

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

XXV. Abhandlung:

Über die Veresterung der Dimethylaminoterephtalsäure

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., und Sigmund Black.

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

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

Einleitung.¹

Wie bei der Aminoterephtalsäure² ist auch bei der Dimethylaminoterephtalsäure zu erwarten, daß die 4-Estersäure als Hauptprodukt (im Vergleich mit der isomeren Estersäure) bei der Veresterung der freien Säure mit dem Alkohol (mit oder ohne Mineralsäuren) sowie bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Salze entstehen werde, dagegen die 1-Estersäure bei der Halbverseifung des Neutralestere.

Unter der Voraussetzung, daß die bei der Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff entstehende Estersäure die 4-Estersäure ist,³ was wegen des hemmenden Einflusses

¹ Von R. Wegscheider.

² Vgl. die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Arbeit von Wegscheider und Faltis.

³ Die Leitfähigkeiten geben in diesem Fall über die Konstitution keinen zuverlässigen Aufschluß. Zwar hat die hier als 4-Estersäure angesprochene Estersäure die kleinere Leitfähigkeit gegeben, wie dies nach der Formel zu erwarten ist. Aber beide Estersäuren haben nach noch unveröffentlichten

der *o*-Substitution bei dieser Reaktion¹ unbedenklich angenommen werden kann, wurde hauptsächlich 4-Estersäure erhalten bei der Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, ferner bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz oder auf das neutrale oder saure Silbersalz, entsprechend der Erwartung. Ebenso entsprach der Erwartung die überwiegende Bildung der 1-Estersäure bei der Halbverseifung des Neutral-esters mit methylalkoholischem Kali; dies war der einzige Weg, auf dem die 1-Estersäure dargestellt werden konnte. Bei der Verseifung mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff konnte keine Estersäure gewonnen werden.

Entgegen der Erwartung entstand dagegen bei der Verseifung des Neutrales in neutraler, saurer und wahrscheinlich auch alkalischer wässriger Lösung überwiegend die 4-Estersäure. Es ist das erstmal, daß ein derartiger Einfluß des Lösungsmittels auf die Verseifung zum Vorschein kommt.² Es bedeutet dies, daß das Größenverhältnis der beiden Geschwindigkeitskoeffizienten, welche die Verseifung des Neutral-esters zu der einen und der anderen Estersäure bestimmen, durch den Wechsel des Lösungsmittels umgekehrt wird.³

Man könnte versucht sein, die Erscheinung, soweit sie die Verseifung durch Alkali betrifft, ähnlich zu erklären wie van 't Hoff⁴ die Beobachtungen von E. Fischer⁵ gedeutet hat, denen zufolge die Verseifung von Estern und Messungen von N. L. Müller und A. Klemenc unverhältnismäßig kleine Affinitätskonstanten, deren Summe bei weitem nicht die Affinitätskonstante der freien Säure ergibt.

¹ Vgl. die Veresterungsgeschwindigkeiten der drei Aminobenzoesäuren bei Kailan, *Mon. f. Chem.*, 27, 997 (1906).

² Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Erscheinung bisher nicht bemerkt wurde, weil vergleichende Versuche über Verseifung in wässriger und alkoholischer Lösung fast nicht vorliegen.

³ Es ist dies keine allgemeine Eigentümlichkeit der Aminosäuren. Denn die Monomethylaminoterephthalsäure gibt bei der Verseifung ihres Neutrales in wässriger und alkoholischer Lösung dieselbe Estersäure als Hauptprodukt (vgl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit von Wegscheider und Huppert).

⁴ *Ber. D. ch. G.*, 31, 3277 (1898); vgl. auch J. Meyer, *Z. physik. Ch.*, 67, 305 (1909).

⁵ *Ber. D. ch. G.*, 31, 3266 (1898); vgl. auch H. Goldschmidt mit Oslan und Scholz, ebendort, 32, 3392 (1899); 40, 624 (1907).

Säureamiden durch Alkalien erschwert wird, wenn die Molekeln daneben Gruppen mit ionisierbarem Wasserstoff enthalten. Das verseifende Agens ist in diesem Falle das negativ geladene Hydroxylion. Van 't Hoff nahm an, daß die Annäherung des Hydroxylions an die ebenfalls eine negative Ladung tragende verseifbare Molekel durch die elektrostatische Abstoßung erschwert werde.

