α -Estersäure	1·1
Säure	0·5

H. Einwirkung von Diazomethan auf Homophtalsäure.

3·5 g Homophtalsäure wurden in absolutem Äther gelöst und eine ätherische Lösung von ungefähr 0·45 g Diazomethan zugefügt, sodann 2 Stunden stehen gelassen und hierauf der Äther abdestilliert. Der ölige Ätherrückstand wurde mit Wasser überschichtet und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt und der Neutralester mit Äther extrahiert.

Aus der Lauge schieden sich beim Ansäuern Krystalle aus, die bei 143 bis 145° schmolzen, also Estersäure waren. Durch Erhitzen mit Benzol konnten daraus noch Spuren unveränderter Säure gewonnen werden, ohne daß der Schmelzpunkt sich änderte.

Ausbeute:

Neutralester 2·3 g,
a-Estersäure 0·8 g.

Die Veresterung ist viel weiter gegangen als nach der angewendeten Diazomethanmenge zu erwarten war.¹

I. Halbverseifung des Neutralesters der Homophtalsäure.

3·7 g des Neutralesters wurden in Methylalkohol gelöst und mit methylalkoholischem Kali (1 Mol.) so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte (8 Stunden), dann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich Krystalle ausschieden, die bei 130 bis 135° schmolzen und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol den konstanten Schmelzpunkt 143 bis 145° zeigten.

Das Filtrat von der Salzsäurefällung wurde mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand wurde bei ungefähr 100° weich und war bei 160° vollständig geschmolzen. Er wurde mit Benzol erhitzt, wobei ein Teil ungelöst blieb, der bei 170 bis 174° schmolz. Ein Teil des Neutralesters war somit bis zur Säure verseift worden.

Aus dem Benzol krystallisierte beim Erkalten ein Körper, der bei 130 bis 144° schmolz und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol den konstanten Schmelzpunkt 143 bis 145° zeigte. Er erwies sich als Homophtal-*a*-Methylestersäure.

Die Estersäure vom Schmelzpunkte 143 bis 145° krystallisiert aus Benzol, in dem sie in der Hitze leicht löslich ist, beim Erkalten in feinen, durchsichtigen Tafeln. Sie ist ferner leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther und kaltem Wasser. Bei andauerndem Erhitzen auf 100° zersetzt sie sich allmählich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·2015 g Substanz gaben 0·2302 g AgJ.

¹ Vgl. Wegscheider und Gehringer, Monatshefte für Chemie, 24, 364 (1903).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
OCH_3	15·10	15·99

Ausbeute:

2·7 g *a*-Estersäure, 0·5 g freie Säure.**K. Darstellung der sauren Homophtalsäureäthylester.**

I. 5 g Homophtalsäure wurden in 50 cm^3 absoluten Äthylalkohols gelöst, 5 cm^3 mit Chlorwasserstoff gesättigten Äthylalkohols zugefügt, das Gemisch 3 Stunden stehen gelassen, dann in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde in Wasser suspendiert, Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt und der entstandene Neutral-ester mit Äther extrahiert. Nach dem Ansäuern der Lauge schieden sich Krystalle aus, die bei 102 bis 105° schmolzen. Sie wurden getrocknet und mit Benzol am Rückflußkühler erhitzt. Aus dem heißen Benzol schied sich erst etwas Säure, dann beim Verdunsten Estersäure ab, die in Äther gelöst und daraus mit Petroläther gefällt wurde, worauf sie den Schmelzpunkt 107 bis 108° zeigte.

Ausbeute:

Neutralester	0·5 g,
<i>b</i> -Estersäure (Schmelzpunkt 107 bis 108°) . . .	3·8
Säure	0·6

Die Estersäure ist sehr wahrscheinlich identisch mit der von Wislicenus¹ dargestellten. Dafür spricht der Schmelzpunkt, insbesondere aber die Bildungsweise. Denn Wislicenus erhielt seine Estersäure entweder durch direkte Verwandlung der Cyangruppe seiner Benzylcyanid-*o*-Carbonsäure in die Carboxäthylgruppe oder durch Einwirkung des Alkohols auf die zuerst gebildete Homophtalsäure, wobei die Essigsäure als Katalysator diente. Im ersteren Falle hätte seine Estersäure mit der meinen gleiche Konstitution, was aus dem folgenden

¹ Liebig's Ann., 233, 105 (1886).

hervorgeht. Im zweiten Falle wäre die Bildungsweise die gleiche. Für die Identität spricht auch, daß nach Wislicenus die Einwirkung von Alkohol auf das Homophtalsäureanhydrid die gleiche Estersäure gibt. Denn nach meinen Versuchen bei den Methylestersäuren liefert die Einwirkung von Alkohol auf die Säure und ihr Anhydrid die gleiche Estersäure.

