

Über Methylaminoterephtalsäuren und andere Terephtalsäureabkömmlinge

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., **Franz Faltis**, **Siegmond Black** und **Oskar Huppert**.

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

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1911.)

Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche hatten den Zweck, geeignete Darstellungsmethoden für Methyl- und Dimethylaminoterephtalsäure ausfindig zu machen.

Sie wurden von den Herren Faltis 1905/7, Black 1907/9 und Huppert 1910/11 ausgeführt. Als Ausgangsmaterial diente teils käufliche Terephtalsäure, die zum Teil aus Mitteln beschafft wurde, die Herr Dr. I. Klimont dem einen von uns für solche Zwecke zur Verfügung gestellt hatte, teils eine unreine Terephtalsäure, welche die chemische Fabrik A. Lackmann & Cie. in Aussig als Nebenprodukt erhalten und den Herren Black und Huppert kostenlos überlassen hatte. Hierfür sei den Genannten bestens gedankt.

Die Säure von Lackmann war eine breiige Masse, welche durch teerige Produkte verunreinigt war. Dieses unreine Produkt wurde von Black auf folgende Weise gereinigt: Die Masse wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, in Alkali gelöst, filtriert und durch Einleiten von Kohlendioxyd eine geringe Menge von Verunreinigungen gefällt. Aus dem Filtrat wurde die Terephtalsäure mit Salzsäure gefällt. Da sie ein zu kleines Äquivalentgewicht zeigte, wurde sie behufs Reinigung in den Dimethylester übergeführt und dieser durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf den Schmelzpunkt 139 bis 140° gebracht. Er gab mit Dimethylester aus Terephtalsäure von Kahlbäum keine Schmelzpunktserniedrigung. Durch Verseifung des Neutralesters wurde die reine Säure gewonnen.

Behufs Darstellung der methylierten Aminoterephtalsäuren wurde die Terephtalsäure oder ihr Methylester nitriert, die

Nitrokörper reduziert und direkt oder nach vorhergehender Acetylierung methyliert.

Terephtalsäuredimethylester.

Er wurde aus Terephtalsäure nach Baeyer¹ dargestellt. Es genügt, für 1 g Terephtalsäure 7·5 cm³ Methylalkohol zu verwenden (Black). Bei Anwendung von 8·5 cm³ kristallisierten 0·90 g Ester aus, 0·12 g konnten durch Wasserzusatz gefällt werden. Daß der Ester sublimiert, haben schon Warren de la Rue und Müller beobachtet. Das Sublimieren ist schon bei 60° lebhaft (Huppert).

Nitrierung der Terephtalsäure (Faltis).

Die Nitrierung der Terephtalsäure wurde nach der Vorschrift von Wegscheider² vorgenommen, jedoch mit der Abänderung, daß die Pyroschwefelsäure durch die viel bequemer zu handhabende rauchende Schwefelsäure des Handels (mit 25% SO₃) ersetzt wurde. Die Ausbeute wurde hierdurch nicht geändert. Die reine Nitroterephtalsäure schmolz im Anschütz'schen Apparat bei 264·5 bis 265° unkor.³

Nitroterephtalsäuredimethylester (Huppert).

Nitroterephtalsäuredimethylester wurde bisher nur durch Veresterung der Nitroterephtalsäure hergestellt.⁴ Man kann ihn auch aus Terephtalester durch Nitrierung unter geeigneten Bedingungen in guter Ausbeute erhalten. Rauchende Salpetersäure (sp. G. 1·48), allein oder mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt, läßt bei 50° den Terephtalester noch größtenteils unverändert. Gut bewährt hat sich folgendes Verfahren:

20 g reinen Terephtalsäuredimethylesters wurden in ein Gemisch von 80 g Salpetersäure und 120 g rauchender Schwefelsäure (mit 7% SO₃) innerhalb 10 Minuten eingetragen und mindestens 30 Minuten stehen gelassen, da sonst

¹ Lieb. Ann., 245, 140 (1888). Vgl. Warren de la Rue und Müller, Ann. Chem. Pharm., 121, 89 (1862); Schwanert, ebendort, 132, 268 (1864); Stohmann, Kleber und Langbein, J. pr. Ch. (2), 40, 348 (1889); Ullmann und Schlaepfer, Ber. Dtsch. ch. G., 37, 2002 (1904); Einhorn und Güttler, ebendort, 42, 4841 (1909); Zelinsky und Glinka, ebendort, 44, 2310 (1911). Letztere geben den Schmelzpunkt zu 141 bis 142° an.

² Mon. f. Ch., 21, 623 (1900).

³ Der korrigierte Schmelzpunkt der reinen Nitroterephtalsäure wurde an verschiedenen Proben zu 270° gefunden. Wegscheider.

⁴ Ahrens, Ber. Dtsch. ch. G., 19, 1636 (1886); Wegscheider, Mon. f. Ch., 21, 627 (1900); 23, 407 (1902).

die Nitrierung unvollständig ist. Die eintretende starke Erwärmung muß aber durch zeitweilige Kühlung gemäßigt werden. Dann wird in 300 cm^3 Wasser gegossen. Die Hauptmenge des Nitroesters fällt aus; eine kleine, mit sauren Nebenprodukten verunreinigte Menge kann durch Ausäthern der Mutterlauge gewonnen werden. Der Nitroester wurde durch Verreiben mit sehr verdünntem Ammoniak und Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und auf den Schmelzpunkt 74° ¹ gebracht. Ausbeute 80 bis 90% der Theorie. Die in geringer Menge entstehenden sauren Nebenprodukte wurden nicht erschöpfend untersucht.

Nitriert man bei zu hoher Temperatur, so tritt teilweise Verseifung des Esters ein. Man erhält dann aus den ammoniakalischen Lösungen von der Reinigung des Neutralestere durch Ansäuern und Umkrystallisieren des durch Abfiltrieren oder Ausäthern gewonnenen Produkts aus Benzol 2-Nitroterephthal-1-(α -)-methylestersäure ² (bis 12% des Terephthalestergewichts), die durch den Schmelzpunkt (172°) und Mischschmelzpunkt erkannt wurde. Durch Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff nach den für die Veresterung der Nitroterephthalsäure vorliegenden Angaben ³ konnte sie in den Nitroterephthalsäuredimethylester (Smp. 74°) umgewandelt werden.

Mit Wasserdämpfen ist der Nitroterephthalsäuredimethylester flüchtig, wenn auch schwerer als der Terephthalsäureester. Er wird so leicht farblos erhalten.

Aminoterephthalsäure (Faltis).

Die Nitrosäure wurde nach der Vorschrift von Bittner ⁴ reduziert, und zwar in Mengen von je 40 g. Bei Anwendung dieser größeren Mengen schied sich nicht das weiße Zinndoppelsalz, sondern sofort die gelbe Aminosäure aus. Dies hängt wohl damit zusammen, daß die eintretende Erwärmung viel beträchtlicher war und infolgedessen mehr Chlorwasserstoff entwich. Waschen mit Wasser genügte, um fast reine Aminosäure zu bekommen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Über den Schmelzpunkt der Aminoterephthalsäure liegt noch keine genaue Angabe vor. Eine aus viel Wasser umkrystallisierte Probe zeigte Schmelzen bei 324 bis 325° korr. unter lebhafter Gasentwicklung. Das Bad war auf 260° vorgewärmt und dann rasch erhitzt worden. Daß sie durch Verseifung des reinen

¹ S. Wegscheider, Mon. f. Ch., 21, 628 (1900); H. Meyer, ebendort, 22, 781 (1901); Cohen und Mc. Candlish, J. chem. soc., 87, 1269 (1905).

² Wegscheider, Mon. f. Ch., 23, 405 (1902).

³ Wegscheider, Mon. f. Ch., 21, 627 (1900).

⁴ Mon. f. Ch., 21, 639 (1900); vgl. Cahn-Speyer, ebendort, 28, 803 (1907).

Esters farblos erhalten werden kann, wird im folgenden erwähnt.

Aminoterephtalsäuredimethylester.

A. Aus Aminoterephtalsäure (Black). Zur Darstellung des Esters eignet sich die von Cahn-Speyer¹ durchgeführte Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Zweckmäßig ist folgende Abänderung der Cahn-Speyersehen Vorschrift.

Je 20 g Aminosäure werden in ein Gemisch von 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 200 cm³ Methylalkohol eingetragen. Nach sechsständigem Erhitzen am Wasserbad wurde unter Kühlung mit Kalilauge alkalisch gemacht und das ausfallende Gemisch von Neutralester und Kaliumsulfat erschöpfend ausgewaschen. Ausbeute 18 g Neutralester.