Bei der alkalischen Verseifung des Dimethylaminoterephthalsäureesters hätte man dann folgendes anzunehmen: In alkoholischer Lösung geht die Dimethylaminogruppe nicht in $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ über; die Verseifung erfolgt dann gerade so wie bei stickstofffreien Säuren. In wässriger Lösung bildet sich aber die Gruppe $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, welche elektrolytische Dissoziation erfährt. Es bilden sich also nächst dem Carboxyl 1 Hydroxylionen, welche dann an diesem Carboxyl Verseifung bewirken. Für die verbrauchten Hydroxylionen werden durch die elektrostatische Anziehung der positiv geladenen Gruppe $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ immer wieder andere herbeigeschafft. Mit dieser Auffassung ist aber die Beobachtung von Willstätter und Kahn¹ nicht ungezwungen (beziehungsweise nicht ohne weitere Hilfsannahmen) vereinbar, daß die Selbstverseifung des *o*-Trimethylaminobenzoensäureesters langsamer geht als die der *m*-Verbindung.

Für die Verseifung mit Säuren wäre folgende Überlegung anzustellen: In alkoholischer Lösung beruht die Verseifung durch Chlorwasserstoff wohl auf Chlormethylbildung durch direkte Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die COOCH_3 -Gruppe; man kann annehmen, daß die Umwandlung mit einer Anlagerung von Chlorwasserstoff beginnt. Dieser Vorgang wird (wenigstens in der Hauptsache) durch die sterischen Hinderungen bestimmt; die Bildung des nicht oder wenig dissoziierten Salzes an der Dimethylaminogruppe ist ohne erheblichen Einfluß. In wässriger Lösung handelt es sich dagegen um eine durch Wasserstoffionen beschleunigte Verseifung durch Wasser. Nun kann die bei der Salzbildung entstehende $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe H-Ionen abgeben, die an dem benachbarten Carboxyl zur Wirkung kommen, indem sie dort die Verseifung durch Wasser beschleunigen. Das kann man auch so ausdrücken, daß die $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe die Verseifung durch Wasser katalytisch beschleunigt, und zwar stärker als die H-Ionen in der Lösung und am benachbarten Carboxyl stärker als am entfernteren.

Daß sich nicht alle Aminosäuren wie die Dimethylaminoterephthalsäure verhalten, muß dann bei der alkalischen Verseifung auf die verschiedene Leichtigkeit der Wasseranlagerung, bei der sauren Verseifung auf die verschiedene Basizität der Aminogruppen und die verschiedene Beweglichkeit der unter Mitnahme der positiven Ladung abspaltbaren H-Atome in der ionisierten Aminogruppe zurückgeführt werden. Einen besonderen Wert kann man derartigen Vorstellungen derzeit nicht beimessen.

So viel aber ist zweifellos, daß bei der Veresterung und Verseifung der Aminosäuren und ihrer Ester die Wechselwirkungen zwischen den Aminogruppen und den Carboxylen eine wichtige Rolle spielen und dadurch Abweichungen von

¹ Ber. D. ch. G., 37, 404 (1904).

dem Verhalten stickstofffreier Säuren bewirken können, sowohl wegen der größeren Zahl von Molekelarten, welche die Aminosäuren bilden können, als auch wegen der größeren Mannigfaltigkeit der denkbaren Zwischenreaktionen. Diese Wechselwirkungen scheinen bei den Dimethylaminosäuren besonders stark zu sein. So haben die Dimethylaminoterephthalestersäuren besonders kleine Affinitätskonstanten;¹ die Dimethylanthranilsäure wird durch Chlorwasserstoff-Methylalkohol viel schwerer verestert als die Methylanthranilsäure,² eine Erscheinung, welche schwerlich ausschließlich auf den Unterschied in der sterischen Hinderung zurückgeführt werden kann.

Versuche.³

Die Dimethylaminoterephthalsäure wurde aus Terephthalsäure, welche die Firma A. Lackmann & Co. in Aussig gütigst zur Verfügung gestellt hatte, mittels Dimethylsulfat und Bariumcarbonat⁴ dargestellt.

1. Salze der Dimethylaminoterephthalsäure.

Saures Kalisalz. Die Säure wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit der berechneten Menge 4-n.-Kalilauge versetzt. Beim schwachen Erwärmen ging alles in Lösung. Da nichts ausfiel, wurde die Lösung bis zur Sirupdicke eingeeengt. Durch Anrühren mit Alkohol und durch Stellen einer kleinen Probe in das Vakuum war zunächst keine Krystallisation zu erhalten. Erst nach 24stündigem Stehen bildeten sich wenige Krystalle; durch Umrühren wurde dann ein krystallinischer Brei erhalten, der abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen wurde. Die abgesaugte und mit Fließpapier getrocknete Substanz war krystallinisch und weiß. Die Mutterlauge gab noch eine zweite Krystallisation. Die Ausbeute an saurem Kalisalz betrug 93%₀ des angewendeten Säuregewichtes.

