

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

XX. Abhandlung:

Notiz über die 3-Nitrophthalestersäuren

von

Rud. Wegscheider,

k. M. k. Akad.

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

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Die Angaben über die Eigenschaften der 3-Nitrophthal-*a*-(2)-methylestersäure zeigen keine befriedigende Übereinstimmung. Die Estersäure gibt nach Lipschitz¹ ihr Krystallwasser im Vakuum nur sehr langsam ab. Für die bei 100° getrocknete Substanz fand er den Schmelzpunkt 144 bis 145°. Mc. Kenzie² fand den Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz zu 152 bis 153°. Ich³ habe vermutet, daß diese Verschiedenheit der Schmelzpunktsangaben auf Polymorphie beruht. Dieser Vermutung hat sich Kahn⁴ angeschlossen, der nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser den Schmelzpunkt 147 bis 148°, aus lauwarmem Wasser 153° fand. Die Schmelzpunktsangabe von Lipschitz hält er für zu niedrig, da das Trocknen bei 100° bereits teilweise Zersetzung bewirke.

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 793 (1900).

² Trans. Chem. Soc., 79, 1141 (1901).

³ Monatshefte für Chemie, 23, 321 (1902).

⁴ Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 3871 (1902).

Diese letztere Vermutung ist unzutreffend, wie aus folgendem Versuch hervorgeht. Verwendet wurde die von Lipschitz hergestellte Probe, welche zur Leitfähigkeitsmessung¹ gedient hatte. Sie wurde anhaltend auf 100° erhitzt und von Zeit zu Zeit der Schmelzpunkt bestimmt. Es wurde gefunden:

nach Stunden	15	68	128	280	363
Schmelzpunkt	150—151 $\frac{1}{2}$	148—149 $\frac{1}{2}$	147 $\frac{1}{4}$ —148 $\frac{1}{2}$	150—152	149—151

Würde in der Zeit, die zum Entwässern bei 100° erforderlich ist, eine erhebliche Zersetzung eintreten und diese den Schmelzpunkt beeinflussen, so müßte innerhalb 363 Stunden eine so weitgehende Zersetzung eintreten, daß der Schmelzpunkt bedeutende Veränderungen erleiden müßte.

Wohl aber rühren die Unterschiede der Schmelzpunktangaben zum Teil von der Schnelligkeit des Anheizens her, wobei aber nach dem vorhergehenden nur die Temperaturen über 100° von Einfluß sein können. An einer von Herrn E. Bondi hergestellten Probe wurden nach mehrjährigem Liegen folgende Beobachtungen gemacht. Das Präparat war 1 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 100° getrocknet worden. Als von 130° angefangen so langsam erhitzt wurde, daß das Thermometer durchschnittlich in 2 $\frac{1}{2}$ Minuten um einen Grad stieg, wurde gefunden: 1. in einem kurzen, engen, beiderseitig zugeschmolzenen Röhrchen Erweichen bei 146 $\frac{1}{2}$ °, Schmelzen bei 149 bis 152° (korr.); 2. in einem einseitig offenen Röhrchen 149 $\frac{1}{2}$ bis 152° (korr.). Im geschlossenen Rohr findet man also den Schmelzpunkt um eine Kleinigkeit niedriger als im offenen.² Dieselbe Probe gab aber den Schmelzpunkt 153 bis 154° (korr.), als sie in ein vorgewärmtes Bad eingesenkt wurde (Temperatur nach dem Eintauchen 138°) und dann bis 151° ziemlich rasch, von da ab langsam erwärmt wurde.

Diese Unterschiede reichen aber nicht aus, um die Unterschiede der Schmelzpunktangaben völlig aufzuklären. Es bleibt daher Polymorphie nach wie vor wahrscheinlich. Dem-

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 321 (1902).

² Diese Beobachtung wurde auch an anderen Proben der Estersäure gemacht.

entsprechend hat auch Gehringer an einem frisch dargestellten Präparat den Schmelzpunkt 144° wiedergefunden.¹

Ich habe daher versucht, unter dem Lehmann'schen Krystallisationsmikroskop die beiden Formen zu beobachten. Die wässrige Lösung gibt bei raschem Abkühlen entweder direkt oder nach vorhergegangener milchiger Trübung strauchartig angeordnete Trichiten, welche sich dann in wohlausgebildete Platten verwandeln; bei langsamem Abkühlen entstehen direkt die Platten. Letztere zeigten zwar verschiedene Umrisse, aber man konnte an ihnen immer innerhalb der Versuchsfehler identische Kantenwinkel auffinden; auch zeigten sie keinerlei nachfolgende Umwandlung. Aus dem Schmelzfluß erhielt ich meist fächerförmig angeordnete Nadeln. Bei raschem Abkühlen tritt glasiges Erstarren ein; durch gelindes Erwärmen kann dann Krystallisation bewirkt werden. Da die wohlkrystallisierte Substanz von Lipschitz nicht dem Trichitenstadium entspricht, tragen diese Beobachtungen zur Aufklärung der Schmelzpunktdifferenzen nichts bei. Wahrscheinlich hat die Infektion des Laboratoriums mit der stabilen Form das Auftreten der labilen verhindert.

Auch bei der 3-Nitrophtal-*b*-(1)-methylestersäure, bei der Kahn² ebenfalls Dimorphie vermutet, habe ich solche bei der Krystallisation aus Wasser unter dem Mikroskop nicht beobachten können. Es entstanden immer Rhomben mit gleichen Kantenwinkeln, zum Teil mit Abschrägung der spitzen Winkel. Der Schmelzfluß bot nichts charakteristisches.

