

Untersuchungen über die Veresterung un- symmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XVII. Abhandlung:

Über Aminoterephalestersäuren

von

Rudolf Wegscheider,

k. M. k. Akad.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Cahn-Speyer¹ hat bei der Veresterung der Aminoterephalsäure nur eine der beiden möglichen Methylestersäuren, und zwar die 2-Aminoterephthal-4-methylestersäure erhalten. Sie entstand bei der Einwirkung von Methylalkohol allein oder bei Gegenwart von Chlorwasserstoff auf die freie Säure, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silbersalz und bei der Halbverseifung des Neutralesters durch Kali oder methylalkoholischen Chlorwasserstoff. Es liegt also abermals ein Fall vor, wo eine asymmetrische Dicarbonsäure bei der Veresterung der Säure mit Alkohol und bei der Halbverseifung des Neutralesters eine und dieselbe Estersäure gibt, wie dies bereits in mehreren anderen Fällen² gefunden worden

¹ Siehe dessen ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Arbeit über Abkömmlinge der Aminoterephalsäure.

² Siehe die von Wegscheider und Piesen (Monatshefte für Chemie, 23, 395 [1902]) zusammengestellten Fälle, ferner die Beobachtungen von Wegscheider und Glogau (Monatshefte für Chemie, 24, 916 [1903]) an der Phtalonsäure.

war. Infolgedessen konnte aus der Aminoterephtalsäure ebenso wie aus der 4-Nitro- und der 4-Oxyptalsäure sowie der Phtalonsäure nur eine der beiden möglichen Estersäuren erhalten werden. Diese Erscheinung ist nicht die Folge einer etwaigen Unbeständigkeit der zweiten Estersäure, wie durch die Darstellung der zweiten Estersäure der 4-Nitro- und 4-Oxyptalsäure auf anderen Wegen¹ gezeigt werden konnte.

Auch die zweite Estersäure der Aminoterephtalsäure läßt sich, wie im folgenden gezeigt wird, ohne Schwierigkeit gewinnen und ist ein beständiger Körper. Als Ausgangspunkt für die Darstellung beider Aminoterephtalmethylestersäuren boten sich die von mir² dargestellten beiden Nitroterephtal-estersäuren dar.

I. Reduktion der Nitroterephtal-*b*-methylestersäure.

Da die bei 133·5 bis 135° schmelzende Nitroterephtal-*b*-methylestersäure nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit unzweifelhaft die 2-Nitroptal-4-methylestersäure ist, mußte sie bei der Reduktion die Cahn-Speyer'sche Aminoterephtal-estersäure liefern, der sowohl wegen ihrer Bildung aus der Säure bei der Veresterung mit Methylalkohol als auch wegen ihrer Überführbarkeit in die Oxyterephtal-*b*-methylestersäure die Formel der 2-Amino-4-estersäure zukommt. Diese Erwartung hat sich auch erfüllt.

2 g Nitroterephtal-*b*-methylestersäure wurden mit 3·4 g Zinnspänen und 6 $\frac{1}{3}$ cm³ konzentrierter Salzsäure zusammengebracht. Dabei trat gelinde Erwärmung ein. Nach einer halben Stunde wurde am Wasserbad erwärmt. Dabei ging die organische Substanz rasch unter lebhafter Reaktion und Gelbfärbung in Lösung. Dann wurde noch einige Zeit in der Kälte stehen gelassen. Um Verseifung der Estersäure möglichst zu vermeiden, wurde nicht in üblicher Weise entzinnt, sondern die

¹ Wegscheider und v. Kušy, Monatshefte für Chemie, 24, 805 (1903); Wegscheider und Bondi, Monatshefte für Chemie, 26, 1044 (1905).

² Monatshefte für Chemie, 23, 405 (1902).