¹ Vgl. dazu Wegscheider, Mon. f. Chem., 26, 1265 (1905).

² Willstätter und Kahn, a. a. O.

³ Von Siegmund Black.

⁴ Vgl. die ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Arbeit von Wegscheider, Faltis, Black und Huppert.

Die lufttrockene Substanz enthält 2 Mol Krystallwasser, die größtenteils bei 100°, vollständig bei 132° entweichen. Bei 160° tritt Zersetzung unter Braunfärbung, Zusammensintern und Gewichtsverlust ein.

I. 0·1714 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0198 g, bei 132° weitere 0·0037 g, zusammen 0·0235 g; H₂O gef. 13·70%, ber. für C₁₀H₁₀O₄NK·2H₂O 12·70%. Bei 160° trat ein weiterer Gewichtsverlust von 0·0300 g oder 20·30% der bei 132° getrockneten Substanz ein; ber. für Abspaltung von CO₂ aus C₁₀H₁₀O₄NK 17·80%. 0·1479 g bei 132° getrocknete Substanz gaben 0·0515 g K₂SO₄; K gef. 15·60%, ber. für C₁₀H₁₀O₄NK 15·80%.

II. 0·2280 g bei 132° getrocknete Substanz von einer anderen Darstellung gaben 0·0800 g K₂SO₄; K gef. 15·760%, ber. 15·830%.

Die Zersetzung bei 160° verläuft wahrscheinlich unter Abspaltung von Kohlendioxyd, aber jedenfalls nicht glatt, wie schon aus vorstehenden Zahlen hervorgeht. Beim Auflösen des auf 160° erhitzten Salzes in Wasser bleibt eine dunkle Substanz ungelöst. Die wässrige Lösung gab nach Ansäuern an Äther in geringer Menge eine braune Substanz ab, die bei 155° erweichte, bei 210 bis 230° schmolz und in ätherischer Lösung blau fluoreszierte. Der Schmelzpunkt zeigt, daß sie in der Hauptsache nicht *o*- oder *m*-Dimethylaminobenzoesäure sein konnte, wohl aber konnte eine Trimethylaminobenzoesäure vorliegen¹ oder Umlagerung unter Bildung von *p*-Dimethylaminobenzoesäure (Schmelzpunkt 235°) eingetreten sein.

Saures Silbersalz. Zur wässrigen Lösung des sauren Kalisalzes wurde eine Lösung von Silbernitrat hinzugefügt, die zwei Drittel der theoretischen Menge an Silbernitrat enthielt. Es schied sich das Salz aus; wegen seiner Löslichkeit in Wasser wurde es nicht bis zum völligen Verschwinden der Salpetersäurereaktion ausgewaschen. Aus 10 g Säure wurden 8·2 g Salz erhalten. Es war schwach gelblich und schwärzte sich bei längerem Stehen. Im Schmelzpunktapparat zersetzt es sich nach vorhergegangener Schwärzung bei 200°.

0·1130 g Substanz gaben 0·0415 g Ag, gef. 36·70% Ag, ber. für C₁₀H₁₀O₄NAg 34·20%.

Um sicher zu gehen, daß man es nicht mit einem Gemisch von neutralem Salz und freier Säure zu tun habe, wurden 0·2 g

¹ Der Schmelzpunkt der *o*-Trimethylaminobenzoesäure liegt nach Willstätter und Kahn (Berl. Ber., 37, 413 [1904]) bei 224 bis 227°.

mit 30 cm^3 Methylalkohol gekocht, wobei beim Verdunsten des Methylalkohols ein minimaler Rückstand verblieb, der sich als silberhaltig erwies.

Neutrales Silbersalz. Die konzentrierte wässrige Lösung des neutralen Kalisalzes wurde mit der berechneten Menge von Silbernitratlösung gefällt. Ausbeute 92% der theoretischen.

0.3026 g Substanz gaben 0.1571 g Ag; gef. 51.92% Ag, ber. für $C_{10}H_9O_4NAg_2$ 51.04%.

Das Salz fällt weiß aus, nahm aber über Nacht eine tiefblaue Färbung an und wurde beim Trocknen rasch schwarz.