Die Äthylestersäure vom Schmelzpunkte 107 bis 108° schmilzt höher als die entsprechende Methylestersäure.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0·2442 g Substanz gaben 0·2725 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$
OC_2H_5	21·40	21·64

II. 5 g Homophtalsäurediäthylester (von mir aus dem Silbersalze durch Stehenlassen mit Jodäthyl in der Kälte dargestellt, aus dem Silbersalze auf etwas andere Art sowie mit Chlorwasserstoff bereits von Gabriel¹ erhalten) wurden in Äthylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge (1 Mol.) äthylalkoholischen Kalis zirka 15 Stunden bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion am Rückflußkühler erhitzt, dann der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und der unveränderte Neutralester mit Äther ausgeschüttelt. Die Lauge wurde angesäuert, die ausgeschiedenen Krystalle getrocknet und mit Benzol am Rückflußkühler erhitzt. Nach Entfernung der aus dem Benzol beim Erkalten erst ausgeschiedenen Säure wurde die Estersäure, die bei 108 bis 110° schmolz, in Äther gelöst und daraus mit Petroläther gefällt. Nach dreimaliger Wiederholung der Operation schmolz sie konstant bei 111 bis 113°.

Ausbeute:

Neutralester	0·5 g,
<i>a</i> -Estersäure (Schmelzpunkt 111 bis 113°)	3·5
Säure	0·8

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 20, 2500 (1887).

Die auf diesem Wege erhaltene Äthylestersäure schmilzt im Gegensatz zur entsprechenden Methylestersäure nur wenig höher als ihre Isomere. (Die beiden Körper schmolzen, zu gleichen Teilen verrieben, bei 75 bis 80°, sind also nicht identisch.) Sie ist in Alkohol, Äther und heißem Benzol leicht löslich, aus welchem letzterem sie beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisiert.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·1840 g Substanz gaben 0·2097 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$
OC_2H_5	21·86	21·64

L. Konstitution der sauren Homophtalsäuremethylester.

Die Methylestersäure vom Schmelzpunkte 96 bis 98° wurde durch Behandlung mit konzentriertem wässrigem Ammoniak in die entsprechende Amidsäure umgewandelt und diese dem Hofmann'schen Abbau mit Brom und Kalilauge unterworfen, der die bisher unbekannte Benzylamin-*o*-Carbonsäure lieferte. Die Konstitution der letzteren wurde durch Überführung in ihr Anhydrid, das Phtalimidin, sichergestellt. Es kommt daher der *b*-Estersäure die Konstitutionsformel $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2COOCH_3 \\ COOH \end{matrix}$ zu, der isomeren *a*-Estersäure vom Schmelzpunkte 143 bis 145°, deren Konstitution aus weiter unten zu besprechenden Gründen nicht direkt bewiesen wurde, die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2COOH \\ COOCH_3 \end{matrix}$.

Daraus folgt wegen der gleichartigen Bildungsweisen auch die Konstitution der Äthylestersäuren. Die bei 107 bis 108° schmelzende Äthylestersäure entspricht der bei 96 bis 98° schmelzenden Methylestersäure; die Formel der bei 143 bis 145° schmelzenden Methylestersäure ist auch auf die bei 111 bis 113° schmelzende Äthylestersäure zu übertragen.

Phenylacetamid-*o*-Carbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2CONH_2 \\ COOH \end{matrix}$

3 g der Homophtalmethylestersäure vom Schmelzpunkte 96 bis 98° wurden in 15 cm³ bei -2° gesättigten wässerigen Ammoniaks gelöst und damit im verschlossenen Kolben zirka drei Wochen in der Kälte stehen gelassen. Hierauf wurde das überschüssige Ammoniak im Vakuum verdunstet, wobei ein Teil des gebildeten Ammonsalzes auskrystallisierte, der sich aber beim Zusatze von mehr Wasser wieder löste. Aus der Lösung wurde durch Ansäuern die freie Amidsäure (2·8 g) ausgefällt. Das Filtrat gab an Äther 0·1 g einer von 140 bis 168° schmelzenden Substanz ab, die vermutlich sehr unreine Homophtalsäure war.

Die durch Salzsäure ausgefällte Amidsäure schmilzt teilweise und unter Zersetzung bei ungefähr 184°, vollständig aber erst beim Schmelzpunkte des Homophtalimids. Nach dem Wiedererstarren zeigt sie den Schmelzpunkt des Imids scharf (ohne vorherige Zersetzung).

