

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

XXIV. Abhandlung:

Über die Veresterung der Amino- und Acetaminoterephtalsäure

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und **Franz Faltis**.

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

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

I. Einleitung.¹

Die Veresterung der Aminoterephtalsäure ist von Cahn-Speyer² untersucht worden. Er hat bei allen untersuchten Veresterungsmethoden sowie bei der Halbverseifung des Neutralesters nur die 2-Aminoterephtal-4-methylestersäure isolieren können und ihre Konstitution durch Überführung in *b*-Oxyterephtalmethylestersäure ermittelt. Aber auch die isomere Aminoterephtalestersäure ist ein beständiger Stoff. Dies und eine Bestätigung der Cahn-Speyer'schen Konstitutionsermittlung ergab sich aus der von mir³ ausgeführten Darstellung beider Aminoterephtalestersäuren aus den betreffenden Nitroterephtalestersäuren.

Die Aminogruppe ist immerhin mit großer Wahrscheinlichkeit als ein positiverer Substituent zu betrachten, wenn auch die Affinitätskonstanten der aromatischen Aminosäuren

¹ Von Rud. Wegscheider.

² Mon. f. Chem., 28, 803 (1907).

³ Mon. f. Chem., 28, 819 (1907).

nicht dem Ostwald'schen Faktorengesetz zu folgen scheinen und vereinzelte Beobachtungen an der positivierenden Wirkung der Aminogruppen zweifeln lassen können.¹ Betrachtet man die Aminogruppe als positivierend, so ist das Carboxyl in 4 der 2-Aminoterephtalsäure sowohl das sterisch weniger behinderte als das stärker saure. In der Tat hat die Estersäure, welche das Carboxyl in 4 frei hat (die 2-Aminoterephtal-1-methylestersäure), die größere Affinitätskonstante.²

Demnach lassen die von mir aufgestellten Regeln für die Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren³ erwarten, daß die Aminoterephtalsäure bei der Veresterung durch Alkohole mit und ohne Mineralsäuren und bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Salze die 4-Estersäure, dagegen ihr Neutralester bei der Halbverseifung die 1-Estersäure geben werde. Die Befunde von Cahn-Speyer hinsichtlich der Veresterung der Säure und ihrer Salze stehen mit dieser Erwartung in Einklang.

Was die Einwirkung von Jodmethyl auf Salze der Aminoterephtalsäure betrifft, so wurde die Bildung der 4-Estersäure von Cahn-Speyer nur bei der Einwirkung auf das neutrale Silbersalz beobachtet. Dagegen lieferte die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz oder auf die freie Säure bei Gegenwart der zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Menge Silberoxyd nur Methylierung am Stickstoff, aber keine Estersäure. Um die Methylierung am Stickstoff in den Hintergrund zu drängen, wurde noch die Einwirkung von Jodmethyl (bei Gegenwart von Methylalkohol) auf die freie Säure untersucht. Hierbei wurde in der Tat etwas 4-Estersäure erhalten. Dies steht in Einklang mit der Erwartung, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf ionisierbare Dicarbonsäureabkömmlinge zuerst überwiegend das stärkere Carboxyl verestert wird. Es kann aber nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß die Bildung der Estersäure eine direkte war.

Die Halbverseifung des Neutralesters hat entgegen der Erwartung ebenfalls 4-Estersäure gegeben. Diese Abweichung ist nicht besonders auffällig, da schon in mehreren Fällen

¹ Vgl. Wegscheider, *Mon. f. Chem.*, 26, 1275 (1905).

² Die Leitfähigkeit der 2-Aminoterephtal-4-methylestersäure wurde von J. H. Süß (*Mon. f. Chem.*, 26, 1334 (1905)) gemessen, die der isomeren Estersäure von N. L. Müller (noch nicht veröffentlicht).

³ *Mon. f. Chem.*, 16, 141 (1895); 18, 629 (1897).

beobachtet wurde, daß die Veresterung mit Methylalkohol und Mineralsäuren und die Halbverseifung nicht immer isomere Estersäuren geben.¹

Sehr bemerkenswert ist aber, daß nach demnächst zu veröffentlichenden Versuchen von O. Huppert die der Aminoterephtalsäure doch so nahe stehende Methylaminoterephtalsäure sich normal verhält, indem Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff und Halbverseifung isomere Estersäuren geben. Ich habe daher die Halbverseifung des Aminoterephtalsäureesters mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff durch Herrn Huppert wiederholen lassen. Diese Wiederholung führte zu einer Bestätigung des von Cahn-Speyer erhaltenen Ergebnisses.

Acetyliert man die Aminoterephtalsäure, so ist eine wesentliche Veränderung der Verhältnisse zu erwarten. Zwar ist das Carboxyl in 4 der 2-Acetaminoterephtalsäure ebenfalls das sterisch weniger behinderte. Aber die Acetaminogruppe wirkt im Gegensatz zur Aminogruppe zweifellos von der *o*- und *m*-Stellung aus negativierend.² Dementsprechend hat auch nach unveröffentlichten Messungen von N. L. Müller die 2-Acetamino-4-methylestersäure eine größere Affinitätskonstante als die isomere 1-Estersäure.

Die erwähnten Veresterungsregeln lassen daher auch bei der Acetaminoterephtalsäure die überwiegende Bildung von 4-Estersäuren erwarten, wenn die Veresterung durch Einwirkung von Alkoholen mit oder ohne Mineralsäuren auf die Säure bewirkt wird, und ebenso die Bildung von 1-Estersäuren bei der Halbverseifung des Neutralesters. Dagegen ist bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Salze der Acetaminoterephtalsäure nicht die überwiegende Bildung von 4-Estersäure, sondern die von 1-Estersäure zu erwarten, so daß also die Acetylierung der aus aminoterephtalsäuren Salzen mit Jodmethyl entstehenden, am Stickstoff nicht methylierten Estersäure nicht die auf dem gleichen Weg aus der Acetaminoterephtalsäure erhältliche Estersäure liefert, sondern die andere.

¹ Vgl. Wegscheider, Mon. f. Chem., 28, 819, Anm. 2 (1907).

² Ostwald, Z. f. physik. Chem., 3, 263 (1889); Wegscheider, Mon. f. Chem., 26, 1271 (1905).