Die Anwendung des Ammonsalzes statt des Kalisalzes gab ein silberärmeres Produkt (44.4% Ag).

2. Veresterung der Dimethylaminoterephtalsäure.

Außer dem bereits von Faltis¹ hergestellten Neutramethylester wurden beide Methylestersäuren gefunden. Ihre Schmelzpunkte lagen bei 172 bis 174°² und 132 bis 133°.

Die Isolierung der Estersäuren bereitete anfangs große Schwierigkeiten, weil sie aus schwach saurer wässriger Lösung weder ausfielen noch durch Ausäthern gewonnen werden konnten. Die nieder schmelzende Dimethylaminoterephtalestersäure scheint etwas leichter in Äther zu gehen als die hoch schmelzende.

Beim Einengen der schwach sauren Lösungen trat meistens (wenn auch nicht immer) völlige Verseifung der gebildeten Estersäuren ein. Ebenso trat beim Eindampfen chlorwasserstoffhaltiger methylalkoholischer Lösungen Verseifung ein.

Diese Schwierigkeiten konnten schließlich auf Grund der Beobachtung vermieden werden, daß die Estersäuren aus

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

² Herr O. Huppert konnte den Schmelzpunkt dieser Estersäure auf 178 bis 179° erhöhen (siehe die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit von Wegscheider und Huppert).

schwach sauren Lösungen durch Chloroform ausgeschüttelt werden können. Doch ist auch hier eine sorgfältige Regelung des Säuregehaltes unentbehrlich.

2) Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure.

Mit Hilfe dieser Reaktion hat bereits Faltis¹ den Dimethylester dargestellt, und zwar unter Verwendung eines sehr großen Methylalkoholüberschusses. Dies ist zweckmäßig, weil die Säure in chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol sehr schwer löslich ist, wodurch unvollständige Einwirkung bewirkt wird. Beispielsweise blieben bei fünfständigem Kochen von 10 g Säure mit 60 cm³ chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol (0·063 g HCl in 1 cm³) 7 1/2 g Säure ungelöst und unverestert. Ähnliche Beobachtungen wurden beim Kochen mit chlorwasserstoffgesättigtem Methylalkohol gemacht. Die Schwerlöslichkeit der Säure erschwert insbesondere die Gewinnung von Estersäuren.² Zweckmäßig verfährt man folgendermaßen:

5 g Säure wurden mit 60 cm³ chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol (1 cm³ = 0·0543 g HCl) 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht.³ Nach dem Kochen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus dem ätherischen Auszug schieden sich beim langsamen Abdunsten über 1 cm lange Nadeln ab (2·4 g), die bei 62° weich wurden und bei 66 bis 68° schmolzen. Sie gaben mit dem bereits von Faltis dargestellten Dimethylaminoterephtalsäuredimethylester keine Schmelzpunktserniedrigung. Die schwach alkalische Lösung wurde genau neutralisiert, dann für 1 Mol angewendeter Aminosäure 2·3 Mol Salzsäure hinzugefügt und mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt. Aus dem Auszug erhielt man 1·7 g Substanz vom Schmelzpunkt 170 bis 172°. Durch starkes Einengen der wässerigen Lösung erhielt man 0·7 g unveränderte Säure zurück, die vielleicht durch Verseifung von Estersäure entstanden ist.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 170 bis 172° ist eine Estersäure und darf wegen der Bildungsweise wohl als

¹ Siehe die erwähnte Arbeit von Wegscheider, Faltis, Black und Huppert.

² Vgl. Wegscheider, Mon. f. Chem., 29, 130 (1908).

³ Bei größeren Substanzmengen muß länger gekocht werden. Bei Anwendung der vierfachen Mengen waren nach 5 Stunden noch 2·3 g Säure ungelöst und unverestert.

2-Dimethylaminoterephtal-4-methylestersäure angesprochen werden. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erreicht sie den Schmelzpunkt 172 bis 174°. Sie ist weiß, fein krystallisiert, in Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die freie Dimethylaminoterephtalsäure ist in diesen beiden Lösungsmitteln unlöslich.

0·2059 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3041 g, bei der folgenden Methylimidbestimmung (mit dreimaliger Destillation) 0·3774 g, zusammen 0·6815 g AgJ.