B. Aus Nitroterephtalsäuredimethylester (Huppert). Die Reduktion dieses Esters ist schon von Warren de la Rue und Müller² und Ahrens,³ die aber keine näheren Angaben machen, ferner von J. B. Cohen und Mc. Candlish⁴ (mit Schwefelammon, aber nicht behufs Darstellung des Aminoesters) durchgeführt worden. Zweckmäßig erwies sich folgendes Verfahren:

10 g Nitroterephtalester wurden mit 16 g Zinn und 28 cm³ 40 prozentiger Salzsäure zusammengebracht. Nach einigen Minuten tritt starke Erwärmung, die bis zum starken Aufkochen der Salzsäure gehen kann, und Verflüssigung ein. Sobald Verflüssigung eingetreten ist, wird gekühlt. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen Brei. Nun wurde abgesaugt, das Zinndoppelsalz mit Ammoniak und der zur Lösung des Schwefelzinns erforderlichen Menge Schwefelammoniums⁵ versetzt. Hierbei blieb die Hauptmenge des Aminoesters farblos, aber noch nicht ganz rein (Smp. ungefähr 126°) ungelöst. Die Schwefelammoniumlösung enthält nur sehr geringe Mengen. Zu ihrer Gewinnung wurde angesäuert, das Zinnsulfid mit Alkohol ausgekocht und die saure Lösung ausgeäthert. Eine etwas größere, aber auch nicht bedeutende Menge konnte bisweilen aus dem Filtrat vom Zinndoppelsalz durch Neutralisieren mit Natriumcarbonat und Versetzen mit Natriumacetat, Auskochen des dabei entstehenden Niederschlages mit Alkohol und Ausäthern des Filtrats gewonnen werden. Zur Reinigung diente Umkrystallisieren aus Benzol. Ausbeute über 60% der Theorie. Die Identität des Aminoterephtalesters wurde durch einen Mischschmelzpunkt

¹ Mon. f. Ch., 28, 808 (1907).

² Ann. Ch. Pharm., 121, 92 (1862).

³ Ber. Dtsch. ch. G., 19, 1636 (1886).

⁴ J. chem. soc., 87, 1269 (1905).

⁵ Entzinnung nach Wegscheider, Mon. f. Ch., 28, 822 (1907).

mit einer nach der Vorschrift von Cahn-Speyer¹ aus Aminoterephtalsäure bereiteten Probe erwiesen.

Der Aminoterephtalsäuredimethylester ist mit Wasserdampf leichter flüchtig als der Nitroterephtalsäureester, dagegen schwerer als der Terephtalsäureester. Bei der Wasserdampfdestillation wird er ebenso wie bei der Behandlung mit Tierkohle² weiß erhalten. Durch Verseifen der weißen Probe wurde auch die Aminoterephtalsäure weiß erhalten;³ sie färbte sich aber rasch gelb.

Acetaminoterephtalsäuredimethylester.

Cahn-Speyer¹ hat bereits die Darstellung dieses Stoffes durch Acetylieren des Aminoterephtalsäureesters kurz erwähnt und seinen Schmelzpunkt zu 167° gefunden. Man erhält ihn durch kurzes Kochen des Aminoesters mit Essigsäureanhydrid. Bei Anwendung der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid tritt sofort Lösung ein; beim Erkalten erstarrt das Ganze. Das durch Eintragen in Wasser vom Essigsäureanhydrid befreite Rohprodukt schmolz bei 159 bis 161° und wurde durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol auf den Schmelzpunkt 167° korr. gebracht. Bei weiterem Erhitzen bleibt der Stoff flüssig. Mit dem nicht acetylierten Ester gibt er den Mischschmelzpunkt 113 bis 145°. Er krystallisiert in flockigen weißen Büscheln. Durch den Mischschmelzpunkt erwies er sich als identisch mit einer aus acetaminoterephtalsäurem Silber mit Jodmethyl erhaltenen analysierten⁵ Probe (Faltis).

In der Mutterlauge bleibt beim Umkrystallisieren etwas Diacetylaminoterephtalsäuredimethylester (Black).

Für die Darstellung des Acetaminoesters genügt es, den Aminoester mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 5 Minuten (vom Beginn des Siedens gerechnet) zu kochen. Die auf etwa 60° abgekühlte Lösung wurde noch vor

¹ Mon. f. Ch., 28, 807 (1907).

² Cahn-Speyer, Mon. f. Ch., 28, 805 (1907).

³ Vgl. Auspitzer, Mon. f. Ch., 31, 1300 (1910).

⁴ Mon. f. Ch., 28, 816 (1907).

⁵ Siehe die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Arbeit von Wegscheider und Faltis.

Beginn der Krystallisation in Wasser eingetragen. Aus den beim Umkrystallisieren mit Methylalkohol erhaltenen niedriger schmelzenden Mutterlaugenfraktionen, welche diacetylierten Ester enthielten, konnte durch 15stündiges Kochen mit Wasser noch weiterer Monoacetylaminoester gewonnen werden. Die Acetylierung des Aminoesters tritt auch schon ein, wenn man ihn mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid 10 Minuten auf 100° erhitzt; hierbei tritt keine Verflüssigung ein.

Der Acetaminoterephtalsäuredimethylester verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen; bei 130° gibt er ein Sublimat. Seine Lösungen fluoreszieren nicht (Huppert).

Diacetylamino-terephtalsäuredimethylester (Black).

In die Amidogruppe vieler Amine können zwei Säurereste (insbesonders Acetyle) eingeführt werden.¹ Es ist daher zu erwarten, daß auch Diacetylalkömmlinge von aromatischen Aminosäureestern hergestellt werden können. Es scheint zwar nur ein hierher gehöriger Stoff (der Diacetylanthranilsäuremethylester von H. Erdmann²) bekannt zu sein. Aber es ist immerhin nicht überraschend, daß auch bei der Acetylierung des Aminoterephtalsäureesters ein Diacetylprodukt entsteht, zumal nach Uiffers und v. Janson sowie Sudborough³ Orthosubstituenten die Diacetylierung von Aminen erleichtern.

Der Diacetylamino-terephtalsäuredimethylester wurde aus den niedrig schmelzenden Fraktionen dargestellt, welche aus dem bei der Acetylierung des Aminoterephtalsäureesters durch 20 Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Rohprodukt beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol abfielen.

¹ Vgl. Bistrzycki und Uiffers, Ber. Dtsch. ch. G., 27, 91 (1894); Uiffers und v. Janson, ebendort, p. 93; Chattaway und Orton, ebendort, 33, 2396 (1900); Sudborough, Chem. Zentr. (1901), I, 836; Blanksma, Chem. Weekblad, 6, 717 (1909); Franchimont und Dubsky, Rec. trav. chim., 30, 183 (1911); ferner die in diesen Arbeiten und bei H. Meyer (Analyse und Konstitutionsermittlung, 2. Aufl. [1909], 758) zitierte Literatur. Eine bemerkenswerte Umlagerung eines diacylierten Amins findet sich bei Mc. Corman und Marples, Chem. Zentr. (1907), I, 1199.

² Ber. Dtsch. ch. G., 32, 3571 (1899). Die freie Diacetylanthranilsäure ist von Bedson beschrieben, aber von Bogert und Gotthelf nicht wiedererhalten worden.

³ Siehe die früher angegebenen Abhandlungen oder Schmidt, Sammlung chem.-technischer Vorträge, 7, 318 (1902).

Durch fortgesetztes Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel wurde der diacetylierte Ester rein erhalten.

Er krystallisiert aus Methylalkohol in großen tafelförmigen farblosen Krystallen. Herr Hofrat V. v. Lang hatte die Güte, sie zu untersuchen und teilt darüber folgendes mit:

»Krystallform triklin.

$$bc = 83^{\circ} 18' \quad 010.001 = 91^{\circ} 12'$$

$$ca = 94 \quad 32 \quad 001.100 = 85 \quad 22$$

$$ab = 83 \quad 45 \quad 100.010 = 96 \quad 19$$

$$a : b : c = 0.5240 : 1 : 0.7912.$$

Beobachtete Flächen 010, 001, 011, 110, $\bar{1}10$.

	Gerechnet	Beobachtet
$\left[\begin{array}{l} 110.010 \\ 010.\bar{1}10 \\ \bar{1}10.\bar{1}\bar{1}0 \end{array} \right.$	$67^{\circ} 28'$ 57 32 55 0	$*67^{\circ} 28'$ *57 32
$\left[\begin{array}{l} 010 \cdot 011 \\ 011.001 \\ 010.001 \end{array} \right.$	52 40 38 32 91 12	$*52 \quad 40$ $*38 \quad 32$ 91 9
110·001	86 16	$*86 \quad 16$
110·011	72 59	72 46
$\bar{1}10.001$	94 28	93 42 appr.
$\bar{1}10 \cdot 011$	74 40	74 44

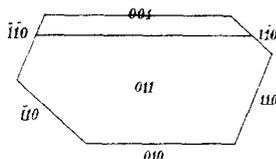


Fig. 1.

Die Krystalle sind in beistehender Figur in horizontaler Projektion dargestellt.«

Der Diacetylaminoterephthalsäuredimethylester schmilzt bei 74 bis 76°.

I. 0·2286 g Substanz gaben 0·4807 g CO₂ und 0·1133 g H₂O.

II. 0·1980 g gaben bei der kombinierten Methoxyl- und Methylimidbestimmung 0·3282 g AgJ (die Abscheidung des AgJ trat nur bei der Methoxylbestimmung ein).

Gef. C 57·33%, H 5·55%, OCH₃ 21·91%; ber. für C₁₄H₁₅O₆N = C₁₂H₉O₄N(OCH₃)₂ C 57·31%, H 5·16%, OCH₃ 21·16% (für das Monoacetylprodukt C₁₂H₁₃O₅N = C₁₀H₇O₃N(OCH₃)₂: C 57·35, H 5·22, OCH₃ 24·71%).