Die Acetaminoterephtalsäure verhält sich bei der Veresterung diesen Erwartungen gemäß. Die Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff liefert 4-Estersäure, allerdings nicht die Estersäure der Acetamino-, sondern die der Aminoterephtalsäure, da gleichzeitig Entacetylierung eintritt. Die Veresterung mit Methylalkohol allein bei 100° liefert ein Gemisch von Amino- und Acetaminoterephtal-4-estersäure. Die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kali- oder neutrale Silbersalz der Acetaminosäure gab die 1-Estersäure (bei Anwendung des neutralen Silbersalzes neben viel Neutralester, der ja in diesem Falle das normale Reaktionsprodukt ist, während die Bildung von Estersäure auf den von Wegscheider und Frankl¹ besprochenen Störungen beruht). Die Halbverseifung mit methylalkoholischem Kali verläuft ebenso wie bei der Aminoterephtalsäure abnorm, indem nicht die erwartete 1-Estersäure, sondern überwiegend 4-Estersäure gebildet wird.

Die Konstitutionsbestimmung der Acetaminoterephtalestersäuren beruht auf der Darstellung beider Estersäuren aus den entsprechenden Aminoterephtalestersäuren durch Acetylierung sowie auf der Überführung der einen (4-) Acetaminoestersäure in einen Acetantranilcarbonsäureester durch Essigsäureanhydrid; die 1-Estersäure könnte dabei nicht den Ester, sondern höchstens freie Acetantranilcarbonsäure liefern.

Die letztere wurde zum Vergleich dargestellt. Sie und noch mehr ihr Ester nehmen mit großer Leichtigkeit Wasser auf und werden dadurch in Acetaminoterephtalsäure, beziehungsweise deren 4-Estersäure zurückverwandelt.

Hervorzuheben ist die besondere Leichtigkeit, mit der die Acetaminoterephtalsäure (wenigstens bei Gegenwart von Methylalkohol) ihr Acetyl verliert. Zwar ist bekannt, daß Acetaminosäuren durch mäßig konzentrierte Säuren leicht verseift werden. Foster² konnte aus *m*-Acetaminobenzoessäure den Äthylester nicht durch Erhitzen mit Alkohol und Chlor-

¹ Mon. f. Chem., 28, 79 (1907).

² Ann. Ch. Pharm., 117, 169, 172 (1861).

wasserstoff erhalten, weil dabei Essigsäure, Essigester, *m*-Aminobenzoensäure und deren Ester gebildet wurden. Aber bei der Acetaminoterephtalsäure wurde so gut wie vollständige Acetyl-
abspaltung schon bei 65stündigem Stehen mit etwa 0·3prozentigem methylalkoholischem Chlorwasserstoff bei Zimmer-
temperatur beobachtet; und sogar zehnstündiges Erhitzen mit
reinem Methylalkohol auf 100° führt zu ziemlich weitgehender
Entacetylierung. Die Entacetylierung tritt nicht lediglich zu-
sammen mit der Veresterung ein; denn es wurde in beiden
Fällen die Aminoterephtalsäure zum Teil im freien Zustand
erhalten.

Ähnlich leicht wird auch aus der 4-Acetamino-*i*-phtalsäure Acetyl ab-
gespalten, wie in einer späteren Mitteilung darzulegen sein wird. Im Gegensatz
dazu ist letztere Säure nach A. W. Hofmann¹ gegen wässrige Salzsäure
recht beständig, viel beständiger als *p*-Acetaminobenzoensäure. Es ist daher wohl
möglich, daß sich die leichte Entacetylierbarkeit bei Gegenwart von Alkoholen,
die an Acetaminobenzoldicarbonensäuren beobachtet wurde, auch bei den Acet-
aminobenzoensäuren finden wird.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche (mit Ausnahme der von Herrn
Huppert ausgeführten) wurden in den Jahren 1905/07 angestellt.

II. Zur Veresterung der Aminoterephtalsäure.

Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf Amino- tereptalsäure.²

2·2 g Aminoterephtalsäure wurden in 120 cm³ Methyl-
alkohol heiß gelöst und mit 11 g Jodmethyl 2¹/₂ Stunden am
Wasserbad gekocht. Dann wurde zur Trockene verdampft und
der Rückstand zweimal mit Benzol ausgekocht. Es gingen 0·3 g
in Lösung, während die unveränderte oder am Stickstoff
methylierte Säure ungelöst blieb. Diese 0·3 g wurden aus
Benzol umkrystallisiert. Ungelöst blieb 0·1 g, welches bei 180°
weich wurde, aber bis 230° noch nicht schmolz, also noch
unveresterte Säure enthielt. Das in Benzol Lösliche (0·19 g)
schmolz nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei

¹ Ber. D. ch. G., 9, 1301, 1303 (1876).

² Von F. Faltis.

204 bis 212° unkorrr. Ein Mischschmelzpunkt mit reiner Aminoterephtal-4-estersäure vom Schmelzpunkt 217° korrr. (durch Veresterung von Aminosäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff gewonnen) gab ein Weichwerden bei 203° und ein Schmelzen zwischen 210 und 215°. Die bei dieser Reaktion stattfindende Veresterung führt also hauptsächlich zur 2-Aminoterephtal-4-methylestersäure.

Halbverseifung des Aminoterephtalsäuredimethylesters mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff.¹

Die Halbverseifung mit Chlorwasserstoff in Methylalkohol wurde nach der Angabe von Cahn-Speyer² ausgeführt. Zur Identifizierung der hierbei erhaltenen Estersäure (Schmelzpunkt 211°) wurde Nitroterephtalsäuredimethylester nach der Vorschrift von Breyer³ in Nitroterephtal-*a*-methylestersäure verwandelt und diese nach Wegscheider⁴ zu 2-Aminoterephtal-1-estersäure reduziert. Diese gab mit der nach Cahn-Speyer durch Halbverseifung erhaltenen Estersäure eine Schmelzpunktserniedrigung. Hierdurch ist also der Befund von Cahn-Speyer bestätigt, daß bei der Halbverseifung mit Chlorwasserstoff die 2-Aminoterephtal-4-estersäure entsteht.

III. Acetaminoterephtalsäure und Anhydroacetaminoterephtalsäure.⁵

Acetaminoterephtalsäure.

Die Acetaminoterephtalsäure wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von Cahn-Speyer,⁶ jedoch unter Verwendung von drei Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid für einen Gewichts-

¹ Von Oskar Huppert.

² Mon. f. Chem., 28, 814 (1907).

³ Mon. f. Chem., 23, 412 (1902). Es wurde jedoch nur 10 Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. 3·5 g Neutralester gaben 2·7 g Estersäure. Die Ausbeute war also höher als die von Breyer angegebene.

⁴ Mon. f. Chem., 28, 822 (1907).

⁵ Von F. Faltis.