CH₃ gef. 21·16⁰/₁₀ (davon bei der Methoxylbestimmung 9·45⁰/₁₀), ber. für C₁₁H₁₃O₄N = C₈H₄O₄N(CH₃)₃ 20·20⁰/₁₀ (davon als Methoxyl 6·73⁰/₁₀). Daß die Methoxylbestimmung zu hoch ausfiel, ist eine Folge der bekannten Tatsache, daß derartige Stoffe bei der Methoxylbestimmung auch am Stickstoff befindliches Methyl ziemlich leicht abspalten.

Ausbeute: 2·4 g Neutralester, 1·7 g 4-Estersäure, 0·7 g freie Säure aus 5 g. Hieraus folgt, daß die isolierte Estersäure zum mindesten in größerer Menge entsteht als ihr Isomeres.

β) Veresterung mit Schwefelsäure. 5 g Dimethylaminoterephtalsäure wurden mit 25 cm³ Schwefelsäure und 25 cm³ Methylalkohol 44 Stunden in der Kälte stehen gelassen, wobei nach etwa 20 Stunden vollständige Lösung eingetreten war. Die Lösung wurde sodann stark verdünnt und aus der sauren Lösung durch Ausziehen mit Chloroform eine etwas schmierige Substanz erhalten, welche mit verdünntem Ammoniak behandelt wurde. Ungelöst blieb unreiner Neutralester vom Schmelzpunkt 52 bis 56° (0·006 g). Die ammoniakalische Lösung wurde schwach angesäuert und auschloroformiert. Dabei erhielt man 0·06 g Substanz, die bei 120° weich wurde und bei 150 bis 160° schmolz. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz die Substanz bei 162 bis 164° (also wahrscheinlich 4-Estersäure). Für einen Mischschmelzpunkt war die Fraktion zu wenig.

Die wässrige Lösung wurde sodann schwach alkalisch gemacht und durch Ausäthern 6·4 g Neutralester vom Schmelzpunkt 65 bis 67° gewonnen. Dann wurde die Lösung genau neutralisiert und hierauf mit Salzsäure (2·3 Mol für 1 Mol verwendeter Dimethylaminosäure) versetzt. Durch häufiges Ausschütteln mit Chloroform erhielt man 2·1 g Estersäure vom

Schmelzpunkt 171 bis 173°, die mit der unter Anwendung chlorwasserstoffhaltigen Methylalkohols dargestellten Ester-säure keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Beim Ausschütteln hatte sich zwischen der Wasser- und Chloroformschichte eine Suspension gebildet, die sich nach dem Reinigen von anorganischen Bestandteilen als unveränderte Dimethylaminosäure erwies (Schmelzpunkt 274°, 1.4 g). Der Rest der Säure konnte wegen der reichlichen Anwesenheit anorganischer Salze nicht zurückgewonnen werden.

Ausbeute aus 5 g Säure: 0.4 g Neutralester, 2.2 g 4-Ester-säure.

Bei einem mit gleichen Mengenverhältnissen ausgeführten Versuch, bei dem nur bis zum Eintreten völliger Lösung stehen gelassen wurde, wurde die schwach saure Mutterlauge eingeengt. Es wurden teils rein anorganische Ausscheidungen erhalten, teils solche, die auch organische Substanz enthielten. Letztere gaben an Benzol nichts ab, wohl aber an Methylalkohol. Die so gewonnene Substanz (0.35 g aus 1 g Säure) schmolz bei 171 bis 175° und war von den Estersäuren der Dimethylaminoterephthalsäure verschieden, wie aus den Mischschmelzpunkten hervorging. Vielleicht lag *o*-Dimethylaminobenzoesäure vor. Doch stimmt mit dieser Annahme nicht recht, daß der Stoff durch Benzol nicht in Lösung gebracht wurde.

γ) Veresterung des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl. Als das im Xylolbad scharf getrocknete saure Kalisalz mit Jodmethyl 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde, trat gar keine Einwirkung ein. Dagegen konnte sie durch Zugabe von Methylalkohol erreicht werden.

11.3 g des bei 132° getrockneten und analysierten Salzes wurden mit Methylalkohol zu einem dicken Brei angerührt, mit Jodmethyl versetzt und 30 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die durch Zusatz einiger Tropfen Kalilauge alkalisch gemachte Lösung des Reaktionsproduktes in Wasser wurde ausgeäthert. Der so erhaltene Neutralester schmolz bei 63 bis 66°. Da er durch Jod verunreinigt war, wurde er mit schwefliger Säure und Wasser verrieben. Das Gewicht des so gereinigten Neutral-esters betrug 2.6 g. Das Filtrat hiervon hinterließ beim Eindampfen einen Rückstand, der bei 159 bis 164° schmolz (0.6 g). Er wurde nochmals in Wasser in der Hitze aufgelöst und die erkaltete Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Er zeigte dann

den Schmelzpunkt 168 bis 171° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als die höher schmelzende Estersäure. Dieselbe ist wahrscheinlich durch Verseifen des Neutralessters beim Eindampfen mit schwefliger Säure entstanden.