Wie zu erwarten, entstand der Körper auch aus fertigem Acetaminoterephtalsäureester. Als 2·5 g des monoacetylierten Esters mit 15 g Essigsäureanhydrid 8 Stunden gekocht wurden, krystallisierten beim Erkalten 0·4 g unverändert aus; Einengen des Filtrats im Vakuum gab noch eine unbedeutende Krystallisation (0·04 g) des Monoacetylesters. Als nun die Mutterlauge in Wasser gegossen wurde, entstand eine ölige, nach längerem Stehen erstarrende Abscheidung (1·3 g) von rohem Diacetyloxyester (Schp. 67 bis 74°). Auch bei Mitverwendung von entwässertem Natriumacetat und nachfolgendem Eintragen in Wasser wurde keine vollständige Diacetylierung erzielt.

Der diacetylierte Ester wurde durch reines Wasser glatt zum Monoacetaminoterephtalsäureester verseift. Schon nach 2 Stunden ist die Verseifung beträchtlich, nach 14stündigem Erhitzen zeigte die nach dem Erkalten abgesaugte Substanz ohne weiteres den Schmelzpunkt 164 bis 165°; der Mischschmelzpunkt mit monoacetyliertem Ester gab keine Erniedrigung.

Bei Gegenwart von Alkali ist die Verseifung schon bei Zimmertemperatur viel energischer, aber weniger glatt. Eine Suspension des diacetylierten Esters in Wasser wurde mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt und in einer Reibschale unter öfterem Verreiben eine halbe Stunde stehen gelassen. Das Ungelöste schmolz bei 75 bis 145°, war also schon reich an Acetaminoterephtalester. Es war aber auch teilweise Verseifung der Estergruppe eingetreten; denn die alkalische Lösung gab beim Ansäuern eine Fällung, die zwischen 180 bis 235° teilweise schmolz und sich dann zersetzte.

Allgemeines über die Stickstoffmethylierung der Aminoterephtalsäure (Faltis).

Zur Darstellung der am Stickstoff methylierten Säuren wurde hauptsächlich mit Dimethylsulfat¹ gearbeitet; nur wenige Versuche wurden mit Jodmethyl gemacht. Die Darstellung der

¹ Eine reichhaltige Zusammenstellung der Literatur über Stickstoffmethylierung mit Dimethylsulfat findet sich bei Johnson und Guest, J. am. chem. soc., 32, 761 (1910).

Dimethylaminosäure macht keine besonderen Schwierigkeiten. Dagegen gelingt es nicht, die monomethylierte Säure einigermaßen glatt zu erhalten. Hierdurch weicht die Aminoterephtalsäure wesentlich von den Aminobenzoensäuren ab, welche unter geeigneten Bedingungen die monomethylierten Säuren in recht guter Ausbeute geben;¹ glatt verläuft die Bildung der monomethylierten Aminobenzoensäuren allerdings auch nicht.²

Bei der Aminoterephtalsäure bilden sich immer monomethylierte und dimethylierte Säure nebeneinander, auch wenn noch viel unmethyliert geblieben ist. Da überdies die Identifizierung der Produkte nicht in einfacher Weise möglich und die Trennung schwierig ist, ist die Methylierung der Aminoterephtalsäure zur Darstellung der Monomethylaminosäure nicht vorteilhaft.

Der Fortschritt der Methylierung kann nämlich nicht lediglich aus Schmelzpunktsbestimmungen erkannt werden. Denn die Mono- und Dimethylsäure haben nur wenig (um 8°) verschiedene Schmelzpunkte und geben beim Mischen gleicher Teile eine verhältnismäßig geringfügige Schmelzpunktserniedrigung (ungefähr 8° gegen die niedriger schmelzende Monomethylaminosäure). Noch mehr aber kommt in Betracht, daß ein Zusatz von unmethylierter Säure zur Monomethylaminoterephtalsäure überhaupt keine merkliche Schmelzpunktdepression gibt. Beispielsweise war eine Substanz mit 5·48% CH₃ (berechnet für Monomethylsäure 7·70%) weder durch den Schmelzpunkt, noch durch den Mischschmelzpunkt von reiner Monomethylsäure zu unterscheiden.

Zur Charakterisierung der Fraktionen mußte daher von der Analyse (Methylimidbestimmung nach Herzig und Meyer) reichlich Gebrauch gemacht werden. Dabei ist zu beachten, daß auch bei methyldarmen Gemischen das Zurückfließenlassen des Jodwasserstoffs und neuerliches Abdestillieren³ zu empfehlen

¹ Vgl. z. B. H. Meyer, *Mon. f. Ch.*, 21, 930 (1900); Willstätter und Kahn, *Ber. Dtsch. ch. G.*, 37, 408 (1904); Johnston, *Chem. Zentr.* (1905), II, 44.

² Houben mit Brassert und Schottmüller. *Ber. Dtsch. ch. G.*, 39, 3233 (1906); 42, 3739 (1909).

³ Herzig und Meyer, *Mon. f. Chem.*, 15, 619 (1894).

ist, indem öfter ein nicht unerheblicher Prozentsatz an Methylimid dabei gewonnen wurde.

So z. B.: 0·2353 g Substanz gaben 0·0926 g JAg bei der ersten Bestimmung, entsprechend 2·52% CH_3 , 0·0307 g JAg bei der zweiten Bestimmung, entsprechend 0·83% CH_3 .

Mit Rücksicht auf die Bildung von Estersäuren bei der Methylierung¹ ist ferner zu beachten, daß ein erheblicher Prozentsatz des Methylimids bei der kombinierten Methoxyl- und Methylimidbestimmung bereits bei ersterer abgespalten wird:² z. B.:

0·2923 g esterfreies Gemisch gaben bei der Methoxylbestimmung 0·0618 g JAg, entsprechend 1·35% CH_3 , bei der nachfolgenden Methylimidbestimmung 0·1781 g JAg, entsprechend 3·90% CH_3 .

0·2942 g esterfreies Gemisch gaben bei der Methoxylbestimmung 0·1217 g JAg, entsprechend 2·65% CH_3 , bei der Methylimidbestimmung 0·3246 g JAg, entsprechend 7·06% CH_3 .

0·1890 g Monomethylsäure gaben bei der Methoxylbestimmung 0·0533 g JAg, entsprechend 1·80% CH_3 .

0·1868 g Dimethylsäure gaben bei der Methoxylbestimmung 0·0444 g JAg, entsprechend 1·52% CH_3 , bei der Methylimidbestimmung 0·3656 g JAg, entsprechend 12·52% CH_3 .

Allerdings tritt die Silbernitrattrübung erst nach längerem Erhitzen des Jodwasserstoffs und beim Überdestillieren desselben ins zweite Kölbchen ein. Wenn man aber das Erhitzen der Jodwasserstoffsäure am Rückflußkühler wie bei der normalen Methoxylbestimmung vornimmt, so daß der Dauer des lebhaften Siedens keine Grenze gesetzt ist, so kann man bedeutend mehr Methyl abspalten. So lieferten 0·1732 g Dimethylsäure nach einstündigem Kochen 0·1131 g JAg, entsprechend 4·18 CH_3 . Dementsprechend liefern auch die Ester der Mono- und Dimethylaminosäure bei der Methoxylbestimmung um 1 bis 1·5% zuviel Methyl.

Bei der Abscheidung der Säuren aus alkalischer Lösung ist zu beachten, daß ihre Löslichkeit in Wasser durch Salze beträchtlich (anscheinend am stärksten bei der Dimethylaminosäure) erhöht wird.

¹ Wie das Überwiegen der Bildung von Estern oder am Stickstoff methylierten Produkten bei der Methylierung der Kalisalze von der Konstitution der Aminosäure abhängt, ist von Wheeler mit Johns und Hoffman untersucht worden (Chem. Zentr. [1910], II, 156, 798).

² Vgl. hierzu insbesondere Goldschmiedt, Mon. f. Ch., 27, 849 (1906), ferner die einschlägigen Literaturangaben bei H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 2. Aufl. (Berlin, 1909), 840.

Zur Trennung diente Umkrystallisieren aus Alkohol. Hierbei ist die Dimethylaminosäure verhältnismäßig leicht rein zu erhalten, da sie bei Zimmertemperatur bedeutend schwerer löslich ist als die beiden anderen Säuren. Dagegen bilden Amino- und Methylaminosäure, wie auch aus dem Mischschmelzpunkt hervorgeht, sehr schwer trennbare Mischkrystalle. Bei Operationen, welche erhebliche Mengen dimethylierter Säure lieferten, war der Gang des Umkrystallisierens im wesentlichen folgender: Der ungelöst gebliebene Teil und der, welcher beim Erkalten ausfällt, ist weißlichgelb, schmilzt gewöhnlich zwischen 265 und 270° und enthält zum weitaus größten Teil Dimethylsäure. Dann folgt gewöhnlich (beim Einengen) eine kleine Fraktion von etwas tieferem Schmelzpunkt (Gemisch von Mono- und Dimethylsäure), dann bei weiterem Einengen eine größere Fraktion, die gewöhnlich bei ungefähr 264 bis 267° schmilzt und größtenteils Monomethylsäure enthält. Die späteren Fraktionen, die zwischen 270 und 280° unter Dunkelfärbung schmelzen oder im Anschütz'schen Apparat überhaupt nicht mehr zum Schmelzen zu bringen sind, sondern nur dunkel und weich werden, enthalten Monomethylsäure neben viel unmethylierter Säure. Diese Fraktionen sind zur Gewinnung der Monomethylsäure durch Umkrystallisieren nicht mehr geeignet wegen der ziemlich gleichen Löslichkeit derselben in Alkohol, Aceton (leicht löslich) und Äther (schwer löslich). In Benzol sind alle Säuren so gut wie unlöslich.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche sind größtenteils in der Absicht ausgeführt worden, günstige Bedingungen für die Darstellung der Monomethylaminoterephtalsäure zu finden.