⁶ Mon. f. Ch., 28, 814 (1907).

teil Säure gewonnen. Die Dauer des Kochens war bei Portionen von 10 g Säure 15 Minuten. Nach dem Eingießen in kaltes Wasser fällt das Meiste, soweit es nicht ohnedies schon ungelöst geblieben war, sofort aus; ein kleinerer Teil krystallisiert erst allmählich in seidenglänzenden, schneeweißen Haarbüscheln aus. Die Acetaminosäure ist sofort fast rein. In Alkohol, der schon von Cahn-Speyer zum Umkrystallisieren empfohlen worden ist, ist sie ziemlich löslich, jedoch etwas weniger als die unacetylierte Säure. Auch aus viel Wasser lassen sich kleinere Mengen gut umkrystallisieren. In Benzol ist sie fast unlöslich. Beim Eintauchen in ein auf 256° vorerwärmtes Bad, welches dann langsam weiter erhitzt wird, zeigt sie einen scharfen Zersetzungspunkt bei 272° korr.,¹ indem sich unter lebhafter Gasentwicklung und teilweiser Sublimation eine gelbe Substanz ausbreitet, die sich über 300° allmählich dunkler zu färben beginnt, bis 480° aber nicht schmilzt. Bei langsamem Erhitzen im Anschütz'schen Apparat tritt die Umwandlung ganz allmählich unter Gelbfärbung und Bildung eines Sublimationsbeschlages von ungefähr 255° an ein. Daher hatten Cahn-Speyer, sowie Bogert, Wiggin und Sinclair² den Zersetzungspunkt nicht beobachtet. Das Präparat der letzteren Autoren, welches schon bei 256° dunkel wurde, war wohl nicht ganz rein. Zusatz von Aminoterephtalsäure drückt den Zersetzungspunkt mäßig herab. Ein Gemisch ungefähr gleicher Teile Acetamino- und Aminosäure schnell erhitzt, zeigte eine lebhafte Zersetzung bei 253° unkor., sofort in die feste Form übergehend.

I. Die von 0·2926 g Substanz bei der Acetylbestimmung nach Wenzel gelieferte Essigsäure neutralisierte 13·7 cm³ 0·09804-n-KOH-Lösung.

II. 0·2038 g Substanz gaben 0·0775 g H₂O und 0·3998 g CO₂.

Ber. für C₁₀H₉O₅N = C₈H₆O₄N(C₂H₃O) 19·3% CH₃CO, 4·07% H, 53·79% C. Gef. 19·8% CH₃CO, 4·25% H, 53·51% C.

Bei langsamem Auskrystallisieren aus einer methylalkoholischen Lösung wurde die Acetaminoterephtalsäure in großen,

¹ Bei durchgehends schnellem Erhitzen von Zimmertemperatur an findet man den Zersetzungspunkt etwas höher (272° unkor.).

² Journ. of the Am. chem. soc., 29, 86 (1907).

glänzenden, goldgelben Krystalldrusen erhalten. Diese zerfallen allmählich an der Luft und verlieren die lebhaftere Färbung infolge Verwitterung, schneller und vollständig bei 100°. Sie sind Acetaminoterephthalsäure mit einem Mol Krystallmethylalkohol, entsprechend der Formel $C_{10}H_9O_5N \cdot CH_4O$.

I. 0·1980 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0241 g.

II. 0·2523 g bereits etwas verwitterte Substanz verloren bei 100° 0·0258 g.

III. 0·2132 g derselben etwas verwitterten Probe gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·1743 g JAg.

Ber. für $C_{10}H_9O_5N \cdot CH_4O$ 12·56% CH_4O ; gef. I. 12·17%, II. 10·23%, III. 11·14% CH_4O .

Im Schmelzpunkt ist gar kein Unterschied gegen die Acetaminosäure ohne Krystallmethylalkohol zu erkennen.

Die acetylierte Säure läßt sich durch wässrige Kalilauge ziemlich schwer verseifen. Die Verseifung gelingt durch langes und lebhaftes Kochen mit großem Überschuß des Alkalis. Mit 5 Äquivalenten KOH in verdünnter wässriger Lösung achtmal zur Trockene eingedampft, zeigt dagegen die Säure nach dem Ausfällen mit Salzsäure zwar teilweise Entacetylierung durch das Herabsinken des Zersetzungspunktes auf 257° und schwache Fluoreszenz (die acetylierte Säure selbst fluoresziert nicht), aber die Substanz ist weißlich und nicht lebhaft zitronengelb wie die Aminosäure¹ und der Zersetzungspunkt selbst ist der charakteristische der acetylierten Säure. Wohl aber geht die Verseifung, wie schon Cahn-Speyer angegeben hat, glatt vor sich bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure. Bei Anwendung eines Gemisches von 1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O fällt die Hauptmenge als schwer lösliches weißes Sulfat aus. Beim Waschen mit Wasser in der Kälte zerfällt dieses sofort in die Aminosäure.

Acetantranilcarbonsäure (Anhydroacetaminoterephthalsäure).

Bogert, Wiggin und Sinclair² geben an, daß die Acetaminoterephthalsäure, die sie durch Oxydation des entsprechenden Acetylids erhalten hatten, durch Kochen in viel Essigsäureanhydrid, das zur völligen Lösung genügt, in eine wasserärmere Form übergeht, in eine Acetantranilcarbonsäure. Sie geben allerdings nur eine dafür sehr wenig beweisende Stickstoffbestimmung. Ich habe den Versuch wiederholt und kann die Beobachtung dieser Autoren bestätigen. Nur zeigen die angegebenen Schmelzpunkte, daß sie nicht ganz reine Substanz in Händen gehabt haben.

¹ Vergl. übrigens Auspitzer, Mon. f. Chem., 31, 1300 (1910).

² Journ. of the Am. chem. soc., 29, 86 (1907).