Aus der durch Ausschütteln mit Äther vom Neutralester befreiten Lösung wurde durch Ansäuern mit Salzsäure jodhaltige Dimethylaminoterephthalsäure ausgefällt. Trocknen bei 100° entfernte den größten Teil des Jods. Chloroform nahm aus der Lösung nur 0.02 g. Substanz vom Schmelzpunkt 150 bis 155° auf.

Die Menge der Dimethylsäure betrug 4.6 g. Das stark saure wässrige Filtrat wurde neutralisiert, dann schwach sauer gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand schmolz bei 163 bis 167° (0.72 g).

Durch Umkrystallisieren mit Benzol erhielt man 0.54 g Estersäure vom Schmelzpunkt $170\frac{1}{2}$ bis 172° , die durch den Mischschmelzpunkt mit der durch methylalkoholische Salzsäure erhaltenen identifiziert wurde, 0.2 g unreinere Substanz vom Schmelzpunkt 165 bis 168° , ferner einen ganz geringen, etwas schmierigen Rückstand.

Aus 11.3 g sauren Kalisalzes, entsprechend 9.9 g Säure, wurden 5.3 g Säure, 0.72 g höher schmelzende Estersäure als Reaktionsprodukt, ferner 0.6 g wahrscheinlich durch Verseifung des Neutralessters und 2.6 g Neutralester erhalten.

δ) Veresterung des sauren Silbersalzes mit Jodmethyl. 5.5 g des sauren Silbersalzes wurden mit so viel Jodmethyl versetzt, daß ein dicker Brei entstand, und 14 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde das Jodmethyl abgedunstet, der Rückstand wiederholt mit Methylalkohol ausgekocht. Beim vierten Male gingen nur mehr geringe Mengen unveränderter Dimethylsäure in Lösung. Der Abdampfrückstand der drei ersten Auskochungen wurde der Ammoniaktrennung unterworfen. Ungelöst blieben 0.19 g Neutralester (Schmelzpunkt 57 bis 66° , Identifizierung durch den Mischschmelzpunkt).

Die ammoniakalische Lösung gab nach schwachem Ansäuern an Chloroform 0.51 g Substanz ab, aus der durch Umkrystallisieren aus Benzol 0.37 g Estersäure vom Schmelzpunkt 171 bis 173° (Identifizierung durch den Mischschmelz-

punkt), 0·07 g einer Substanz, die bei 110° erweichte und bei 150 bis 163° schmolz, und eine geringe Menge Schmiere erhalten wurden.

Die wässrige Lösung wurde noch etwas stärker angesäuert, gab aber auch dann an Chloroform nichts mehr ab. Beim Einengen wurden daraus 0·3 g freier Säure gewonnen.

Die in Methylalkohol unlöslichen Silbersalze wurden in der Kälte mit Kalilauge verrieben, vom Silberoxyd abfiltriert und die angesäuerte Lösung eingengt. Hierdurch wurden 2·0 g unveresterter Säure erhalten.

Aus 5·5 g sauren Silbersalzes (entsprechend 3·6 g Säure) wurden 2·3 g Säure erhalten (davon 2·0 g aus dem nicht in Reaktion getretenen Teile des Salzes), 0·19 g Neutralester, 0·51 g Estersäure (davon 0·37 g reine, höher schmelzende Estersäure). Bei dem hier beschriebenen Versuch wurde die Einwirkung nie stürmisch. Ein anderes Mal trat nach längerem Stehen heftiges Aufkochen ein. Der Versuch lieferte viel mehr freie Dimethylaminoterephtalsäure.

e) Veresterung des neutralen Silbersalzes mit Jodmethyl. 9·3 g des trockenen neutralen Silbersalzes wurden mit Jodmethyl zu einem dicken Brei angerührt. Dabei trat sofort so heftige Reaktion ein, daß unter Substanzverlust aus dem Halse des Kolbens der Kork herausgeschleudert wurde. Dieser Brei wurde 17 Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Das Jodmethyl wurde abgedunstet und der Inhalt des Kolbens mit Benzol ausgekocht.