Methylierung der Aminoterephtalsäure mit Jodmethyl und Kali (Faltis).

Bei dieser Reaktion konnte bereits Cahn-Speyer¹ Methylaminoterephtalsäure isolieren, allerdings wohl nicht in reinem Zustand. Die folgenden Versuche zeigen, daß bei energischer Einwirkung viel dimethylierte Säure entsteht, bei gelinder Einwirkung die Methylierung aber so unvollständig ist, daß die

¹ Mon. f. Ch., 28, 812 (1907).

Reaktion sich zur Darstellung der monomethylierten Säure kaum eignet.¹

α) 0·5 g Säure wurden in 30 cm³ Methylalkohol gelöst und in der Wärme 1 g Jodmethyl und dann soviel methylalkoholischer Kalilauge dazugegeben, als der Bildung des sauren Salzes entspricht. 0·18 g estersäurehaltige Säure fiel sofort aus (Schp. 256°, nach dem Verseifen viel höher), war also zur Hauptsache unmethylierte Säure. Die alkoholische Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in wässrigem Alkali gelöst und mit Salzsäure gefällt: 0·3 g vom Schmelzpunkt 252 bis 253°, nach Auskochen mit Benzol, wodurch Spuren von Estersäure extrahiert wurden, vom Schmelzpunkt 255 bis 280°. Das Gemisch beider Fraktionen enthielt 2·6% CH₃.

β) 3 g Aminosäure wurden in heißem Methylalkohol gelöst, mit 7 g Jodmethyl (= 3 Mole) und methylalkoholischer Kalilauge (= 2 Mole KHO) versetzt und unter zeitweiligem Zusatz von Alkali längere Zeit am Wasserbad erhitzt. Durch Abdestillieren des Alkohols, Lösen in Wasser und Füllen mit Salzsäure wurden 1·9 g vom Schmelzpunkt 278·5 bis 280° gewonnen, die 2·10% CH₃ enthielten.

γ) 3 g Säure wurden in wässrigem Alkali (4 Mole) gelöst und mit 12 g Jodmethyl (zirka 5 Mole) unter beständigem Alkalisichhalten gekocht. Nach einiger Zeit wurden noch 5 g Jodmethyl dazugefügt. Das nach dem Neutralisieren ausfallende Reaktionsprodukt (1·7 g) schmolz nach dem Verseifen bei 274 bis 275°. Die weiße Säure war reine Dimethylsäure, wie der Mischschmelzpunkt mit dieser bewies, der ebenfalls bei 274 bis 275° lag. Der Mischschmelzpunkt mit Monomethylsäure gab eine Depression auf 256 bis 260°.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf das trockene Kalisalz der Aminoterephtalsäure.

Trockenes neutrales Kalisalz wurde mit frisch destilliertem Dimethylsulfat 10 Minuten gekocht. Die aus dem Reaktionsprodukt gewonnene Substanz gab nach dem Verseifen durch Ausfällen mit Salzsäure eine Hauptfraktion (4·5 g aus 5·5 g Säure), die bei 265 bis 269° schmolz und 9·71% CH₃ enthielt (Faltis).

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurde die Aufarbeitung vollständiger durchgeführt. Die Ausbeute an Dimethylaminosäure war nicht befriedigend. Daneben wurden nicht unbeträchtliche Mengen (mehr als 10% der angewendeten Säure)

¹ Wesentlich bessere Ergebnisse werden erhalten, wenn man von der 2-Aminoterephtal-4-methylestersäure ausgeht. Siehe diesbezüglich die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit von Wegscheider und Huppert.

einer Substanz erhalten, die sich beim teilweisen Neutralisieren des mit Wasser behandelten Reaktionsgemisches ausschied. Nach dem Umkrystallisieren zeigte sie den Schmelzpunkt 268° und die Zusammensetzung der Methylaminoterephthalsäure.

0·1668 g gaben nach Herzig-Meyer 0·2005 g AgJ.

CH_3 gef. 7·69%; ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}(\text{CH}_3)$ 7·70%.

Ferner wurden Substanzen erhalten, die sirupös blieben und in Wasser sehr leicht löslich waren. Bei der Methylimidbestimmung zeigte sich durch die Bildung von Schwefelsilber, daß sie schwefelhaltig waren.

0·2666 g gaben nach der Reinigung des Silberjodidniederschlages mit verdünnter Salpetersäure 0·7030 g AgJ, entsprechend 16·87% CH_3 .

Da die Eigenschaften das Vorliegen eines Betains der Aminoterephthalsäure unwahrscheinlich machen, kann der hohe Methylgehalt vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß ein Gemisch von Dimethylanilinsulfosäure ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 13·71% CH_3) und Trimethylanilinsulfosäure ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$, 20·95% CH_3) vorlag (Black).

Einwirkung von Dimethylsulfat auf aminoterephthalsaures Kali in methylalkoholischer Lösung (Faltis).

Methylalkohol ist ein ungeeignetes Lösungsmittel, da die Methylierung selbst bei großem Dimethylsulfatüberschuß sehr unvollständig bleibt.

α) 3 g Aminosäure wurden in heißer Methylalkohollösung mit wenig Dimethylsulfat (1·05 g = $\frac{1}{2}$ Mol) und dann mit methylalkoholischer Kalilauge (1 Mol KHO) versetzt. Hauptmenge (1·7 g) fiel aus dem neutralen Gemisch sofort aus: Schmelzpunkt 262 bis 264° , 1·54% CH_3 . Eine kleine Fraktion (0·3 g) vom Schmelzpunkt 270 bis 285° zeigte einen Methylgehalt von 3·59%.

β) Wie bei α , aber 2 Mole Dimethylsulfat (4·2 g) und 4 Mole Kalilauge. Die Hauptfraktion (1·4 g), durch Einengen der mit Wasser versetzten Lösung und Ansäuern mit Salzsäure gewonnen, schmolz bei 293 bis $294\frac{1}{2}^{\circ}$, Methylgehalt 1·70%.

γ) Wie bei β , aber 2 Mole Kalilauge: Hauptmenge (2·45 g) hatte einen Schmelzpunkt von $281\frac{1}{2}$ bis 283° und einen Methylgehalt von 1·91%.

δ) Auf 3 g Aminosäure (1 Mol) wurden 21 g Dimethylsulfat (10 Mole) verwendet und 2 Mole Kalilauge. Es wurde längere Zeit gekocht und von Zeit zu Zeit Alkali nachgegossen, um das Ausfallen der Säure zu verhindern. Schließlich

wurde alkalisch gemacht, der Methylalkohol abdestilliert und aus wässriger Lösung mit Salzsäure gefällt: 2·6 g vom Methylgehalt 3·35%.

Einwirkung von Dimethylsulfat und wässriger Kalilauge auf Aminoterephtalsäure (Faltis).

Aminoterephtalsäure wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, Dimethylsulfat hinzugegeben und bis zum Verschwinden des Dimethylsulfats gekocht, Dabei wurde von Zeit zu Zeit Kalilauge hinzugefügt, um das Ausfallen der Säure infolge Sauerwerdens der Flüssigkeit zu verhindern. Dann wurde mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert.

α) 17·3 g eines Gemisches unvollständig methylierter Säure von anderen Versuchen, 12·1 g Dimethylsulfat (1 Mol). Durch Fällung und Eindampfen zwei Fraktionen: 1. 9·3 g, Schmelzpunkt 251 bis 255°, 5·00% CH₃; 2. 7·5 g, Schmelzpunkt 263 bis 273°. Beide Fraktionen vereint und nochmals mit 14 g (1½ Mole) Dimethylsulfat behandelt. Die Fällung schmolz dann bei 255 bis 259° und enthielt 9·5% CH₃, also bereits viel Dimethylsäure. Das Umkrystallisieren lieferte 8·25 g rohe Dimethylsäure und nur 3·5 g rohe Monomethylsäure (20% des Ausgangsmaterials), woraus 2 g reine Monomethylsäure gewonnen werden konnten.

β) 10 g Aminoterephtalsäure, 17·5 g Dimethylsulfat (2½ Mole) in einer Operation. Erhalten 4·6 g Dimethylfraktionen, 1·4 g (14%) roher Monomethylfraktionen.

γ) Bei geringerem Zusatz von Dimethylsulfat (10·5 g Säure, 10·5 g Dimethylsulfat = 1·5 Mole) wurde das Verhältnis nicht günstiger, indem sich allerdings bedeutend weniger Dimethylsäure bildete (2·1 g unreine Dimethylsäure), die Monomethylfraktion aber auch bloß 1·8 g betrug und alle späteren Fraktionen sehr viel unmethylierte Säure enthielten, wie ihr hoher Schmelzpunkt zeigte.

Einwirkung von Dimethylsulfat, Bariumcarbonat und Wasser auf Aminoterephtalsäure.