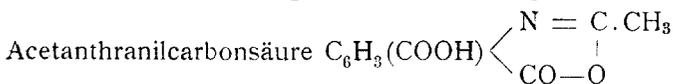
Nach siebenstündigem Kochen der Acetaminosäure mit einer großen Menge Essigsäureanhydrid, die zur raschen Auflösung hinreichte, fiel die wasserärmere Säure beim Erkalten als feinkristallinisches Pulver aus. Der Rest wurde durch Ausgießen in Wasser gewonnen. Bei schnellem Erhitzen zersetzt sich die Substanz äußerst lebhaft bei ungefähr 320° , indem sich nach der Gasentwicklung ein feiner Wandbeschlag von ungeschmolzenem Kondensationsprodukt bildet, das vermutlich identisch mit dem aus der Acetaminosäure bei 272° sich bildenden ist; bei langsamem Erhitzen geht die Umwandlung allmählich unter Dunkelfärbung von zirka 300° an vor sich, ohne daß bis 350° eine lebhaftere Zersetzung bemerkbar würde; sie ist nur kenntlich an der Bildung eines ganz feinen Sublimationsbeschlages über der etwas zusammengesinterten Substanz (ähnlich wie beim langsamen Erhitzen der Acetaminoterephtalsäure von zirka 255° an). Beim Verreiben von viel Acetaminosäure mit wenig der wasserärmeren Säure erhält man den Zersetzungspunkt der Acetaminoterephtalsäure (272°), ebenso auch, wenn man beide im gleichen Verhältnis mischt. Ob diese auffällige Erscheinung auf der Bildung von Mischkrystallen oder, was wahrscheinlicher, auf der Aufnahme von Wasser bei der Verreibung beruht, wurde nicht untersucht. Daß die Substanz sehr leicht Wasser aufnimmt, zeigt sich, wenn man sie zweimal mit wenig Wasser, das zur Lösung bei weitem nicht hinreicht, am Wasserbad eindampft. Sie zeigt dann den Zersetzungspunkt 272° , ist also in Acetaminoterephtalsäure übergegangen; dasselbe geschieht sogar schon, wenn man sie einen Tag lang, in wenig Wasser suspendiert, bei Zimmertemperatur stehen läßt.¹ Dagegen zeigte ein Gemisch von viel der wasserärmeren Substanz mit wenig Acetaminoterephtalsäure den Zersetzungspunkt bei ungefähr 320° . Es scheint also, daß unter den Bedingungen der Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarrohr die Hydratisierung nur bei Gegenwart einer größeren Menge von Keimen der neuentstehenden Phase rasch verläuft. Die Verbrennung ergab:

¹ Auch Acetantranil wird nach Anschütz und Schmidt durch Wasser schon in der Kälte in Acetantranilsäure übergeführt. (Ber. D. ch. G., 35, 3473 [1902]).

0·2495 g Substanz gaben 0·0738 g H₂O und 0·5330 g CO₂.

Gef. 3·31 0/10 H, 58·25 0/10 C; ber. für C₁₀H₇O₄N 3·44 0/10 H, 58·52 0/10 C (für C₁₀H₉O₅N 4·07 0/10 H, 53·79 0/10 C).

Auch die Molekelgewichtsbestimmung stimmte auf eine



0·1638 g Substanz, 17·711 g Phenol. Gefrierpunkterniedrigung 0·33°. Für $K = 74$ wurde das Molekelgewicht zu 207 gefunden, für C₁₀H₇O₄N zu 205 berechnet.

Ein Versuch, das Silbersalz der Acetantranilcarbonsäure zu bereiten, mißglückte, indem sich das neutrale Silbersalz der Acetaminoterephtalsäure bildete. Schon beim Auflösen der Säure in der berechneten Menge NH₃ blieb ein großer Teil ungelöst, der dann den Zersetzungspunkt der Acetaminosäure zeigte. Demgemäß gab auch die Fällung der Lösung mit AgNO₃ das neutrale Silbersalz der Acetaminosäure.

0·4459 g Silbersalz lieferten 0·2179 g Ag.

Ag gef. 48·87 0/10; ber. für C₁₀H₆O₁NAg 34·59 0/10, für C₁₀H₇O₅NAg₂ 49·49 0/10.

IV. Veresterung der Acetaminoterephtalsäure.¹

Veresterung mit Methylalkohol und Mineralsäuren.

5 g Säure wurden mit 130 g Methylalkohol in der Wärme gelöst und dazu 10 cm³ mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohols gegeben. Die Lösung wurde dann am Wasserbad 2 Stunden erhitzt. Beim Ausgießen in Wasser fielen 2·6 g aus, die bei 179 bis 209° schmolzen. Beim Neutralisieren der Mutterlauge fielen weitere 0·23 g aus vom Schmelzpunkt 131 bis 132°, die sich als Aminoterephtalsäuredimethylester erwiesen.

0·1232 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2757 g JAg.

OCH₃ gef. 29·55 0/10; ber. für C₁₀H₁₁O₄N = C₈H₅O₂N(OCH₃)₂ 29·66 0/10, für den acetylierten Ester C₁₂H₁₃O₅N 24·71 0/10.

Die schwach saure Mutterlauge wurde noch ausgeäthert, wobei 0·48 g vom Schmelzpunkt 167 bis 210° erhalten wurden.

¹ Von F. Faltis.

Dieser Körper wurde mit dem durch Wasser gefällten (Schmelzpunkt 179 bis 209°) vereinigt und mit kaltem, sehr verdünntem Ammoniak verrieben. Ungelöst blieben 0·77 g Neutralester; die ammoniakalische Lösung enthielt 2·22 g gelbliche Estersäure, die nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol den konstanten Schmelzpunkt von 217° korr. zeigte und durch einen Mischschmelzpunkt mit reiner 2-Aminoterephthal-4-methylestersäure von anderer Herkunft (vom Schmelzpunkt 217° korr.) mit dieser identifiziert wurde. Durch Verdampfen der nach dem Ausäthern zurückgebliebenen wässrigen Lösung des ursprünglichen Reaktionsproduktes und Auslaugen mit Alkohol wurde noch eine weitere Menge Estersäure gewonnen. Ergebnis: 1 g Neutralester, 4 g Estersäure, beide entacetyliert.

Entacetylierung lieferte auch ein zweiter Veresterungsversuch, der in 100 cm^3 Methylalkohol und 100 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen wurde. Nur hatte sich hier bedeutend mehr Neutralester gebildet als Estersäure (im Verhältnis 3 : 1).

Aber nicht nur das Arbeiten in der Wärme, sondern auch das Verestern in der Kälte unter den mildesten Versuchsbedingungen führt zur mindestens fast völligen Entacetylierung. 2·5 g acetylierter Säure wurden in 65 cm^3 Methylalkohol eingetragen und dazu 5 cm^3 mit Chlorwasserstoff gesättigten Methylalkohols gegeben. Das Gemisch wurde 65 Stunden stehen gelassen, wobei vollständige Lösung eintrat. Dann wurde in Wasser gegossen, wobei sich langsam gelbliche Flocken ausschieden. So wurden 1·5 g durch Absaugen gewonnen, die bei 210 bis 258° schmolzen. Das restliche Gramm wurde durch Ausäthern gewonnen und zeigte ein Schmelzen zwischen 211 und 270°. Die beiden Fraktionen wurden vereinigt, zu wiederholten Malen mit Benzol ausgekocht behufs Trennung der veresterten Produkte von der wegen des hohen Schmelzpunkts sicher vorhandenen unveresterten Säure. Die späteren Auszüge (vom dritten an) lieferten 2-Aminoterephthal-4-Methylestersäure (Schmelzpunkt 212 bis 213°, Mischschmelzpunkt mit reiner Estersäure ebenso). Die beiden ersten Auszüge gaben nach dem Verdampfen des Lösungsmittels die Schmelzpunkte 177 bis 204°, beziehungsweise 187 bis 207°.