Aus dem Benzollöslichen wurden durch Ammoniaktrennung 0·71 g Neutralester vom Schmelzpunkt 56 bis 60° (nach einmaligem Umkrystallisieren 62 bis 66°), ferner durch Ausschütteln der ganz schwach angesäuerten Lösung mit Chloroform 0·58 g Estersäure (Schmelzpunkt 156 bis 168°, aus Benzol umkrystallisiert 170 bis 172°, Mischschmelzpunkt mit der höher schmelzenden Estersäure 171 bis 172 $\frac{1}{2}$ °) und durch Einengen der sauren Lösung 0·08 g freie Säure erhalten.

Methylalkohol nahm aus dem Benzolunlöslichen nur geringe Mengen organischer silberhaltiger Substanz auf, aus der durch Benzol 0·1 g Neutralester vom Schmelzpunkt 50 bis 58° ausgezogen wurde.

Die in Benzol und Methylalkohol ungelösten Silbersalze wurden mit Kalilauge verrieben. Die alkalische Lösung gab beim Einengen und Ansäuern 1.1 g freie Säure vom Schmelzpunkt 260°.

Ausbeute: 0.81 g Neutralester, 0.58 g Estersäure, 1.18 g freie Säure (davon 1.1 g aus dem unangegriffenen Silbersalz).

Das Ergebnis unterscheidet sich nicht wesentlich von dem mit dem sauren Silbersalz erhaltenen. Nur die Mengenverhältnisse sind verschoben. Die Menge des Neutralesters ist viel, die der Estersäure etwas größer, die Menge der freien und der im Silbersalz vorhandenen Säure kleiner.

3. Verseifung des Neutralesters.

α) Halbverseifung des Neutralesters mit methylalkoholischem Kali. 5 g Neutralester wurden in 37 cm³ Methylalkohol gelöst und unter Zusatz von 5.32 cm³ wässriger Kalilauge (1 cm³ = 0.224 g KOH) 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die noch schwach alkalische Lösung wurde eingengt und durch Ausäthern 0.05 g Neutralester vom Schmelzpunkt 60 bis 62° zurückgewonnen; dann wurden zu der genau neutralisierten Lösung 31 cm³ Salzsäure (1 cm³ = 0.064 g HCl) zugesetzt. Durch Ausziehen mit Chloroform blieb ein Rückstand vom Schmelzpunkt 112 bis 116° zurück (0.7 g). Indes war die Lösung schon zu stark sauer; denn nach Abstumpfen der Säure gingen noch 3 g vom Schmelzpunkt 125 bis 129° in Chloroform. Aus der wässrigen Lösung wurden dann noch 0.8 g freie Säure durch Einengen erhalten. Die durch Ausschütteln mit Chloroform erhaltene Substanz wurde aus Benzol umkrystallisiert. Die bei der letzten Ausschüttelung erhaltenen 3 g bestanden fast ganz aus der niedriger schmelzenden Estersäure. Daneben wurde nur eine geringe, bei 114 bis 126° schmelzende Fraktion erhalten.

Dagegen enthielt der erste, aus der stärker sauren Lösung erhaltene Chloroformauszug ein Gemisch. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden neben einem in der Mutterlauge bleibenden, tief schmelzenden (93 bis 105°) Anteil Fraktionen erhalten, die teilweise um 120°, vollständig aber zwischen

135 und 162° schmolzen. Aus letzteren konnten durch Umkrystallisieren aus Wasser 0·04 g einer bei 168 bis 171° schmelzenden Substanz erhalten werden, welche sich durch den Mischschmelzpunkt als mit der 2-Dimethylaminoterephthal-4-methylestersäure identisch erwies.

Ausbeute 0·05 g Neutralester, 0·8 g freie Säure, 3 g niedrig schmelzende, 0·04 g hochschmelzende Estersäure, ungefähr 0·6 g Mischfraktionen.

Die nieder schmelzende Estersäure schmolz bei 132 bis 133° und bildete goldgelbe feine Nadeln. Da die bei 172 bis 174° schmelzende Estersäure wahrscheinlich 4-Estersäure ist, ist die bei 132 bis 133° schmelzende als 2-Dimethylamino-terephthal-1-methylestersäure zu bezeichnen.

0·2507 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3209 g AgJ, bei der folgenden Methylimidbestimmung 0·4577 g AgJ, zusammen 0·7786 g AgJ. CH_3 gef. 19·87% (davon bei der Methoxylbestimmung 8·19%), ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 20·20% (davon als Methoxyl 6·73%).