Eine bessere Ausbeute an Monomethylsäure als bei den übrigen Versuchen zur Methylierung der Säure wurde erhalten, als man das Alkali durch Bariumcarbonat ersetzte. Dies geschah in der Hoffnung, daß die Monomethylierung glatter vor sich gehen werde infolge der großen Bildungstendenz des Bariumsulfats, womit überdies der Vorteil verbunden war, daß das gebildete BaSO₄ und der etwaige Überschuß an BaCO₃ leicht entfernt werden kann. Die Menge des letzteren wurde immer so gewählt, daß etwas mehr davon in Verwendung kann als der

Bildung des neutralen Ba-Salzes der Aminosäure und der Bildung des Ba SO_4 aus dem Dimethylsulfat entspricht. $1\frac{2}{3}$ Mole Dimethylsulfat für 1 Mol Säure wurde als das günstigste Ausmaß zur Monomethylierung gefunden. Es wurde also folgendermaßen vorgegangen:

10 g Aminosäure werden mit 30 g Ba CO_3 ($= 2\frac{3}{4}$ Mole) fein verrieben und in $\frac{1}{2}$ l Wasser aufgeschlämmt. Am Wasserbad geht dann das Ba-Salz der Säure unter CO_2 -Entwicklung in Lösung; dann wird 11.6 g Dimethylsulfat ($= 1\frac{2}{3}$ Mol) dazugegeben und zirka eine Viertelstunde am Wasserbad unter Rückflußkühlung erwärmt. Nach dieser Zeit hat die Reaktion, die sich durch Entwicklung von CO_2 -Blasen kundgegeben hat, aufgehört und ist alles Dimethylsulfat verschwunden. Dann wird zur Trockne verdampft, weil sich dies bei dem schlechten Ergebnis der direkten Ausfällung mit Salzsäure aus der Ba-Salzlösung (50 bis 60%) doch nicht vermeiden läßt; dann wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Na_2CO_3 in konzentrierter Lösung alles Organische als Na-Salz in Lösung gebracht und gleich mit etwas überschüssiger Kalilauge verseift, weil sich regelmäßig etwas Estersäure bildet, welche das Umkrystallisieren und Trennen kompliziert. Dann wird mit Salzsäure gefällt, wobei zirka 85% sofort ausfallen, zirka 13% fast reine Dimethylsäure in großen Krystallen, sich allmählich beim Einengen der schwachsauren Lösung ausscheiden. So werden zirka 35% Dimethylsäure, zirka 33% an Monomethylfraktionen von richtigem Schmelzpunkt und zirka 25% an Gemisch von un- und monomethylierter Säure gewonnen. Letzteres Gemisch kann weiter methyliert werden¹ (Faltis).

Bei Wiederholungen dieses Verfahrens gelang es aber nicht mit Sicherheit, eine so hohe Ausbeute an Monomethylsäure zu erzielen. Auch bei Herabminderung der Dimethylsulfatmenge auf die Hälfte der im vorigen angegebenen wurde kein befriedigendes Ergebnis erzielt. Zwar stieg das Gewicht der rohen Monomethylaminoterephtalsäurefraktion an, aber sie bestand zur Hälfte aus unmethylierter Säure.

Daher wurde für die Darstellung der monomethylierten Säure die direkte Methylierung der Aminoterephtalsäure verlassen. Dagegen läßt sich Dimethylaminoterephtalsäure unter

¹ Mit Rücksicht darauf, daß sich Bariumcarbonatzusatz bei der Methylierung der Aminoterephtalsäure bewährt hatte, wurde auch Anthranilsäure mit Dimethylsulfat und Bariumcarbonat methyliert. Ein Teil der Methylanthranilsäure wurde zwar sofort in sehr reinem Zustand erhalten, aber die Gesamtausbeute war unbefriedigend.

Anwendung von Bariumcarbonat sehr gut darstellen. Zu diesem Zweck wurde folgendermaßen verfahren:

25 g Aminosäure wurden mit 135 g Bariumcarbonat gut verrieben, in einem Kolben mit 2·5 l Wasser versetzt und erwärmt, bis keine Kohlendioxydentwicklung wahrgenommen wurde. Nach Hinzufügen von 55 g Dimethylsulfat wurde so lange am Wasserbad erwärmt, bis wieder keine Kohlendioxydentwicklung wahrgenommen wurde. Dann wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit der der angewendeten Aminosäuremenge äquivalenten Menge Natriumcarbonatlösung aufgenommen, am Wasserbad erwärmt und vom Ungelösten abfiltriert. Die Lösung wurde behufs Verseifung mit wenig Kalilauge versetzt, stark eingeeignet und vorsichtig mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde durch Alkohol in 16·5 g Dimethylsäure, die größtenteils ungelöst blieb, und in 1·5 g einer bei 248° schmelzenden Fraktion zerlegt. Aus dem sauren Filtrat wurden durch Einengen 6·0 g Dimethylsäure erhalten. Die Gesamtausbeute an Dimethylaminoterephtalsäure betrug somit 22·5 g (Black).

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Aminoterephtalsäuredimethylester (Huppert).

Die Einwirkung wurde bei niedriger Temperatur vorgenommen, um zur monomethylierten Säure zu gelangen, aber ohne befriedigenden Erfolg.

Bei zehnstündigem Stehen des Aminoterephtalsäuredimethylesters mit Dimethylsulfat ist die Einwirkung nur gering. Daher wurden 1·8 g Ester mit Dimethylsulfat versetzt und 4 Stunden der Temperatur des siedenden Chloroforms ausgesetzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser blieben 1·4 g vom Schmelzpunkt 75 bis 100° ungelöst. Die wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht, wobei allmählich 0·35 g vom Schmelzpunkt 55 bis 65° herausfielen. Aus dem bei 75 bis 100° schmelzenden Anteil wurde durch Behandeln mit kaltem Methylalkohol der leichter lösliche Teil ausgezogen und aus Benzol umkrystallisiert. Die unscharf bei 70° schmelzende Probe gab bei der Methoxybestimmung 13·2, bei der Methylimidbestimmung 8·4, zusammen $21·6\%_{10}$ CH₃ und enthielt daher beträchtliche Mengen des Esters der Dimethylaminosäure. Der in kaltem Methylalkohol schwer lösliche Anteil schmolz bei 100 bis 110° und mußte daher noch unmethylierten Ester enthalten.

Methylierung der Acetaminoterephtalsäure mit Dimethylsulfat (Faltis).

Die Hoffnung, daß die Methylaminoterephtalsäure aus der Acetaminoterephtalsäure¹ mit Dimethylsulfat (über die Methyl-

¹ Cahn-Speyer, Mon. f. Ch., 28, 814 (1907); Bogert, Wiggin und Sinclair, J. am. chem. soc., 29, 86 (1907).

acetaminoterephtalsäure) glatter erhältlich sein werde als aus der Aminoterephtalsäure, hat sich nicht erfüllt, da in wässriger Lösung keine Einwirkung erzielt wurde, bei Anwendung des trockenen K-Salzes aber die Acetylgruppe leicht abgespalten wird und das Versuchsergebnis durch kleine schwer beherrschbare Abänderungen der Versuchsbedingungen stark beeinflusst wird.

Es wurde trockenes Kalisalz der Acetaminoterephtalsäure mit frisch destilliertem Dimethylsulfat gekocht, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und der in großer Menge gebildete Neutralester mit Kalilauge verseift. Als 16 g Kalisalz mit 25 g Dimethylsulfat 3 Minuten gekocht und der Neutralester mit methylalkoholischer Kalilauge verseift wurde, wurde eine weiße Säure erhalten, die sich bei der Schmelzpunktsbestimmung wie Acetylaminoterephtalsäure verhielt und bei energischem Verseifen mit viel wässriger Kalilauge eine gelbe Säure (Smp. 284 bis 286°) mit nur 1·37% CH_3 gab.

Als aber das Salz mit dem doppelten Gewicht Dimethylsulfat 5 Minuten gekocht wurde, wurde etwa die Hälfte der Substanz durch Fällung mit dem Schmelzpunkt der Methylaminoterephtalsäure, die andere Hälfte durch Eindampfen als Dimethylaminosäure gewonnen. Eine kleine Fraktion schien entacetylierte Aminoterephtalsäure zu enthalten.

Einwirkung von Alkalimetallen und Jodmethyl auf Acetaminoterephtalsäuredimethylester.

Die Darstellung der 4-Methylamino-*i*-phtalsäure begegnet ähnlichen Schwierigkeiten wie die der monomethylierten Aminoterephtalsäure. Schließlich gelangten Wegscheider und Ehrlich¹ zu einem besseren Ergebnis, indem sie den 4-Acetamino-*i*-phtalsäuredimethylester in Toluollösung mit Natrium und Jodmethyl behandelten. Daher wurde dieser Weg auch zur Darstellung der Methylaminoterephtalsäure eingeschlagen. Indes zeigte sich, daß der Terephtalsäureabkömmling träger reagiert. Daher wurde zunächst das Toluol durch Xylol ersetzt.