Durch die Ammoniaktrennung konnte daraus eine Spur Neutral-ester erhalten werden; der Schmelzpunkt schien bei 130° (nahezu entsprechend dem des Aminoterephtalsäureneutral-esters) zu liegen, konnte aber wegen der geringen Substanzmenge nicht sicher festgestellt werden. Im ganzen wurden 1.8 g Estersäure erhalten, die mindestens zum größten Teil entacetyliert war. Auch von der unveresterten Säure konnte dasselbe festgestellt werden, indem schließlich 0.4 g in Benzol unlösliche gelbe Säure zurückblieben vom Schmelzpunkt 300 bis 303° (Mischschmelzpunkt mit reiner Aminoterephtalsäure 304 bis 306°).

2-Acetaminoterephtal-4-methylestersäure.

Da die Estersäure nicht durch direkte Veresterung der Acetaminosäure zu erhalten ist, wurde sie durch Acetylieren der 2-Aminoterephtal-4-methylestersäure bereitet, indem diese 20 Minuten mit ungefähr der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht wird, wobei vollständige Lösung eintritt.¹ Durch kurzes Erhitzen mit weniger Essigsäureanhydrid tritt keine völlige Acetylierung ein, denn das Reaktionsprodukt wird aus Methylalkohol umkrystallisiert in einen schwerlöslichen weißen Anteil vom Schmelzpunkt 198 bis 202° und einen gelblichen vom Schmelzpunkt 177 bis 179° , der noch viel unacetylierte Estersäure enthält, zerlegt. Durch Ausgießen in Wasser wird die acetylierte Estersäure gewonnen (Schmelzpunkt 200 bis 202°). Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird der konstante Schmelzpunkt 204 bis 205° = 207 bis 208° korr. erhalten. Beim weiteren Erhitzen in der Kapillare wird die Substanz wieder fest (bei ungefähr 245°) und schmilzt ein zweitesmal bei ungefähr 305° . Sie krystallisiert in weißen derben Nadeln. Auch aus viel Wasser läßt sich die Estersäure umkrystallisieren; jedoch erleidet hierbei der durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnene kleine Teil

¹ Cahn-Speyer hat diese Estersäure bereits auf demselben Wege bereitet, gibt aber einen ganz anderen Schmelzpunkt an (Mon. f. Chem., 28. 816 [1907]), der, wie Wegscheider a. a. O. bemerkt, vielleicht auf Polymorphie hindeutet.

teilweise Entacetylierung (Schmelzpunkt 176 bis 182°, gelbliche Färbung, Fluoreszenz der Lösung).

I. 0·2266 g Substanz gaben bei der Methoxybestimmung 0·2235 g J.Ag.

II. 0·2340 g Substanz gaben 0·0904 g H₂O und 0·4760 g CO₂.

Ber. für C₁₁H₁₁O₅N = C₁₀H₈O₄N(OCH₃) 13·09% OCH₃, 4·68% H, 55·68% C; gef. 13·03% OCH₃, 4·32% H, 55·47% C.

Halbverseifung des Acetaminoterephtalsäuredimethylesters.

0·688 g des durch Acetylieren des Aminoterephtalsäureesters¹ gewonnenen Acetaminoesters wurden in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge wässrigen Ätzkalis, enthaltend 0·154 g KOH, 2 Stunden am Wasserbad erhitzt. Die Lösung, die schließlich neutral reagierte, wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, wobei 0·07 g Neutralester gewonnen wurden. Die Mutterlauge wurde hierauf mit Salzsäure versetzt, wobei 0·47 g ausfielen. Diese schmolzen bei 193 bis 201°, waren also hauptsächlich acetylierte Estersäure. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol gab die reinere Fraktion einen Schmelzpunkt von 200 bis 202° und einen Mischschmelzpunkt mit reiner 2-Acetamino-4-estersäure von 200 bis 202°. Der Rest der Estersäure von 0·09 g wurde durch Ausäthern der angesäuerten Lösung gewonnen. Die Halbverseifung verläuft also ohne Entacetylierung und führt hauptsächlich zur 2-Acetaminoterephtal-4-methylestersäure.

Veresterung der Acetaminoterephtalsäure mit Methylalkohol in der zugeschmolzenen Röhre.

8 g Acetaminoterephtalsäure wurden im Einschmelzrohr mit 80 cm³ Methylalkohol 10 Stunden² im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Hauptmenge war nach Beendigung der Reaktion ungelöst. Das Produkt wurde zur Trockene eingedampft und durch oftmaliges erschöpfendes Auskochen mit Benzol 1 g

¹ Siehe die ungefähr gleichzeitig erscheinende Mitteilung von Wegscheider, Faltis, Black und Huppert über Methylaminoterephtalsäuren und andere Terephtalsäureabkömmlinge.

² Bei 30stündigem Erhitzen wurden dieselben Ergebnisse erhalten.

eines Gemisches von Estersäuren mit etwas Säure daraus extrahiert. Neutralester wurde nicht beobachtet.

Ungelöst blieben hierbei 6·9 g einer gelben Substanz, die bei schnellem Erhitzen einen Zersetzungspunkt von 256° zeigte, der sich, abgesehen von dieser Depression, ganz wie der reiner Acetaminoterephtalsäure verhielt; ebenso verhielt sich ein Mischschmelzpunkt mit dieser (Zersetzungspunkt bei 258°). Da hierdurch ein beträchtlicher Gehalt an entacetylierter Säure nicht ausgeschlossen war, wurde die Substanz analysiert. Es ergab sich, daß die Substanz aus 57% acetylierter und 43% entacetylierter Aminoterephtalsäure bestand (abgesehen von einem geringen Aschegehalt).

I. 0·2073 g Substanz gaben beim Abrauchen mit H_2SO_4 0·0094 g Rückstand. Für die Korrektur, die infolgedessen an den folgenden Analysen anzubringen war, wurde der Rückstand als Na_2SO_4 gerechnet.

II. 0·2855 g Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 6·99 cm^3 0·1013-n-Kalilauge.

III. 0·2888 g Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung 7·33 cm^3 obiger Kalilauge.

IV. 0·4000 g Substanz verbrauchten bei der acidimetrischen Titration 35·78 cm^3 obiger Kalilauge.

Gef. unkor. CH_3CO II. 10·7%, III. 11·1%, Mol. Gew. aus IV. 220·8.

