

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

XXVI. Abhandlung:

Über die Veresterung der Methylaminoterephtalsäure

von

Rud. Wegscheider, w. M. k. Akad., 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.)

Einleitung.¹

Nach den von mir aufgestellten Regeln sollte man ein gleichartiges Verhalten der Amino-, Methylamino- und Dimethylaminoterephtalsäure bei der Veresterung und der Verseifung ihrer Neutralester erwarten. In allen drei Fällen sollte die Einwirkung von Alkoholen auf die Säure, sowie die Einwirkung von Jodalkylen auf Salze überwiegend 4-Estersäuren geben, wenn man die Aminogruppe mit 2 beziffert, dagegen die Halbverseifung der Neutralester 1-Estersäuren. Die Aminoterephtalsäure weicht hievon insofern ab, als auch die Verseifung des Neutralesters, die in methylalkoholischer Lösung mit Kali oder Chlorwasserstoff durchgeführt wurde, 4-Estersäure gab.² Die Dimethylaminosäure³ verhält sich nicht bloß wie die Amino-

¹ Von R. Wegscheider.

² S. Cahn-Speyer, *Mon. f. Chem.* 28, 803 (1907), und die ungefähr gleichzeitig mit dieser Arbeit erscheinende Mitteilung von Wegscheider und Faltis.

³ S. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit von Wegscheider und Black.

terephthalsäure bei den untersuchten Veresterungsreaktionen, sondern auch bei der Verseifung in methylalkoholischer Lösung normal, gibt aber bei der Verseifung in wässriger Lösung 4-Estersäure. Dagegen verhält sich die Monomethylaminoterephthalsäure nach jeder Richtung normal. 4-Estersäure wurde als Hauptprodukt erhalten bei der Einwirkung von Methylalkohol allein oder bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, 1-Estersäure bei der Halbverseifung des Neutralestere mit Kali oder Chlorwasserstoff in wässriger oder methylalkoholischer Lösung. Es tritt also nicht wie bei der Dimethylaminosäure die auffällige Erscheinung auf, daß der Verlauf der Halbverseifung je nach dem Lösungsmittel verschieden ist. Die Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silber- oder saure Kalisalz gab zwar nicht Methylaminoterephthal-4-methylestersäure, wohl aber unter gleichzeitiger Alkylierung am Stickstoff Dimethylaminoterephthal-4-methylestersäure, so daß also die Veresterung an der erwarteten Stelle eingetreten ist.

Versuche.¹

Die Darstellung der Methylaminoterephthalsäure geschah aus roher Terephthalsäure, welche von der Firma A. Lackmann & Co. in Aussig gütigst zur Verfügung gestellt worden war, durch Überführung in ihren Neutralester, Nitrierung, Reduktion, Azetylierung, Behandlung mit Jodmethyl, Entazetylierung und Verseifung.²

Salze der Methylaminoterephthalsäure.

Silbersalz. Der Versuch, das saure Silbersalz darzustellen, führte zum neutralen Salz. 0·5 g Säure wurden in 9·6 cm³ Kalilauge, enthaltend die für die Bildung des sauren Salzes erforderliche Kalimenge (0·146 g), gelöst, mit konzentrierter Silbernitratlösung gefällt und der Niederschlag mit Wasser gut gewaschen. Er war frisch gefällt hell gelbbraun, wurde aber rasch dunkler.

¹ Von Oskar Huppert.

² S. diesbezüglich die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit von Wegscheider, Faltis, Black und Huppert.

0·0758 g gaben 0·0403 g Ag. Das Silbergewicht blieb nach dem Waschen mit Wasser konstant.

Ag gef. 53·2; ber. für $C_9H_8O_4NaAg$ 35·7, für $C_9H_7O_4NaAg_2$ 52·80%.

Saures Kalisalz. Die Lösung der Säure in der berechneten Menge Kalilauge gibt nach dem Einengen und Zusetzen einiger Tropfen Alkohol eine Krystallisation, die sich als das gesuchte Salz erwies. Durch Einengen der Mutterlauge wurden zwei weitere Fraktionen erhalten (zusammen 11·6 g aus 5 g Säure). Das Salz enthält Krystallwasser, welches schon bei 100° fast völlig entweicht. Es bildet silberglänzende Schuppen; nach dem Trocknen bei 100° ist es gelb.

I. 0·2534 g (lufttrocken) von der ersten Fraktion verloren bei 130° 0·0176 g und gaben 0·0804 g K_2SO_4 . Trocknen bei 170° änderte das Gewicht des bei 130° getrockneten Salzes nicht.

II. 0·2147 g von der dritten Fraktion verloren bei 130° 0·0148 g und gaben 0·0681 g K_2SO_4 .

Gef. H_2O I. 6·95, II. 6·89%; K I. 14·24, II. 14·23%. Ber. für $C_9H_8O_4NK \cdot H_2O$: H_2O 7·17, K 15·57%.