Lösung mit Natriumacetat gefällt und das Filtrat ausgeäthert. Die stark zinnhaltige Fällung und der Ätherrückstand wurden vereinigt und mit Benzol ausgekocht. Die ersten aus der benzolischen Lösung erhaltenen Fraktionen (0·16 g) waren aschefreie und fast reine (Schmelzpunkt 212°) Aminoterephthal-estersäure; die folgenden schmolzen tiefer. Da der größere Teil der organischen Substanz noch im ungelöst Gebliebenen steckte, wurde dieses wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Der erste Auszug lieferte aschehaltige Estersäure vom Schmelzpunkt 209°, die mit einer ähnlichen aus Benzol erhaltenen Fraktion vereinigt wurde; der zweite Auszug gab einen bei 227 bis 230° schmelzenden Rückstand und enthielt neben Estersäure auch freie Aminosäure; der dritte war geringfügig.

Die aschehaltigen Estersäurefraktionen und der freie Säure enthaltende Anteil wurden gesondert in sehr verdünnte Sodaauslösung eingetragen und, da nur langsam Lösung eintrat, etwas Kalilauge zugefügt. Das hiebei ungelöst Bleibende war überwiegend anorganisch und wurde weggeworfen. Die alkalischen Lösungen wurden mit Salzsäure gefällt; das Ausäthern der Mutterlaugen gab nur geringe Mengen unreiner Substanz. Die Salzsäurefällungen wurden zweimal mit Benzol ausgekocht. Das ungelöst Bleibende schmolz noch nicht bei 250° und war etwas aschehaltig; es wurde nicht weiter untersucht, war aber wahrscheinlich in der Hauptsache freie Aminoterephthalsäure. Die benzolische Lösung gab beim Einengen zuerst Krystallisationen von reiner Estersäure, schließlich eine kleine Menge tiefer schmelzender Fraktionen.

Im ganzen wurden 0·89 g reine Estersäure, 0·10 g niedriger schmelzende Fraktionen und etwa 0·3 g freie Aminoterephthal-estersäure erhalten. Bei einer Wiederholung dieser Reduktion würde die Aufarbeitung wohl zweckmäßiger entsprechend dem bei der Reduktion der Nitroterephthal-*a*-methylestersäure eingeschlagenen Verfahren vorzunehmen sein.

Die erhaltene Estersäure war mit der von Cahn-Speyer erhaltenen identisch; denn sie gab mit ihr keine Schmelzpunkterniedrigung. Im reinsten Zustand schmilzt die so erhaltene 2-Aminoterephthal-4-methylestersäure bei 216 bis 217° (korr.).

II. Reduktion der Nitroterephthal-*a*-methylestersäure.

2·67 g nicht ganz reiner *a*-Methylestersäure (Schmelzpunkt ungefähr 170° statt 174 bis 175°) wurden mit 4·5 g Zinnspänen und $8\frac{1}{3}$ cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt. Bei Zimmertemperatur wurde innerhalb anderthalb Stunden keine Einwirkung sichtbar. Daher wurde am Wasserbad angewärmt. Plötzlich geht die organische Substanz unter lebhafter Reaktion in Lösung. Der Kolben wurde sofort vom Wasserbad genommen und geschüttelt. Beim Erkalten erstarrt das ganze zu einem Krystallbrei. Dieser wurde mit Wasser versetzt, mit Ammoniak neutralisiert,¹ dann gelbes Schwefelammonium zugefügt, bis fast völlige Lösung eingetreten war. Dann wurde von unangegriffenem Zinn und wenig Zinnsulfür abfiltriert und mit Salzsäure gefällt. Nach dem Abfiltrieren des entstandenen Niederschlages gab das Filtrat an Äther nur geringe Mengen einer sehr unreinen Substanz ab.

Der aus der organischen Substanz, Zinnsulfid und Schwefel bestehende Niederschlag wurde zuerst auf Fließpapier, dann im Vakuum trocknen gelassen und dann in noch etwas feuchtem Zustand kalt mit Methylalkohol ausgezogen, dann siebenmal mit Methylalkohol ausgekocht. Der kalt bereitete und die ersten zwei heiß bereiteten Auszüge enthielten (neben etwas Schwefel und wenig durch das Filter gegangenen Zinnsulfid) fast reine Estersäure, die folgenden Gemische von Estersäure mit freier Aminoterephthalsäure. Diese unreineren Fraktionen wurden zuerst mit Benzol ausgekocht, wobei freie Säure ungelöst blieb, während Estersäure in Lösung ging.