Gef. (wegen Asche korr.) CH_3CO II. 10·8%, III. 11·2%, Mol. Gew. aus IV. 202·8.

Ber. für $C_{10}H_7O_5N$	CH_3CO	19·3%	Mol. Gew.
			223·11.

Ber. für $C_8H_7O_4N$	CH_3CO	0	Mol. Gew.
			181·07.

Sowohl aus dem Mittel der korrigierten Acetylzahlen (11·0%), als aus dem korrigierten Molekulargewicht berechnen sich 57% Acetaminosäure.

Die extrahierten Estersäuren wurden zuerst aus Benzol umkrystallisiert. Der ungelöste Teil (0·15 g, von 216° an erweichend, bei 235° noch ungeschmolzen) enthielt wahrscheinlich unveresterte Säure. Der Hauptteil, ausgefallen beim Erkalten, schmolz zwischen 174 und 179° und konnte durch weiteres Benzolumkrystallisieren nicht weiter getrennt werden. Besseren Erfolg hatte das Behandeln mit Methylalkohol, wodurch aus zwischen 174 und 181° schmelzenden Fraktionen eine gelbliche Fraktion (0·15 g) vom Schmelzpunkt 204 bis

208° isoliert wurde, die mit 2-Amino-4-estersäure durch den Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte:

Mischschmelzpunkt mit 2-Acetaminoterephthal-4-methylestersäure: 177 bis 181°.

Mischschmelzpunkt mit 2-Aminoterephthal-1-methylestersäure:¹ 180 bis 187°.

Mischschmelzpunkt mit 2-Aminoterephthal-4-methylestersäure: 205 bis 210°.

Die nicht entwirrten Mischfraktionen, deren Schmelzpunkte mehr oder weniger scharf zwischen ungefähr 170 und 190° lagen, waren im wesentlichen Gemische von 2-Amino- und 2-Acetaminoterephthal-4-methylestersäure. Das Vorliegen von Estersäuren folgt aus der Löslichkeit in Benzol, die teilweise Entacetylierung aus folgender Acetylbestimmung nach Wenzel:

Die von 0,1780 g Substanz gelieferte Essigsäure neutralisierte 4,60 cm³ 0,1013-n-Kalilauge.

COCH₃ gef. 11,3%; ber. für C₉H₈O₄N(COCH₃) 18,1%.

Dies entspricht einem Gehalt dieses Gemisches von 63,3% acetylierter Estersäure. Die Stellung des veresterten Carboxyls ergibt sich daraus, daß eine Probe vom Schmelzpunkt 179 bis 183° durch Kochen mit Essigsäureanhydrid glatt den gleich zu beschreibenden Acetantranilcarbonsäureester, und zwar direkt mit dem Schmelzpunkt 142° gab (ebenso eine kleine Probe des noch nicht durch Umkrystallisieren in Fraktionen zerlegten Estersäuregemisches).

Die Veresterung im Einschmelzrohr mit reinem Methanol führt also auch zu beträchtlicher Entacetylierung sowohl des veresterten als auch des unveresterten Teiles.

Acetantranilcarbonsäuremethylester (Ester der Anhydroacetaminoterephthalsäure).

Dieser Ester bildet sich beim längeren Erhitzen der 2-Acetamino-4-estersäure mit Essigsäureanhydrid in größerem Über-

¹ Wegscheider, Mon. f. Chem., 28, 823 (1907).

schuß, wobei schnell Lösung eintritt.¹ Manchmal beobachtete ich das Auftreten dieses Körpers schon nach 20minütigem Kochen, manchmal blieb es auch nach mehrstündigem Kochen ganz aus oder es trat ein Gemisch desselben mit der unveränderten Acetaminoestersäure auf mit einem Schmelzen zwischen 143 und 205°. Dies liegt an der Art der Aufarbeitung, indem beim Ausgießen in Wasser leicht wieder Wasseranlagerung eintritt. Rein in durchsichtigen, glänzenden, farblosen Schuppen wird der Acetantranilcarbonsäureester erhalten, indem man nach mehrstündigem Kochen in frisch destilliertem Essigsäureanhydrid die Substanz langsam auskrystallisieren läßt und dann absaugt. Mit wenig Wasser zu waschen bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches schadet nichts. Der größere Teil, den man dann durch Ausgießen in Wasser gewinnt, wobei das Öl langsam zu einem Krystallbrei erstarrt, kann sich bereits in ein Gemisch beider Stoffe umgewandelt haben. Der Schmelzpunkt des reinen Esters liegt bei 146 bis 147° = 148 bis 149° korr., während der, welchen man durch Ausgießen in Wasser gewinnt, regelmäßig schon bei 143° schmilzt. Dieser scheint auch leichter Wasser an der Luft anzunehmen und sich in ein Gemisch beider Stoffe umzuwandeln, jedenfalls wegen des spurenweisen Vorhandenseins der anderen Phase. Der reine Ester ist an der Luft ziemlich beständig. Während die 2-Acetaminoterephthal-4-methylestersäure bei 245° wieder fest wird, tut dies der Acetantranilcarbonsäureester erst bei zirka 265°. Beide Umwandlungsprodukte schmelzen gleichzeitig wieder bei ungefähr 305°. Der Acetantranilcarbonsäureester ist, wie von einem Neutralester zu erwarten, in Benzol auffallend leichter löslich als die Acetaminoestersäure. Verbrennungen und Molekulargewichtsbestimmung stimmten auf einen Acetantranilcarbonsäuremethylester $C_6H_3(CO_2CH_3)(CO)(N)(OC_2H_5)$.

I. 0·2448 g reiner Substanz gaben 0·5408 g CO₂ und 0·0743 g H₂O.

II. 0·2099 g einer Substanz, die bei 143° klar schmolz bis auf einen kleinen Ring, der bei 180° verschwand, gaben 0·4588 g CO₂, 0·0803 g H₂O und 0·0012 g Asche.

¹ Natürlich bildet er sich auch aus der 2-Aminoterephthal-4-estersäure mit der genügenden Menge Essigsäureanhydrid.

III. 0·2031 g einer Substanz, die größtenteils bei 143° schmolz, aber bis 190° trübe blieb, gaben 0·4406 g CO₂, 0·0771 g H₂O und 0·0006 g Asche.