72 g Acetaminoterephtalsäuredimethylester wurden in zwei Partien in zusammen 600 g Xylol gelöst und mit der theoretischen Menge Natriumdraht versetzt. Nach dreiviertelstündigem Kochen war das Natrium verschwunden. Beim Abkühlen schied sich ein gelbes Natriumsalz aus. Nun wurden 160 g Jodmethyl hinzugefügt und 10 Stunden gekocht. Dann wurde heiß filtriert und das Ungelöste mit Xylol ausgekocht; dieser Auszug wurde mit der Xylollösung vereinigt. Das in Xylol Unlösliche gab beim Aufnehmen mit Wasser unter Zusatz

¹ Noch unveröffentlichte Versuche.

von wenig Alkali und Fällern mit Salzsäure 11·6 g unreine Acetaminoterephthalsäure. Das Natrium hatte also einen erheblichen Teil des angewandten Neutral-esters verseift. Bei Anwendung von Toluol, wobei bis zum Aufbruch des Natriums länger erhitzt werden mußte, war der verseifte Anteil viel größer.

Auch die Xyloflösung schied beim Erkalten noch 3·4 g einer Substanz ab, die vermutlich ebenfalls Acetaminoterephthalsäure enthielt. Das Filtrat gab bei sehr starkem Einengen zunächst eine bei 128 bis 145° schmelzende, aus Neutral-estern bestehende Krystallisation (1·4 g), aus der durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol 0·45 g ziemlich reiner Acetaminoterephthalsäuredimethylester (Smp. 160 bis 162·5°) zurückgewonnen werden konnten.

0·2160 g gaben bei der Methoxyl- und Methylimidbestimmung 0·4227 g AgJ; die Hauptmenge wurde bei der Methoxylbestimmung erhalten.

CH₃ gef. 12·52; ber. für C₁₂H₁₃O₅N 11·97%.

Aus der verbleibenden Xyloflösung wurde dieses im Vakuum völlig abdestilliert. Das hinterbleibende Öl ließ beim Behandeln mit kaltem Methylalkohol noch 1 g unreinen Acetaminoester ungelöst. Das in Lösung gehende Öl (49 g) wurde mit einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure unter Benutzung der von Ullmann und Uzbachian¹ bei der Entacetylierung der 4-Acetamino-*i*-phthalsäure angewendeten Mengenverhältnisse eine Viertelstunde erhitzt, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand durch sechsständiges Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge verseift, abgedampft, mit Wasser aufgenommen und angesäuert. Die so erhaltene Säure wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf den Schmelzpunkt 252 bis 253° gebracht und zeigte dann die Zusammensetzung der Methylaminoterephthalsäure.

I. 0·2131 g gaben nach Herzig-Meyer 0·2475 g AgJ.

II. 0·1512 g von einer anderen Darstellung gaben 0·1885 g AgJ.

CH₃ gef. I. 7·43, II. 7·98; ber. 7·70%.

Sie war aber trotzdem sehr unrein, wie sich bei der Veresterung mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff herausstellte. Aus den neutralen Veresterungsprodukten konnten die Dimethylester der Amino-2 und Methylaminoterephthalsäure abgeschieden werden; außerdem blieb eine beträchtliche Menge niedrig schmelzender Fraktionen übrig, die wohl auch Dimethylaminoester enthalten mußten. Die Trennung der Neutraester geschah zunächst durch Benzol, worin der Aminoterephthalester wesentlich schwerer löslich ist als der monomethylierte Ester; bei weiter vorgeschrittener Trennung erwies sich Methylalkohol als zweckmäßiges Umkrystallisierungsmittel. Die Veresterungsprodukte saurer Natur waren ebenfalls ein Gemisch, aus dem nur 2-Methylaminoterephthal-4-methylestersäure rein abgeschieden werden konnte. Die Ausbeute an reinen Estern der Methylaminoterephthalsäure war wenig befriedigend (Black).

¹ Ber. Dtsch. ch. G., 36, 1804 (1903).

² Schmelzpunkt 127 bis 131°. 0·1743 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3906, bei der Methylimidbestimmung 0·0157, zusammen 0·4063 g AgJ. CH₃ gef. 14·85%, davon bei der Methoxylbestimmung 14·34%; ber. für C₁₀H₁₁O₁N = C₈H₉O₁N(CH₃)₂ 14·37%.

Nun wurde das Natrium durch Kalium ersetzt. Bei Verwendung von Xylol als Lösungsmittel und dreistündigem Kochen war das Ergebnis ebenfalls nicht befriedigend. Dagegen wurde mit Kalium und Benzol eine ziemlich gute Ausbeute erzielt.

50 g Acetaminoterephtalsäuredimethylester wurden in Benzol gelöst, etwas abgekühlt und mit 7.82 g Kalium in Benzol versetzt; die gesamte Benzolmenge betrug 500 g. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung schied sich das gelbe Salz aus. Nach 45 Minuten ist das Kalium völlig gelöst. Dann wurden 120 g Jodmethyl zugegeben, 9 Stunden gekocht, dann heiß filtriert. Das Ungelöste (Jodkalium, organische Säuren und deren Kalisalze) wurde mit Wasser behandelt, wobei eine kleine Menge um 200° sehr unscharf schmelzender Substanz ungelöst blieb, während aus der Lösung ein wesentlich größerer Teil durch Salzsäure ausgefällt werden konnte. Zusammen wurden so höchstens etwa 2 g organischer Substanz gewonnen. Die Benzollösung schied beim Erkalten unveränderten Acetaminoester ab, der durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Das Filtrat hiervon enthielt in der Hauptsache Acetmethylaminoterephtalsäureester, aber auch noch etwas Acetaminoester. Zur Trennung eignete sich (in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Black's) wiederholte Behandlung mit kaltem Methylalkohol. Im ganzen wurden 9 g Acetaminoester und 40 g oder etwas mehr rohen Acetmethylaminoesters gewonnen. Letzterer krystallisierte und konnte durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Behufs Gewinnung der Methyaminoterephtalsäure wird er dann entacetyliert und verseift. Fraktionen, welche Acetaminoester enthalten, werden zweckmäßig mit Wasserdampf destilliert. Der Acetaminoester geht nicht über, der Methylacetaminoester verliert das Acetyl und verflüchtigt sich als Methylaminoester (Huppert).

Methyaminoterephtalsäure.

Aus der rohen Methyaminoterephtalsäure, wie sie bei der Methylierung der Aminoterephtalsäure (am besten mit Dimethylsulfat und Bariumcarbonat) entsteht, erhält man durch

oftmaliges Umkrystallisieren so gut wie reine Säure vom Schmelzpunkt 266 bis $267^{\circ} = 271$ bis 272° korr.¹ (Faltis). Die Methylaminosäure, welche durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Acetaminoester, Überführung der Rohsäure in den Neutralester, Reinigung und Verseifung des letzteren gewonnen wurde, sowie die aus dem mit Kalium und Jodmethyl dargestellten und durch Umkrystallisieren gereinigten Acetmethylaminoester konnten durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf den Schmelzpunkt $273\cdot5$ bis $274\cdot5^{\circ}$ korr. unter Aufschäumen gebracht werden, gleichgültig ob langsam erhitzt oder in ein auf 260° vorgewärmtes Bad gebracht wurde (Black, Huppert).

Die Überführung des Acetmethylaminoterephtalsäuredimethylesters in Methylaminoterephtalsäure wurde in folgender Weise vorgenommen: 5 g Ester wurden mit 20 cm^3 Alkohol und 30 cm^3 konzentrierter Salzsäure dreieinhalb Stunden gekocht, dann zur Trockne verdampft, der Rückstand mehrmals mit wenig Wasser abgedampft; der Chlorwasserstoff konnte aber hierdurch nicht völlig entfernt werden. Schließlich wurde der Rückstand mit Wasser 3 Stunden gekocht. $3\cdot25\text{ g}$ Methylaminosäure blieben ungelöst. Das Filtrat wurde abermals abgedampft, der Rückstand in wenig Kalilauge gelöst und dann durch Ansäuern noch $0\cdot11\text{ g}$ Methylaminosäure ausgefällt (Huppert).

Daß der Schmelzpunkt durch ziemlich erhebliche Mengen von unmethylierter Säure nicht geändert wird, wurde bereits erwähnt. Der Mischschmelzpunkt mit Acetaminoterephtalsäure ergibt lebhaft Zersetzung bei 253° , wobei das gelbe Umwandlungsprodukt der Acetaminosäure gebildet wird. Die Methylaminosäure ist ein lebhaft zitronengelber, äußerst fein krystallinischer Stoff (Faltis).

Durch langsames Abdunsten der alkoholischen Lösung wurden ganz kleine Kryställchen erhalten, die (wohl infolge Zunahme der Korngröße) dunkler gefärbt waren. Mit zunehmender Reinheit nimmt die Lösungsgeschwindigkeit der Säure in Alkohol ab. Die Löslichkeit in diesem Lösungsmittel wird von der Temperatur nicht sehr stark beeinflusst; beim Umkrystallisieren ist daher bis zum Beginn einer Abscheidung in der Hitze einzuengen (Black).

¹ Cahn-Speyer (Mon. f. Ch., 28, 812 (1907) hat den Schmelzpunkt 265° unkorrigiert gefunden.

Alle Lösungen der Methylaminoterephtalsäure und ihrer Ester (sowohl in alkalischer Lösung als in organischen Lösungsmitteln) fluoreszieren himmelblau mit einem Stich ins Grüne, während Aminoterephtalsäure und ihre Ester violett fluoreszieren. Gemische von beiden fluoreszieren, wenn die Aminosäure nicht zu sehr überwiegt, auch rein blau. Acetylierung hebt bei beiden die Fluoreszenz auf (Faltis).