Ester der Methylaminoterephthalsäure.

Der schon von Black¹ dargestellte Dimethylester schmilzt in reinem Zustand bei 89 bis 90°, die 2-Methylaminoterephthal-1-methylestersäure bei 209°, die schon von Faltis¹ gewonnene 4-Methylestersäure entsprechend seiner Angabe bei 186 bis 187°. Die schon von Wegscheider und Faltis angenommene Stellung in der 4-Estersäure beruht auf der Erwägung, daß die bei der Veresterung der Säure mit Methylalkohol entstehende Estersäure wegen der reaktionsverzögernden Wirkung der Methylaminogruppe die 4-Estersäure sein muß. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Schluß dadurch bestätigt, daß beide Estersäuren der Methylaminosäure durch Methylierung der entsprechenden Aminoterephthalestersäuren dargestellt werden konnten; die Konstitution der letzteren ist durch ihre Darstellung aus den Nitroterephthalestersäuren gegeben.²

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

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

Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

Diese Reaktion wurde schon von Faltis und Black benutzt. Während Faltis bei Zimmertemperatur arbeitete, wurde bei dem folgenden Versuch die Veresterung in der Hitze bewirkt.

In die Lösung der Methylaminoterephtalsäure in der sechsfachen Menge Methylalkohol wurde vier Stunden in der Hitze Chlorwasserstoff eingeleitet. Beim Abkühlen entsteht eine reichliche weiße Krystallisation (Chlorhydrat der Estersäure), welche beim Waschen mit Methylalkohol weiß bleibt, beim Waschen mit Wasser aber entsprechend der Beobachtung von Faltis gelb wird und dann den Schmelzpunkt 179 bis 182° zeigt. Aus der Mutterlauge wurde durch Verdünnen mit Wasser und Abstumpfen der freien Salzsäure mit Kalilauge unveränderte Methylaminoterephtalsäure ausgefällt; eine weitere Menge davon wurde durch Ausäthern gewonnen. Die wiedergewonnene unreine freie Säure wurde nochmals in gleicher Weise, jedoch unter fünfständigem Kochen verestert. Diesmal wurde beim Abkühlen keine Krystallisation erhalten. Beim Verdünnen und Abstumpfen mit Kalilauge fiel unreiner Neutralester heraus, eine weitere Menge davon beim Alkalischemachen der vereinigten Mutterlauge von beiden Veresterungen. Durch Ansäuern und Ausäthern wurde dann noch unveränderte Säure gewonnen.

4-Estersäure. Das Hauptprodukt der Reaktion, die bei 179 bis 182° schmelzende Krystallisation, wurde entsprechend dem Vorgang von Faltis aus Methylalkohol umkrystallisiert, die letzte unscharf schmelzende Fraktion durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak von Neutralester, die durch Ansäuern und Ausäthern rückgewonnene saure Substanz durch Auskochen mit Benzol von unveresteter Säure befreit. Schließlich wurde die Estersäure durch Umkrystallisieren aus Benzol auf den konstanten Schmelzpunkt 186 bis 187° gebracht.

0·2362 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3025, bei der nachfolgenden Methylimidbestimmung 0·2144, zusammen 0·5169 g AgJ.

CH₃ gef. im Methoxyl 8·20, am Stickstoff 5·81, zusammen 14·01%; ber. für C₁₀H₁₁O₄N = C₈H₅O₃(OCH₃)NCH₃ im Methoxyl und am Stickstoff je 7·19, zusammen 14·37%.

Bezüglich der Eigenschaften sei noch folgendes bemerkt. Die Estersäure ist in Äther, Chloroform, Methylalkohol leicht löslich, schwer in Benzol,¹ ziemlich löslich in heißem Wasser,

¹ Die 2-Aminoterephtal-4-methylestersäure ist in Benzol schwerer löslich als die entsprechende Estersäure der Methylaminosäure (Beobachtung von S. Black).

fast unlöslich in kaltem. Im Vakuum destilliert sie unzersetzt. Durch die berechnete Menge Kalilauge (2 Mol für 1 Mol) wird sie leicht verseift.

Neutralester. Es gelang beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol, einen schärferen Schmelzpunkt (89 bis 90°) zu erzielen, als ihn das Präparat von Black gezeigt hatte, und aus Methylalkohol oder Benzol meßbare Krystalle zu erhalten, über die Herr Hofrat V. v. Lang folgendes mitteilt:

»Krystallsystem triklinisch.

$$a : b : c = 0.6430 : 1 : 0.9907.$$

$$\xi = 103^\circ 34', \eta = 120^\circ 36', \zeta = 112^\circ 8'.$$

Beobachtete Formen: 100, 010, 001, $0\bar{1}1$, $\bar{1}01$, $\bar{1}02$, $\bar{1}11$.