IV. 0·1473 g Substanz, 17·248 g Phenol, Gefrierpunktserniedrigung 0·29°. K wurde gleich 74 gesetzt.

Gef. C I. 60·24, II. 59·62, III. 59·17⁰/₁₀; H I. 3·40, II. 4·28, III. 4·25⁰/₁₀, Molgew. 218; ber. für C₁₁H₉O₄N C 60·26⁰/₁₀, H 4·14⁰/₁₀, Molgew. 219; für C₁₁H₁₁O₅N C 55·68⁰/₁₀, H 4·68⁰/₁₀, Molgew. 237.

In Gegenwart von Wasser wandelt sich der Acetantranilcarbonsäureester schnell in die Estersäure um, wie schon bemerkt, und zwar so leicht, daß Erscheinungen auftreten, die lebhaft an die Umwandlung polymorpher Formen erinnern. Wenn man ein Gemisch vom Schmelzpunkt 143 bis 205° einmal mit wenig Wasser am Wasserbad zur Trockene verdampft, so schmilzt das Produkt bei 205°. Auch in benzolischer Lösung nimmt der Ester leicht Wasser auf, selbst in entwässertem. Es gelang zwar einmal, die Substanz aus Benzol unverändert umzukristallisieren, so daß nur die letzte Fraktion einen unscharfen höheren Schmelzpunkt (bis 180°) zeigte. Aber ein anderesmal wurde glatt die bei 208° korr. schmelzende Estersäure erhalten. Daß die Schmelzpunktsänderung wirklich auf Wasseraufnahme (Umwandlung in Acetaminoterephthal-estersäure) beruht, wurde durch die Verbrennung des aus Benzol umkristallisierten Produkts sichergestellt:

0·2188 g Substanz gaben 0·0855 g H₂O und 0·4497 g CO₂.

Gef. 4·37⁰/₁₀ H, 56·04⁰/₁₀ C; ber. für C₁₁H₁₁O₅N 4·68⁰/₁₀ H, 55·68⁰/₁₀ C; für C₁₁H₉O₄N 4·14⁰/₁₀ H, 60·26⁰/₁₀ C.

Auch bei Abwesenheit eines Lösungsmittels genügt der Wasserdampf der Luft, um die Umwandlung zu bewirken. So trat die Umwandlung vollständig ein bei anderthalbmonatlichem Liegen einer Probe an der Luft, ferner bei Zusatz einer Spur der Estersäure, als die Probe 8 Tage bei Zimmertemperatur (Schmelzpunkt dann 142 bis 148°, vollständig bei 175°) und hierauf 40 Stunden bei 100° verweilt hatte (Schmelzpunkt 204 bis 207°, Mischschmelzpunkt 207 bis 208° korr.). Beim Verreiben mit ungefähr der gleichen Menge Estersäure geht die Umwandlung so rasch, daß die in gewöhnlicher Weise (ohne längeres Warten) ausgeführte Bestimmung des Mischschmelz-

punktes scharf 208° korr. ergab. Der Ester ist in der Kälte auch in großem Überschuß von verdünnter Kalilauge unlöslich, am Wasserbad aber löst er sich schnell.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Acetaminoterephthalsäure.

Das bereits von Cahn-Speyer beschriebene Silbersalz wurde durch Lösen der Säure in der Kälte in Ammoniak, wobei ein Überschuß möglichst vermieden wurde, und langsamen Zusatz der für das neutrale Salz berechneten Menge AgNO_3 in konzentrierter wässriger Lösung bereitet. Der voluminöse, anfangs gallertige Niederschlag wurde bei 130° getrocknet, wodurch er in ein gelblichweißes Pulver übergeht.

0·2490 g Silbersalz lieferten 0·1219 g Ag.

Ag gef. 48·96%; ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{NAg}_2$ 49·40%.

5 g des Salzes wurden mit 17 g Jodmethyl übergossen und im verschlossenen Gefäß 6 Tage der Einwirkung desselben überlassen. Dann wurde das Jodmethyl durch Durchsaugen von Luft vertrieben und das Reaktionsprodukt mit Benzol zu wiederholten Malen extrahiert. Aus den beiden ersten Extraktionen fiel beim Erkalten ein schneeweißer flockiger Niederschlag vom Schmelzpunkt 230 bis 242° (bei weiterem Erhitzen allmählich wieder fest werdend) aus; das Filtrat enthielt 2·1 g Acetaminoterephthalsäuredimethylester. Die folgenden Auszüge enthielten fast nur den hochschmelzenden Körper. Die Hauptmenge fiel beim Erkalten als schneeweiße wolkige Flocken aus vom Schmelzpunkt 243 bis 247° , während durch Eindampfen der Filtrate bloß 0·05 g vom Schmelzpunkt 160 bis 240° erhalten wurden, jedenfalls ein Gemisch des Neutralesters mit dem höher schmelzenden Körper, der sich als Estersäure erwies. Von letzterem Körper wurden im ganzen 0·27 g erhalten. Durch Auskochen des in Benzol unlöslichen Restes mit Alkohol wurden noch 0·07 g einer bei 233° unter Zersetzung schmelzenden weißen Säure erhalten, die bei weiterem Erhitzen schnell wieder fest wurde. Ihrer Unlöslichkeit in Benzol und

ihrer Konsistenz nach war es vielleicht mit Estersäure verunreinigte Acetaminosäure. Resultat: 2·1 g acetylierter Neutral-ester, 0·27 g Estersäure vom Schmelzpunkt 243 bis 247°, 0·05 g vom Schmelzpunkt 160 bis 140°, 0·07 g vom Zersetzungspunkte 233°. Ein zweiter Versuch, der mit 10 g Silber-salz und 30 g Jodmethyl vorgenommen wurde, ergab insofern ein anderes Resultat, als mehr Estersäure gebildet wurde: 1·1 g Estersäure gegen 3·8 g Neutralester.

Der erhaltene Neutralester schmolz roh bei 157 bis 161°, aus Benzol umkrystallisiert bei 160 bis 163° und erwies sich durch den bei 161 bis 164° liegenden Mischschmelzpunkt mit einer bei 162 bis 164° schmelzenden Probe des durch Acetylieren des Aminoterephthalsäuredimethylesters erhaltenen Esters¹ als damit identisch. Die Analysen bestätigten die erwartete Formel.

I. 0·2261 g Substanz gaben bei der Methoxybestimmung 0·4147 g, bei der nachfolgenden Methylimidbestimmung 0·0308 g, zusammen 0·4455 g AgJ.

II. 0·2046 g Substanz gaben 0·0932 g H₂O und 0·4340 g CO₂.

Gef. CH₃ 24·23+1·80 = 26·03%, C 57·85%, H 5·10%; ber. für C₁₂H₁₃O₅N = C₁₀H₇O₃N(OCH₃)₂ 24·71% OCH₃, 5·22% H, 57·35% C.