I. 0·1868 g gaben nach Herzig-Meyer 0·2378 g AgJ.

II. 0·2067 g gaben 0·2600 g AgJ. Die vorstehenden Analysen beziehen sich auf Präparate, die durch direkte Methylierung der Aminoterephtalsäure erhalten wurden (Faltis).

III. 0·2191 g (dargestellt durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Acetaminoterephtalsäureester, Veresterung der Rohsäure und Verseifung) gaben 0·2620 g AgJ (Black).

IV. 0·2352 g (dargestellt aus gereinigtem Acetmethylaminoterephtalsäureester) gaben 0·2789 g AgJ (Huppert).

CH_3 gef. I. 8·14, II. 8·04, III. 7·65, IV. 7·59₀₀; ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N} = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}(\text{CH}_3)$ 7·70₀₀.

2-Methylaminoterephtal-4-methylestersäure¹ (Faltis).

Behufs besserer Charakterisierung der Methylaminoterephtalsäure wurde sie verestert. 10 g Säure, die wahrscheinlich etwas unmethylierte Säure enthielt, wurden in 200 cm^3 Methylalkohol eingetragen und bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff bis zur Sättigung (4 Stunden) eingeleitet.² Es ging allmählich alles in Lösung; dann aber schied sich ein weißer Krystallbrei (Chlorhydrat der Estersäure)³ ab. Dieser wurde abgesaugt, durch Waschen mit kaltem Wasser zerlegt und zeigte dann den Schmelzpunkt 178 bis 184°. Ausbeute 6 g. Das Filtrat gab nach dem Eingießen in Wasser, Zusatz von Alkali bis zur

¹ Die Konstitution wurde auf Grund der Bildungsweise, beziehungsweise des reaktionshemmenden Einflusses des Orthosubstituenten angenommen; sie ist übrigens durch einen später zu veröffentlichenden Versuch von Huppert bestätigt worden.

² Methylalkohol mit ungefähr 3% Chlorwasserstoff wirkt bei 14 stündigem Stehen nur wenig ein und gibt auch bei dreistündigem Kochen nur teilweise Veresterung, wobei die Estersäure stark überwiegt (Black).

³ Enthält die Methylaminosäure viel Aminoterephtalsäure, so enthält das ausfallende Chlorhydrat überwiegend die entsprechende Estersäure der Aminosäure (Black).

schwach sauren Reaktion und Ausäthern noch 2·5 g Ester-säuren und etwas Neutralester, die nicht weiter gereinigt wurden.

Die Hauptfraktion wurde durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol, worin sie nicht allzuleicht löslich ist, auf den konstanten Schmelzpunkt 186·5 bis 187° korr. gebracht. Die 2-Methylaminoterephtal-4-methylestersäure krystallisiert in feinen goldgelben Nadeln.

0·2437 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3094, bei der Methylimidbestimmung 0·2339 g, zusammen 0·5433 g AgJ.

(CH₃ gef. 8·12+6·14 = 14·26⁰/₁₀; ber. auf C₁₀H₁₁O₄N für ein CH₃ 7·19, für zwei CH₃ 14·37⁰/₁₀.)

Eine Verseifung der Estersäure gab reine Methylaminoterephtalsäure vom Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 265 bis 266° unkor.

Methylaminoterephtalsäuredimethylester (Black).

Wie schon erwähnt, wurde bei der Veresterung der rohen, aus Acetaminoterephtalsäure mit Natrium und Jodmethyl dargestellten Methylaminoterephtalsäure ihr Dimethylester erhalten. Er krystallisierte aus Methylalkohol in dunkelgelben, nicht selten ziemlich großen Drusen. Da der Aminoterephtalsäuredimethylester keine so großen Krystalle liefert, ist häufig eine teilweise Trennung der beiden Ester durch Auslesen möglich.

Der Methylaminoterephtalsäuredimethylester wurde auf den Schmelzpunkt 86·5 bis 90° gebracht, war aber trotz der stimmenden Analyse noch nicht ganz rein.

0·2179 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0·4849, bei der Methylimidbestimmung 0·2069, zusammen 0·6918 g AgJ.

¹ Die aus roher Methylaminoterephtalsäure (aus Acetaminosäureester mit Natrium und Jodmethyl) durch Veresterung erhaltene 4-Estersäure wurde auf den Schmelzpunkt 184·5 bis 186° gebracht und gab bei der Analyse: Substanz 0·1756 g, AgJ bei der Methoxylbestimmung 0·2471, bei der Methylimidbestimmung 0·1703, zusammen 0·4174 g; CH₃ im ganzen 15·21, davon bei der Methoxylbestimmung 9·01⁰/₁₀ (Black).

CH_3 gef. $20\cdot32\%$, davon bei der Methylimidbestimmung $6\cdot08\%$; ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ $20\cdot20$, davon an Stickstoff gebunden $6\cdot73\%$.

Acetmethylaminoterephtalsäure (Faltis).

Daß man Acetmethylaminosäure nicht durch Methylieren der Acetaminosäure mit Dimethylsulfat erhielt, ist aus dem früheren ersichtlich. Wenn man Methylaminosäure mit dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid 15 Minuten kocht und dann in Wasser gießt, so bleibt alle Methylaminosäure unter Braunfärbung in Lösung, während die Aminosäure unter gleichen Umständen eine Abscheidung von Acetaminosäure gibt. Man kann dieses verschiedene Verhalten zur Reinigung der Aminosäure von Methylaminosäure benutzen. Letztere wurde aber dadurch nicht in reinem Zustand erhalten.¹

Acetylierung wurde erreicht durch dreistündiges Behandeln der Methylaminosäure (8 g) mit siedendem Acetylchlorid (48 g), bis die Farbe ins Weißliche umgeschlagen hat. Überhitzung ist zu vermeiden; sonst tritt Verschmierung ein. Aus demselben Grund empfiehlt es sich, nach beendeter Reaktion das überschüssige Acetylchlorid nicht wegzudestillieren, sondern man verdampft es im Vakuum über Kalk und wäscht dann mit Wasser. Hierbei geht fast die Hälfte der Substanz in Lösung; beim Eindampfen wird sie in entacetyliertem Zustand (gelb, Schp. 264°) zurückerhalten. (Würde man das Produkt mit dem überschüssigen Acetylchlorid in Wasser ausgießen, so tritt große Wärmeentwicklung ein, wobei weitaus das Meiste in Lösung geht und nur durch Eindampfen in entacetyliertem Zustand wieder gewonnen werden kann). Die erste Einwirkung

¹ Cahn-Speyer (Mon. f. Ch., 28, 817 [1907]) gibt an, Acetmethylaminoterephtalsäure vom Schmelzpunkt 255° durch Acetylieren der Methylaminoterephtalsäure erhalten zu haben. Da die im folgenden beschriebene Acetmethylaminosäure viel tiefer schmilzt, andererseits aber die von J. H. Süß (Mon. f. Ch., 26, 1336 [1905]) bestimmte Leitfähigkeit des Cahn-Speyer'schen Präparates auf das Vorhandensein der Acetmethylaminosäure hindeutet, kann über die Beziehung dieses Präparates zu der hier beschriebenen Säure nichts Bestimmtes gesagt werden, zumal Cahn-Speyer seine Darstellungsweise nicht beschrieben hat. Als sichergestellt kann nur die hier beschriebene Säure gelten.

des Acetylchlorids besteht vielleicht in einer bloßen Anlagerung, so daß das Chlorhydrat der Methylacetaminoterephtalsäure entsteht, das allmählich, in Berührung mit Wasser aber sofort alles HCl abgibt. Darauf deutet der Umstand hin, daß das Produkt auch nach längerem Stehen im Vakuum bald über 100° erweicht und insbesondere, daß das ursprünglich grobe Pulver beim Waschen mit Wasser seine Konsistenz verändert und an das Waschwasser Chlorwasserstoff in erheblicher Menge abgibt:

1·4980 g Substanz lieferten nach längerem Stehen im Vakuum noch 0·1531 g AgCl.

Gef. 2·6%₁₀ HCl; ber. für $C_{11}H_{11}O_5N \cdot HCl$ 13·3%₁₀ HCl.

Der nach dem Waschen ungelöste Teil zeigt ein lebhaftes Zersetzen bei $215\cdot5$ bis 216° unter völligem Schmelzen. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig steigt der Schmelzpunkt auf 216 bis $216\cdot5^{\circ}$. So gereinigt, bildet die Substanz derbe Krusten. Sie ist farblos, fluoresziert nicht, ist sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in verdünnter Essigsäure, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Die Analyse ergibt die Formel der Methylacetaminoterephtalsäure.

I. 0·1869 g Substanz gaben bei der Methylimidbestimmung¹ mit zweimaliger Destillation 0·1795 g JAg.

II. 0·2765 g Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $10\cdot61\text{ cm}^2$ 0·1040-normaler Kalilauge.

Gef. 6·14%₁₀ CH_3 , 17·17%₁₀ $COCH_3$; ber. für $C_{11}H_{11}O_5N = C_8H_5O_4N(CH_2)(COCH_3)$ 6·33%₁₀ CH_3 , 18·14%₁₀ $COCH_3$.

Zu bemerken ist, daß hier die Substanz in der zur Verseifung verwendeten Schwefelsäure (6 cm³ 1 : 2) sich völlig löst, während bei der Acetylbestimmung der Acetaminosäure sich die Substanz als schwer lösliches weißes Sulfat ausscheidet. Das Sulfat der Methylaminosäure ist also viel leichter löslich als das der unmethylierten Säure.