Mit Rücksicht auf die Angaben von Mc. Kenzje³ habe ich unter dem Krystallisationsmikroskop auch auf das Auftreten von Mischkrystallen zwischen der *a*- und *b*-Estersäure geprüft, aber keine auffinden können. Als die Schmelzen der beiden Estersäuren in Berührung gebracht wurden, trat kein Hineinwachsen der Krystalle der einen Estersäure in die andere ein; vielmehr blieben die beiden Krystallarten durch einen

¹ Vergl. die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mitteilung von Wegscheider und Gehringer: »Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren mit Diazomethan«.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 3872 (1902).

³ Trans. chem. Soc., 79, 1140 (1901).

schmalen Raum getrennt. Aus Wasser krystallisierten beide Estersäuren nebeneinander.¹ Eine beschränkte Mischbarkeit ist hierdurch allerdings nicht ausgeschlossen.

Schließlich seien Messungen der Krystallformen der beiden 3-Nitroptalmethylestersäuren mitgeteilt, die Herr Hofrat V. Lang an von Herrn Erich Bondi dargestellten Präparaten auszuführen die Güte hatte.

Die *a*-Estersäure war aus 3-Nitroptalsäureanhydrid dargestellt und schmolz bei 149 bis 151°. Die meßbaren Krystalle wurden aus methylalkoholischer Lösung erhalten und enthielten ein Mol Wasser.

0·2176 g lufttrockene Substanz verloren bei zwölfstündigem Stehen im Vakuum über H₂SO₄ 0·0152 g oder 6·99%, berechnet für C₉H₇O₆N·H₂O 7·41%.

Die *b*-Estersäure war aus der Säure durch Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellt und ebenfalls aus Methylalkohol krystallisiert. Die Krystalle waren wasserfrei.

Über die Krystallform teilt Herr Hofrat v. Lang folgendes mit:

3-Nitroptal-*a*-methylestersäure.

Krystallsystem monoklinisch.

$$a : b : c = 0\cdot5883 : 1 : 0\cdot6731$$

$$ac = 111^\circ 16'$$

Formen: 100, 010, 110, 101, 111.

	Ger.	Beob.
$\left\{ \begin{array}{l} 100\cdot110 \\ 110\cdot\bar{1}\bar{1}0 \\ 110\cdot010 \end{array} \right.$	$= 28^\circ 44'$	$*28^\circ 44'$
	57 28	57 54
	61 16	61 16
$\left\{ \begin{array}{l} 010\cdot101 \\ 101\cdot001 \end{array} \right.$	57 54	57 38
	32 6	33 —
$\left\{ \begin{array}{l} 001\cdot111 \\ 001\cdot110 \end{array} \right.$	41 10	41 —
	71 27	$*71 27$
010·111	70 30	$*70 30$

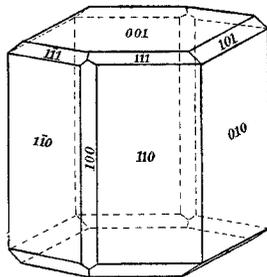


Fig. 1.

¹ Vergl. Lehmann, Krystallanalyse, Leipzig 1891, p. 13, 51.

Die Krystalle sind kurze Prismen, gebildet durch die Fläche 110 und beiderseits durch die Endfläche 001 geschlossen. Die anderen Flächen treten untergeordnet, zum Teil sehr schmal auf. Die Krystalle sind verhältnismäßig groß (bis 5 mm), spiegeln aber schlecht.

3-Nitrophtal-*b*-methylestersäure.

Krystallsystem monoklinisch.

$$a : b : c = 0.2678 : 1 : 0.2260$$

$$ac = 95^{\circ} 47'$$

Formen: 100, 010, 110, 101, $\bar{1}01$, $\bar{1}21$.

	Ger.	Beob.
$\left\{ \begin{array}{l} 110.010 = 75^{\circ} 6' \\ 110.\bar{1}10 \end{array} \right.$	$75^{\circ} 6'$	$*75^{\circ} 6'$
	29 48	
$\left\{ \begin{array}{l} 100.101 \\ 101.\bar{1}01 \\ \bar{1}01.\bar{1}00 \end{array} \right.$	46 29	46 10
	80 17	81 —
	53 14	$52\frac{1}{2}$
$\left\{ \begin{array}{l} 010.\bar{1}21 \\ \bar{1}21.\bar{1}\bar{2}1 \end{array} \right.$	70 20	
	39 20	
$\left\{ \begin{array}{l} 101.110 \\ \bar{1}\bar{2}1.101 \\ \bar{1}\bar{1}0.\bar{1}\bar{2}1 \end{array} \right.$	48 17	$*48 17$
	80 52	81 —
	50 51	
110.10 $\bar{1}$	54 40	$*54 40$

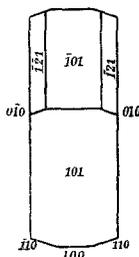


Fig. 2.

Die bis zu 6 mm langen Krystalle eigneten sich nicht zu genauen Messungen. Sie sind prismatisch nach der Z-Achse, wobei die Fläche 010 vorherrscht. An den Enden sind die Prismen durch die Flächen 101 und $\bar{1}01$ begrenzt, wobei noch untergeordnet die Fläche $\bar{1}21$ auftritt. Die beistehende Figur gibt die Projektion auf eine zur Z-Achse senkrechte Fläche.