Sie ist, wie insbesondere durch Darstellung des Methyl-esters bewiesen wurde, identisch mit der von Gabriel¹ aus *o*-Benzylcyanidcarbonsäure erhaltenen Homophtalamidsäure und wird auch in sehr guter Ausbeute aus dem Homophtalsäureanhydrid durch gelindes Erwärmen mit einem geringen Überschusse einer sechsprozentigen wässerigen Ammoniaklösung bis zum vollständigen Lösen des Anhydrids und nachheriges Ansäuern erhalten. Auf diesem Wege gaben 5 g Anhydrid 5·2 g Amidsäure.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·1600 g Substanz gaben 0·3506 g CO₂ und 0·0740 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₉ O ₃ N
C	59·75	60·32
H	5·18	5·07

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 20, 1203 (1887).

Der von Gabriel durch Erwärmen der Amidsäure in alkoholischer Lösung mit Kali und Jodmethyl erhaltene Methyl-ester ließ sich auch auf folgendem Wege darstellen:

0·3 g der Amidsäure wurden in Wasser suspendiert, Ammoniak bis zur vollständigen Lösung zugefügt und durch konzentrierte Silbernitratlösung das Silbersalz ausgefällt. Dieses wurde getrocknet und in kleinen Partien in überschüssiges Jodmethyl eingetragen. Nach 40stündigem Stehen in der Kälte wurde das unverbrauchte Jodmethyl verdunstet, der Rückstand mit Benzol ausgekocht, woraus sich beim Erkalten der Ester in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 110 bis 112° abschied (0·2 g).

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·1766 g Substanz gaben 0·4041 g CO₂ und 0·0925 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₃ N
C	62·40	62·13
H	5·86	5·74

Amidsäure aus der bei 96 bis 98° schmelzenden Homophtalestersäure und aus Homophtalsäureanhydrid lieferte denselben Methyl-ester, wodurch ihre Identität bewiesen ist.

Der hier besprochenen Homophtalamidsäure (Phenylacetamid-*o*-Carbonsäure) hat Gabriel mit gutem Grund die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2CONH_2 \\ COOH \end{matrix}$ zugeschrieben. Ich habe einen weiteren Beweis für diese Formel durch Überführung in Benzylamin-*o*-Carbonsäure erbracht.

Benzylamin-*o*-Carbonsäure und Phtalimidin.

3 g der Amidsäure wurden in einer Lösung von 2 g Ätzkali in 10 cm³ Wasser gelöst, dann eine Lösung von 3 g Brom und 4 g Ätzkali in 40 cm³ Wasser allmählich zutropfen gelassen, wobei sich lebhaft Gasentwicklung zeigte. Nach 20stündigem Stehen in der Kälte wurde noch 1 Stunde am Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten mit Essigsäure angesäuert und

ausgeäthert. Es ging jedoch nur ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes (Schmelzpunkt 180 bis 200°) in den Äther. Die wässrige Lösung wurde dann zur Trockene verdampft und mit wenig Wasser aufgenommen. Hierbei blieb die organische Substanz größtenteils ungelöst. Das Filtrat gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure noch kleine Mengen an Äther ab. Das in Wasser ungelöst gebliebene wurde neuerdings in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und, da Äther nur wenig aufnahm, neuerdings zur Trockene verdampft und mit wenig Wasser aufgenommen. Nunmehr war der ungelöst bleibende Anteil fast frei von anorganischen Substanzen und zeigte den Schmelzpunkt 212 bis 215°, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser auf 217 bis 220° stieg.

Die meist durch Ausäthern erhaltenen Fraktionen von unscharfem Schmelzpunkte wurden vereinigt, durch Abpressen auf einer Tonplatte von Verunreinigungen größtenteils befreit und dann aus Wasser umkrystallisiert. Hierbei wurde noch etwas von dem Körper vom Schmelzpunkte 217 bis 220° erhalten, während ein Teil verschmiert blieb und nicht weiter gereinigt werden konnte. Im ganzen wurden 0·9 g des Körpers vom Schmelzpunkte 217 bis 220° rein erhalten.

Dieser wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert:

0·1642 g Substanz gaben 0·3812 g CO₂ und 0·0867 g H₂O.

In 100 Teilen:

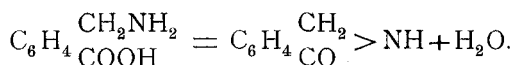
	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₉ O ₂ N
C	63·31	63·53
H	5·91	6·00

Die Analyse entspricht also der Formel der zu erwartenden Benzylamin-*o*-Carbonsäure.