Die Estersäurefraktionen wurden dann aus Benzol (worum die Estersäure recht schwer löslich ist) und aus Methylalkohol wiederholt umkrystallisiert. Das Zinnsulfid blieb beim Auflösen ungelöst. Der beigemischte Schwefel haftet ziemlich hartnäckig an; er bleibt beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol vorwiegend bei den ersten Fraktionen, aus Benzol bei den letzten.

Im ganzen wurden 1·94 g Estersäure und 0·19 g unreine Aminoterephthalsäure erhalten.

¹ Es dürfte zweckmäßig sein, diese Operation unter Kühlung zu machen.

Die Estersäure bildet ein blaßgelbes Krystallpulver, welches bei 216 bis 217° (korr.) schmilzt, und zwar ohne Dunkelfärbung, wenn sie ganz rein ist. Beim Schmelzen scheint geringe Zersetzung einzutreten, da die zugeschmolzenen Kapillarröhrchen nach der Schmelzpunktsbestimmung und dem Erkalten immer etwas Druck zeigten; sichtbare Gasentwicklung tritt jedoch beim Schmelzen nicht ein. In Lösung zeigt diese Estersäure dieselbe violblaue Fluoreszenz wie die aus der Nitroterephthal-*b*-estersäure erhaltene und wie die freie Aminosäure.

Die Substanz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust und gibt bei der (von Herrn N. L. Müller durchgeführten) Methoxylbestimmung Zahlen, welche auf Aminoterephthal-methylestersäure stimmen.

0·1897 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2320 g AgJ.
OCH₃ gefunden 16·15%, berechnet für C₈H₆O₃N(OCH₃) 15·91%.

Trotzdem der Schmelzpunkt dieser Estersäure mit dem der 2-Aminoterephthal-4-estersäure genau übereinstimmt, ist sie doch davon verschieden. Dies ergibt sich daraus, daß ein Gemisch ungefähr gleicher Teile der beiden Aminoterephthal-estersäuren aus den beiden Nitroterephthalestersäuren bei 192 bis 199° schmilzt.¹ Auch gibt die neue Estersäure, nach später zu veröffentlichenden Messungen von N. L. Müller, eine fast dreimal so große Affinitätskonstante als die von J. H. Süß² gemessene Estersäure, die bei der Veresterung der Aminoterephthalsäure entsteht.

Vermöge ihrer Entstehung aus Nitroterephthal-*a*-methyl-estersäure und ihrer Verschiedenheit von der durch Veresterung

¹ In dem bekannten Handbuch von H. Meyer »Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.« (Berlin, Springer, 1903) wird die Methode, die Identität von Substanzen durch Mischschmelzpunkte zu prüfen, als von F. Blau herrührend bezeichnet. Demgegenüber sei hervorgehoben, daß ich diese Methode bereits einige Jahre vor Blau angewendet habe (Monatshefte für Chemie, 16, 111, 124 [1895]). **Zusatz bei der Korrektur:** Aus einer seither erschienenen Arbeit von Anschütz (Lieb. Ann., 353, 152 [1907]) ersehe ich übrigens, daß sie von Kipping und Pope wahrscheinlich ungefähr gleichzeitig mit mir benutzt und jedenfalls früher (1893) mitgeteilt wurde.

² Monatshefte für Chemie, 26, 1334 (1905).

der Aminoterephtalsäure erhaltenen kommt der neuen Ester-säure die Konstitution der 2-Aminoterephtal-1-methylester-säure zu; hiemit steht auch im Einklang, daß sie die größere Affinitätskonstante hat. Unter Anwendung der von mir¹ benutzten Benennungsweise ist die aus der Nitroterephtal-*a*-estersäure entstehende Aminoestersäure (da sich die Reihenfolge der Affinitätskonstanten beim Übergang von der Nitro- zur Aminogruppe umkehrt) als Aminoterephtal-*b*-methylestersäure, die bei der Veresterung der Aminoterephtalsäure erhaltene als Aminoterephtal-*a*-Estersäure zu bezeichnen.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 4330 (1902).