β) Verseifung des Neutralesters mit wässriger Kalilauge. 1 g Neutralester wurde mit 41·36 cm^3 wässriger Kalilauge (1 $\text{cm}^3 = 0·005715$ g KOH) 1 Stunde am Drahtnetz erwärmt, wobei der größte Teil des Neutralesters in Lösung ging und die Lösung noch schwach alkalisch reagierte.

Sodann wurde ausgeäthert, um die geringen Mengen von Neutralester zu entfernen. Die Lösung wurde gerade sauer gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die in Chloroform gegangene Substanz schmolz bei 115 bis 130° teilweise, bei 158 bis 163° fast vollständig; die Schmelze war trüb.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde als erste Fraktion eine ganz kleine Menge höher schmelzender Estersäure erhalten, die bei 165 bis 167° schmolz; Mischschmelzpunkt 166 bis 169°.

Die zweite Fraktion, die größte (0·07 g), schmolz bei 169 bis 171°.

Die dritte Fraktion sinterte bei 120 bis 130° etwas zusammen, schmolz zum Teil bei 160 bis 170° und zersetzte sich ganz bei 236 bis 240°. Beim Auskochen dieser Fraktion mit Benzol blieb etwas Dimethylaminoterephthalsäure ungelöst.

Das in Lösung Gegangene schmolz bei 115 bis 130° zur trüben Schmelze, bei 136 bis 145° vollständig.

Der Versuch erweckt den Anschein, als wenn die Verseifung in wässriger und methylalkoholischer Lösung verschieden verlaufen würde. Als festgestellt kann es aber nicht gelten, weil vielleicht die Estersäuren infolge zu stark saurer Reaktion beim Ausschütteln mit Chloroform nicht vollständig in das Chloroform gegangen sein konnten. Das Ergebnis des vorliegenden Versuches wird aber durch den Verlauf des folgenden Versuches sehr gestützt.

γ) Verseifung des Neutralesters mit Wasser. 3·6 g Neutralester wurden in 26 *cm*³ Methylalkohol gelöst und mit so viel Wasser versetzt, daß eine schwache Trübung entstand. Es wurde dann 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und durch Ausäthern Neutralester vom Schmelzpunkt 66 bis 68° zurückgewonnen (3·4 g). Aus der wässrigen Lösung erhielt man durch Eindampfen eine Fraktion vom Schmelzpunkt 166 bis 168° (ungefähr 0·1 g), die dem Mischschmelzpunkt (170 bis 172°) nach mit der analysierten, durch HCl—CH₄O gewonnenen Estersäure identisch ist.

δ) Verseifung des Neutralesters durch Säuren in wässriger Lösung. Gelegentlich der Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz ist eine Beobachtung erwähnt worden, die es wahrscheinlich machte, daß der Neutralester durch wässrige schweflige Säure leicht verseift wird. In weiterer Verfolgung dieser Beobachtung wurde folgendes ermittelt.

Verreibt man den Neutralester bei Zimmertemperatur mit wässriger schwefliger Säure, so geht er in Lösung; er läßt sich aber der Lösung durch Chloroform unverändert entziehen. Verdampft man jedoch die Lösung zur Trockene, so hinterbleibt ein öliger wasserlöslicher Rückstand. Dampft man diesen zweimal mit Wasser ein, so zeigt er nunmehr den Schmelzpunkt 168 bis 171° und erweist sich durch den Mischschmelzpunkt als die höher schmelzende Estersäure.

Ebenso kann man schon nach halbständigem Erwärmen mit viel Wasser, dem ein Tropfen konzentrierter Salzsäure

zugesetzt ist, die Bildung dieser Estersäure nachweisen. Nach dem Abfiltrieren des ungelösten Neutralesters erhält man durch Ausschütteln mit Chloroform ein Gemisch von Neutralester mit der höher schmelzenden Estersäure; letztere wurde nach der Trennung mittels Ammoniak durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert.

ε) Verseifung des Neutralesters mit methylalkoholischer Säure. 1 g Neutralester wurde in Methylalkohol aufgelöst und Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einstündigem Kochen wurde die Lösung mit Wasser versetzt, schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert. In den Äther gingen 0·62 g Neutralester. Durch Ausschütteln der schwach sauren Lösung mit Chloroform ging nichts in Chloroform. Durch Einengen der Lösung wurden 0·32 g Dimethylamino-terephthalsäure erhalten.