0·3 g des Körpers wurden in einer Eprouvette in einem Paraffinbade durch längere Zeit (2 Stunden) wenig über den Schmelzpunkt (auf ungefähr 225 bis 230°) erhitzt. Schon unterhalb der Schmelztemperatur begannen feine weiße Nadeln an die kälteren Teile der Eprouvette zu sublimieren, die sich

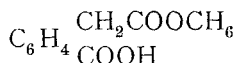
dort zu dichten Krusten anhäuften, während am Boden der Eprouvette geringe Mengen eines festen, dunkelgrün gefärbten Rückstandes zurückblieben. Die sublimierten Krystalle wurden mit Wasser herausgespült und zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 150° des Phtalimidins, der sich beim Verreiben mit der gleichen Menge Phtalimidin, das nach der Vorschrift von Graebe¹ durch Reduktion von Phtalimid mit Zinnchlorür dargestellt wurde, nicht änderte. Auch zeigte die Pikrinsäureverbindung den von Graebe angegebenen Schmelzpunkt 140° .

Das Phtalimidin war daher aus dem Körper vom Schmelzpunkte 217 bis 220° durch Wasserabspaltung entstanden und dieser konnte daher nur Benzylamin-*o*-Carbonsäure sein:



Der andere denkbare isomere Körper, die *o*-Amidophenyl-essigsäure, ist in freiem Zustande nicht existenzfähig, sondern geht ins Anhydrid, das Oxindol, vom Schmelzpunkte 120° über, konnte also nicht vorliegen.

Dadurch erschien die Konstitution der Estersäure vom Schmelzpunkte 96 bis 98° entsprechend der Formel



bewiesen. Zugleich bilden die hier beschriebenen Umsetzungen eine weitere Stütze für die von Gabriel und Landsberger² angenommene Formel des Phtalimidins.

Die Überführung der Benzylamin-*o*-Carbonsäure in Benzylalkohol-*o*-Carbonsäure durch Diazotieren gelang nicht, da das Kaliumnitrit weder bei tiefer noch auch bei höherer Temperatur, die schließlich bis auf ungefähr 90° gesteigert wurde, auf die Carbonsäure einwirkte, sondern diese immer unverändert zurückgewonnen wurde. Diese Widerstandsfähigkeit ist bei einer an einen aliphatischen Rest gebundenen Amingruppe nicht auffällig.³

¹ Liebig's Ann., 247, 291 (1888).

² Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 31, 2733 (1899).

³ Vergl. Tafel, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 19, 1929 (1886).

Benzol-1-Carbonsäureamid-2-Methylcarbonsäure.

Auf die Estersäure vom Schmelzpunkte 143 bis 145° wirkt sowohl konzentriertes wässriges wie auch alkoholisches Ammoniak in der Kälte nur in geringem Maße ein, bei höherer Temperatur wirkt letzteres fast nur verseifend.

Es wurden 3 g der Estersäure in 15 *cm*³ konzentrierten wässrigen Ammoniaks gelöst und damit zirka 14 Tage in der Kälte stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks in der Kälte im Vakuum wurde angesäuert, wobei sich erst der größte Teil der Estersäure unverändert abschied. Aus der Lösung krystallisierte nach mehrstündigem Stehen ein Körper, der bei zirka 190° ganz schwache Zersetzung zeigte und bei ungefähr 230° vollständig schmolz. Die Analyse entsprach der Formel der Aminsäure.

0·1858 g Substanz gaben 0·4106 g CO₂ und 0·0753 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₉ O ₃ N
C	60·26	60·32
H	4·54	5·07

Im ganzen wurden nur 0·3 g des Körpers erhalten. Da auch nach vierwöchentlichem Stehen die Ausbeute nicht besser war, wurde die unveränderte Estersäure in alkoholischem Ammoniak gelöst und damit 8 Tage in der Kälte stehen gelassen. Allein auch dadurch war nur ein geringer Teil in Aminsäure verwandelt (aus 1·5 g Estersäure 0·4 g Aminsäure). Die Estersäure wurde hierauf mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohre auf 60°, 100°, 140° erhitzt. Bei den ersten beiden Temperaturen wurde die Estersäure fast unverändert zurückerhalten, nach dem Erhitzen auf 140° war sie fast vollkommen verseift.