Mischung mit verwandten Substanzen erniedrigt den Schmelzpunkt der Methylacetaminoterephtalsäure häufig nicht oder nur unerheblich. Es wurde gefunden:

¹ Bei der Methoxylbestimmung wird die Substanz nur langsam angegriffen.

1. Zwei Drittel Methylacetaminosäure und ein Drittel Acetaminosäure: lebhaft Zersetzung bei $210\cdot5$ bis $211\cdot5^\circ$, wobei sich, allerdings sehr fein, der charakteristische Wandbeschlag der Acetaminosäure zeigte.

2. Methylacetaminosäure mit wenig Methylaminosäure: Schnelle Zersetzung bei 215 bis 216° , völliges Schmelzen bei 239° . Ein Teil Methylacetaminosäure mit einem halben Teil Methylaminosäure: langsames Auseinandergehen bei 217° , Schmelzen bei 245° ; mit einem Teil Methylaminosäure: Weichwerden bei ungefähr 218° , geschmolzen bei 247° .

3. Methylacetaminosäure und die demnächst zu beschreibende 2-Acetaminoterephthal-1-Methylestersäure: ganz geschmolzen unter lebhafter Zersetzung bei 205° .

Mit 5 Äquivalenten KOH in verdünnter wässriger Lösung acht Mal zur Trockne eingedampft, zeigt die Methylacetaminosäure im Gegensatz zur Acetaminosäure fast vollständige Entacetylierung. Das aus der lebhaft blau fluoreszierenden Lösung ausgefällte Produkt ist mit Anorganischem (saurer Salz?) stark versetzt. Durch Extrahieren mit wenig Alkohol erhält man die gelbe Säure, die bei 261 bis 265° uncorr. völlig schmilzt, also fast reine Methylaminosäure. Mischschmelzpunkt mit dieser 263 bis 265° .

Acetmethylaminoterephthalsäuredimethylester (Huppert).

Die Darstellung dieses Esters durch Einwirkung von Kalium und Jodmethyl auf Acetaminoterephthalsäureester ist schon beschrieben worden. Das durch wiederholtes Auflösen in kaltem Methylalkohol vom Aminoester möglichst befreite Rohprodukt wurde aus Benzol umkrystallisiert oder aus Benzol mit Petroläther gefällt. Der Ester schmilzt bei 78 bis 80° . Mit Wasserdämpfen ist er ebenso wie der Acetaminoterephthalsäuredimethylester als solcher nicht flüchtig, wird aber im Gegensatz zu letzterem durch heißes Wasser entacetyliert, so daß Methylaminoterephthalsäuredimethylester übergeht. Die Lösungen des Acetmethylaminoesters fluoreszieren nicht.

I. $0\cdot2550\text{ g}$ gaben bei der Methoxylbestimmung $0\cdot4660$, bei der nachfolgenden Methylimidbestimmung $0\cdot2162$, zusammen $0\cdot6822\text{ g AgJ}$.

II. $0\cdot2870\text{ g}$ verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $10\cdot46\text{ cm}^3 0\cdot1002$ -normaler Kalilauge.

III. $0\cdot2382\text{ g}$ gaben $0\cdot5131\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1228\text{ g H}_2\text{O}$.

Gef. CH_3 $17\cdot12$ (davon bei der Methoxylbestimmung $11\cdot69$), CH_3CO $15\cdot71\%$ C $58\cdot74$, H $5\cdot77\%$; Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)$ -

$(\text{OCH}_3)_2 \text{CH}_3$ 17·00 (davon als Methoxyl 11·33), CH_3CO 16·23%, C 58·84, H 5·70%.

Dimethylaminoterephtalsäure.

Zur Darstellung eignet sich energische Methylierung der Aminoterephtalsäure mit Jodmethyl und Dimethylsulfat in wässriger Lösung bei Gegenwart von Kali oder insbesondere mit Dimethylsulfat und Bariumcarbonat. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol wird die Dimethylaminosäure als schneeweißer, grobkristallinischer Körper vom Schmelzpunkt $274\cdot5$ bis $275\cdot5^\circ = 279$ bis 280° korr. (unter Zersetzung) erhalten. Mit der Monomethylaminosäure gibt sie den Mischschmelzpunkt 257 bis 261° uncorr. Sie unterscheidet sich von der unvollständig methylierten Aminoterephtalsäure durch die besondere Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol und das Fehlen der Fluoreszenz.

0·1868 g gaben bei der Methylimidbestimmung $0\cdot4100$ g AgJ.

CH_3 gef. 14·04; ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 14·37% (Faltis).

Zur Reinigung der Dimethylsäure eignet sich außer Alkohol auch insbesondere Wasser, worin sie gleichfalls sehr schwer löslich ist (in der Hitze ungefähr 4 g im Liter). Die aus Wasser umkrystallisierte Säure war weiß mit einem Stich ins Gelbliche und krystallisierte in kleinen feinen Nadeln. Beim Erhitzen sublimierte die Säure unter Verkohlung eines geringen Anteiles. Der Schmelzpunkt hängt etwas von der Art des Erhitzens ab. Die aus Wasser umkrystallisierte Säure zeigte beim Einbringen in einen auf 270° vorgewärmten Anschützapparat den Schmelzpunkt 281° korr. (Black).

Dimethylaminoterephtalsäuredimethylester (Faltis).

5 g Dimethylaminoterephtalsäure wurden in 250 cm^3 Methylalkohol eingetragen und durch 2 Stunden Chlorwasserstoff in der Hitze bis zur Sättigung eingeleitet, wobei alles in Lösung ging. Auch beim Ausgießen in Wasser fiel nichts aus. Es wurde dann mit Ammoniak abgestumpft und ausgeäthert. Bei der ersten Ausätherung gingen $2\cdot3$ g fast reinen Neutral-esters vom Schmelzpunkt 64 bis 67° in den Äther, bei den

folgenden 0·7 g eines Gemisches von Estersäure mit etwas Neutralester. Die Estersäure wurde nicht näher untersucht. Der Rest der Substanz wurde durch Eindampfen der schwach sauren Lösung und Auslaugen mit Alkohol als freie Säure zurückgewonnen; hierbei kann Verseifung gebildeter Ester eingetreten sein.

Bei Zimmertemperatur ist die Veresterung unvollständiger. 5 g Säure wurden in 100 cm³ Methylalkohol eingetragen, Chlorwasserstoff bis zur Sättigung (3 Stunden) eingeleitet, wobei ein großer Teil ungelöst blieb, 4 Tage stehen gelassen, dann in Wasser eingetragen. Das Ungelöste war freie Säure (2·5 g). Beim Neutralisieren fielen 1·32 g Neutralester aus; durch Ausäthern wurden weitere 0·18 g gewonnen.

Der Dimethylaminoterephthalsäuredimethylester ist in Benzol schon in der Kälte äußerst löslich. Aus Methylalkohol dagegen schießen beim Abkühlen große, durchscheinende, wachsgelbe Spieße an. Der konstante Schmelzpunkt beträgt 68 bis 69°. Über die Krystallform hatte Herr Hofrat V. v. Lang die Güte folgendes mitzuteilen:

»Krystallsystem triklinisch.

$$a : b : c = 0\cdot7920 : 1 : 0\cdot8327.$$

$$\xi = 82^\circ 21', \quad \eta = 94^\circ 14', \quad \zeta = 104^\circ 50'.$$

Beobachtete Formen: 100, 010, 001, $1\bar{1}0$, 011.

	Gerechnet	Beobachtet
$010 \cdot 100 = 75^\circ 34'$		$74^\circ 55'$
$100 \cdot 1\bar{1}0$	—	*43 42
$1\bar{1}0 \cdot 0\bar{1}0$	—	*60 44
$100 \cdot 001$	—	*87 38
$010 \cdot 011$	53 17	—
$011 \cdot 001$	—	*43 31
$001 \cdot 0\bar{1}0$	—	*83 12
$100 \cdot 011$	78 6	—
$001 \cdot 1\bar{1}0$	83 0	83 —

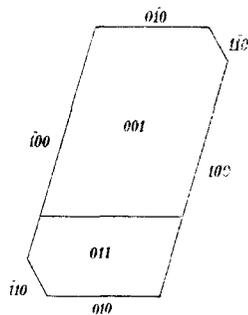


Fig. 2.

Die Krystalle sind Prismen nach der Z-Achse, wobei die Fläche (100) meist mehr als (010) entwickelt ist. Die Fläche ($1\bar{1}0$) tritt nur untergeordnet auf. Zur Messung eigneten sich die Krystalle aber sehr schlecht und die angegebenen Winkel

können möglicherweise um Grade falsch sein. Beistehende Figur gibt eine Projektion auf eine Ebene senkrecht zur Z-Achse.

Die Krystalle sind spaltbar nach der Fläche (001),[«]

0·2402 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0·5194, bei der Methylamidbestimmung 0·3791 g AgJ.

CH₃ gef. 13·83+10·09, zusammen 23·92⁰/₁₀; ber. für C₁₂H₁₃O₄N für 2CH₃ 12·67, für 4CH₃ 25·34⁰/₁₀.

Für die Ausführung der im vorstehenden mitgeteilten Krystallmessungen gestatten wir uns, Herrn Hofrat v. Lang unseren besten Dank zu sagen.