Der hochschmelzende Körper zeigte durch öfteres Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt ein Schmelzen bei 249 bis 251° = 253 bis 255° korr. unter Zersetzung, wurde aber einige Grade höher wieder fest. Er ist 2-Acetaminoterephthal-1-methylestersäure; denn ich erhielt denselben Körper vom Schmelzpunkt 254 bis 255° korr. (einige Grade höher wieder fest werdend) durch Acetylieren der von Wegscheider² aus 2-Nitroterephthal-1-methylestersäure durch Reduktion erhaltenen Aminoestersäure mittels Essigsäureanhydrid. Der Mischschmelzpunkt (253 bis 255° korr.) bewies die Identität der beiden Präparate. Ein Gemisch gleicher Teile Acetaminosäure und dieser Estersäure zersetzt sich bei 239 bis 242° und wird sofort wieder fest.

¹ Siehe die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Arbeit von Wegscheider, Faltis, Black und Huppert.

² Wegscheider, Mon. f. Chem., 28, 822 (1907).

Die 2-Acetaminoterephthal-1-methylestersäure ist ein schneeweißer, äußerst leichter Stoff, der in Benzol bedeutend schwerer löslich ist als die isomere Estersäure.

0·1325 g Substanz gaben 0·1179 g JAg bei der Methoxylbestimmung, 0·0160 g JAg bei der nachfolgenden Methylimidbestimmung, zusammen 0·1339 g.

Gef. $11·75 + 1·60 = 13·35\%$ OCH₃; ber. für C₁₁H₁₁O₅N = C₁₀H₉O₄N(OCH₃) $13·08\%$ OCH₃.

Der Rest des Methoxyls wurde also durch die kombinierte Methylimidbestimmung erhalten, indem wahrscheinlich JCH₃-Anlagerung an die benachbarte Amidgruppe eingetreten war.¹

Beim Verseifen der Estersäure mit Kalilauge gelangt man zu fast reiner Acetaminosäure, wenn man mit nicht zu großem Überschuß daran 2 Stunden kocht: Ausfällen mit Salzsäure gab weiße Säure vom Zersetzungspunkt 264°. Mischschmelzpunkt mit reiner Acetaminosäure 266°, von den charakteristischen Erscheinungen, wie sie letztere zeigt, begleitet. Bei oftmaligem Eindampfen mit Kalilauge, wie es mit der Acetaminosäure durchgeführt wurde, bekam ich dieselben teilweise Entacetylierung anzeigenden Erscheinungen wie bei der freien Säure, nur daß das Produkt einen Zersetzungspunkt von 249° zeigte.

Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz der Acetaminoterephthalsäure.

Das saure Kalisalz wurde im wesentlichen nach der Angabe von Cahn-Speyer dargestellt, indem Acetaminosäure

¹ Vgl. Decker und Solonina, Ber. D. ch. G., 35, 3222 (1902); R. Wegscheider und E. Frankl, Mon. f. Chem., 27, 496, 497 (1906). Nach Ausführung der obigen Analyse sind ähnliche Beobachtungen von Pollak und Goldstein (Lieb. Ann., 351, 170 [1907]), sowie Kirpal (Mon. f. Chem., 29, 474 [1908]) mitgeteilt worden. Bei vielen Nitrokörpern konnte dagegen der größte Teil des Methoxyls schon nach der Zeisel'schen Methode erhalten werden: vgl. Wegscheider und v. Rušnov, Mon. f. Chem., 29, 548 [1908]; Wegscheider, Müller und Chiari, ebendort, 728, 739; Wegscheider und Klemenc, ebendort, 31, 720, 742 (1910); die Arbeit enthält außerdem mehrere stimmende Methoxylbestimmungen an Nitrokörpern ohne nachfolgende Methylimidbestimmung.

in der Hitze einmal in Methyl-, einmal in Äthylalkohol gelöst wurde und heiß die für das saure Salz berechnete Menge alkoholischer Kalilauge zugesetzt wurde. Es fiel dann die Hauptmenge als flockiger dichter Niederschlag aus. Analyse:

0·4180 g lufttrockenes Salz gaben bei 100° 0·0128 g, bei 130° 0·0150 g, zusammen 0·0278 g ab.

H₂O gef. 6·65%, ber. für C₁₀H₈O₅NK·H₂O 6·45%.

II. 0·3885 g bei 130° getrockneten Salzes gaben 0·1380 g K₂SO₄.

III. 0·3649 g bei 130° getrockneten Salzes gaben 0·1306 g K₂SO₄.

K gef. II. 15·95%, III. 16·07%; ber. für C₁₀H₈O₅NK 14·95%.

Es hat sich also vielleicht bei beiden Malen eine kleine Menge Neutralsalz mitgebildet.

4·5 g Salz wurden 40 Stunden mit einem Überschuß von Jodmethyl gekocht. Das Jodmethyl wurde dann verdunstet und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die Hauptmenge war als Kalisalz vorhanden und als solche in Lösung gegangen. 3·6 g vom Zersetzungspunkt 262° (ganz gleich dem Zersetzungspunkt der Acetaminosäure) wurden aus der wässrigen Lösung mit Salzsäure gefällt; in Benzol völlig unlöslich, also frei von Estersäure. Um den eventuellen Gehalt an Stickstoffmethyl festzustellen, wurde eine Methylimidbestimmung vorgenommen: 0·1975 g Substanz, 0·0370 g JAg, 1·2% CH₃. Es war also bloß sehr geringfügige Stickstoffmethylierung eingetreten. 0·15 g Substanz waren bei der Behandlung mit Wasser ungelöst geblieben. Sie wurden, da sie schmierig waren, zuerst in Ammoniak gelöst, wobei alles in Lösung ging, dann mit Salzsäure gefällt: Schmelzpunkt 227 bis 241° unter Zersetzung, bei zirka 260° wieder fest werdend. Beim Extrahieren mit Benzol ging ein größerer Teil in Lösung. Zuerst wurde eine kleine Fraktion beim Erkalten des Benzolaustrages gewonnen, die bei 246·5 bis 248·5° schmolz und durch ebensolchen Mischschmelzpunkt mit 2-Acetaminoterephthal-1-methyl-estersäure (aus dem Silbersalz gewonnen) als solche erkannt wurde. Die weiteren Fraktionen (0·05 g), die durch Eindampfen der Benzolausträge gewonnen wurden, waren unrein; sie schmolzen bei schnellem Erhitzen bei 227 bis 237° (Mischschmelzpunkt mit 2-Acetylamino-1-estersäure 232 bis 242°).