Daß die Aminsäure mit der aus der Estersäure vom Schmelzpunkte 96 bis 98° erhaltenen nicht identisch ist, geht daraus hervor, daß bei analoger Behandlung ihres Silbersalzes mit Jodmethyl nicht der Ester vom Schmelzpunkte 110 bis

112°, sondern ein bei 139 bis 142° unter starker Zersetzung zu einer rot gefärbten Flüssigkeit schmelzender, wegen Mangels an Material nicht näher untersuchter Körper resultiert. Aus demselben Grunde scheint übrigens auch die nach der Vorschrift von Gabriel und Posner¹ aus dem Imid mit Natronlauge dargestellte Amidsäure mit der aus der *o*-Benzylcyanid-carbonsäure erhaltenen nicht identisch zu sein, da auch aus ihr der Ester vom Schmelzpunkte 110 bis 112 nicht erhalten wurde, sondern ein bei 144 bis 149° unter Zersetzung schmelzender Körper, der mit dem oben erwähnten vom Schmelzpunkte 139 bis 142° verrieben, bei 143 bis 147° schmolz, also möglicherweise mit ihm identisch ist.

Wahrscheinlich sind also die Homophtalaminsäuren aus dem Imid und aus der *a*-Methylestersäure untereinander identisch und von der Phenylacetamid-*o*-Carbonsäure verschieden.²

Zusammenfassung.

1. Bei der Veresterung der Phtalonsäure auf verschiedenen Wegen (Einwirkung von Methylalkohol auf die freie Säure bei Gegenwart oder Abwesenheit von Chlorwasserstoff, Einwirkung von Methylalkohol oder Natriummethylat auf das Anhydrid, Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silbersalz oder auf das saure Kalisalz, Einwirkung von Diazomethan auf die Säure) wurde neben dem im unreinen Zustande bereits bekannten Neutralester nur eine Methylestersäure vom Schmelzpunkte 79 bis 81° erhalten. Diese entsteht auch bei der Halbverseifung des Neutralesters durch Chlorwasserstoff oder Kali.

2. Der neutrale Phtalonsäuremethylester schmilzt bei 66 bis 68°. Seine Krystallform wurde von v. Lang gemessen. Bei manchen Bildungsweisen wurde er (wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an Phtalsäuredimethylester) von niedrigerem Schmelzpunkte oder ölig erhalten. Phtalonsäure wird durch ein Gemisch gleicher Volume Methylalkohol und Schwefelsäure

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 27, 2504 (1894).

² Daß die Aminsäuren aus den beiden isomeren Methylestersäuren verschieden sind, geht auch aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit hervor, über die Herr Dr. Hans Süß demnächst Mitteilung machen wird.

und wahrscheinlich auch durch konzentrierten methylalkoholischen Chlorwasserstoff schon in der Kälte zum Teile in Phtalensäure, beziehungsweise deren Ester übergeführt.

3. Von der Homophtalsäure wurden der neutrale Methylester (Schmelzpunkt 39 bis 42°), die beiden isomeren Methylestersäuren (Schmelzpunkte 96 bis 98° und 143 bis 145°) und die Äthylestersäuren (Schmelzpunkte 107 bis 108°, wahrscheinlich identisch mit der von Wislicenus erhaltenen, und 111 bis 113°) dargestellt. Die bei 96 bis 98° schmelzende *b*-Methylestersäure entsteht insbesondere bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure oder ihr Anhydrid, wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Natriummethylat auf letztere. Die isomere *a*-Estersäure entsteht insbesondere aus dem sauren Kalisalz mit Jodmethyl, aus der Säure mit Diazomethan und durch Halbverseifung des Neutralesters.

4. Die Konstitution der Homophtal-*b*-Methylestersäure wurde durch Überführung in die bereits bekannte Phenylacetamid-*o*-Carbonsäure ermittelt. Letztere entsteht auch aus Homophtalsäureanhydrid und Ammoniak. Sie wurde in die bisher unbekannte Benzylamin-*o*-Carbonsäure und in Phtalimidin übergeführt, wodurch ein neuer Beweis für die Konstitution des letzteren gewonnen wurde. Von der Phenylacetamid-*o*-Carbonsäure verschieden ist die Homophtalamidsäure, welche aus der *a*-Methylestersäure und auch aus dem Homophtalimid entsteht. Letzterer kommt daher die Formel der Benzol-1-Carbonsäureamid-2-Methylcarbonsäure zu.

5. Die Beobachtungen über die Veresterung der Phtalonsäure und Homophtalsäure werden besprochen. Außerdem wird gezeigt, daß die bisher vorliegenden Beobachtungen über die Einwirkung von Alkoholen auf die gemischten Anhydride einbasische Säuren sich denselben Gesichtspunkten unterordnen, welche für die Einwirkung von Alkoholen auf Dicarbonsäureanhydrid gelten.

Herrn Hofrat Prof. v. Lang erlauben wir uns für die Ausföhrung der mitgeteilten Krystallmessung bestens zu danken.