	Ber.	Beob.		Ber.	Beob.
010.100 =	—	53°38'	[010. $\bar{1}11$ =	— 66°22'
				$\bar{1}11.\bar{1}01$ =	44° 7' —
				$\bar{1}01.0\bar{1}0$ =	69°31' —
100.001 =	—	48°36'	[$\bar{1}00.\bar{1}11$ =	70°49' 70°32'
001. $\bar{1}02$ =	52°22'	51°47'		$\bar{1}11.\bar{1}02$ =	37°31' 37°15'
$\bar{1}02.\bar{1}01$ =	40°55'	40°58'		$\bar{1}02.0\bar{1}1$ =	54°21' —
$\bar{1}01.100$ =	38° 7'	37°50'		001. $\bar{1}11$ =	— 70°12'
010.001 =	—	57°40'	[
001. $0\bar{1}1$ =	56°54'	—			
$0\bar{1}1.0\bar{1}0$ =	65°26'	—			

Die aus Benzol erhaltenen Krystalle sind tafelförmig durch Vorherrschen der Fläche 001 und sind am Rande begrenzt durch die Formen 100, 010 und $\bar{1}11$, Fig. 1. Die Kanten sind abgestumpft durch die Formen $0\bar{1}1$, $\bar{1}01$ und $\bar{1}02$, welche sämtlich sehr schmal und schlecht ausgebildet sind, so daß namentlich für die Fläche

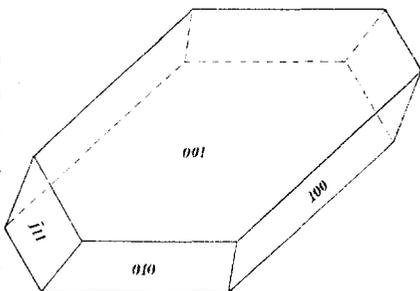


Fig. 1.

011, die durch den Zonenverband festgestellt ist, keine brauchbaren Messungen gewonnen werden konnten. Die aus Methylalkohol dargestellten Krystalle sind dagegen prismatisch durch Vorherrschen der Zone (100.010) und sind auch weniger flächenreich.

Auf Fläche 001 ist eine optische Achse in schiefer Lage sichtbar.*

Der Neutralester behielt seine zitronengelbe Farbe auch nach dem Umkrystallisieren mit Tierkohle bei, wird aber durch Destillation mit Wasserdampf, wobei er ziemlich leicht flüchtig ist, farblos. Er zeigt himmelblaue Fluoreszenz. Mit dem Azetmethylaminoterephthalsäuredimethylester gibt er eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

0.2364 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0.5209, bei der Methylimidbestimmung 0.2092, zusammen 0.7301 g AgJ.

CH₃ gef. im Methoxyl 14.10, am Stickstoff 5.66, zusammen 19.76%; ber. für C₁₁H₁₃O₄N = C₈H₄O₂(OH)₂NCH₃; am Sauerstoff 13.47, am Stickstoff 6.73, zusammen 20.20%.

Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

Bei sechsständigem Erwärmen der Methylaminoterephthalsäure mit einem Gemisch gleicher Raumteile Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure auf 100° wurden nur etwa 40% der Säure in den Dimethylester verwandelt, der durch Verdünnen, Abstumpfen der Säure, Ausäthern und Behandlung des Ätherrückstandes mit Ammoniak gewonnen wurde. Daneben wurde freie Säure erhalten.

Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure bei 100°.

1 g Säure wurde zehn Stunden mit 30 cm³ Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbad wurde der Rückstand mit Benzol ausgekocht. In Benzol gingen 0.23 g 4-Estersäure vom Schmelzpunkt 186°; ungelöst blieben 0.67 g Säure, die sich bei 260° unter Gasentwicklung zersetzte. Der Mischschmelzpunkt dieser Estersäure mit der bei der Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff erhaltenen, gab keine Erniedrigung.

Halbverseifung des Neutralesters.

1. Mit methylalkoholischem Kali. 2 g Neutralester wurden in heißer methylalkoholischer Lösung mit methylalkoholischer Kalilauge (2% über die berechnete Menge) versetzt und am Rückflußkühler eine Viertelstunde bis zur gegen Lackmus neutralen Reaktion gekocht. Die Lösung wurde hierauf zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. 0·39 g unveränderter Neutralester blieben ungelöst zurück; aus der Lösung wurde durch Salzsäure das Hauptprodukt, ein Stoff vom Schmelzpunkt 190 bis 200° gefällt. Die Mutterlauge gab beim Ausäthern 0·08 g Methylaminoterephtalsäure.

Der Stoff vom Schmelzpunkt 190 bis 200° wurde mit Benzol ausgekocht. Dabei blieben 0·41 g freie Säure ungelöst; in Lösung ging die 1-Estersäure, von der durch Umkrystallisieren aus Benzol 0·73 g in völlig reinem Zustand und 0·06 g unrein (Schmelzpunkt 190 bis 204°) erhalten wurden. In der benzolischen Mutterlauge blieben 0·23 g, die unscharf zwischen 160 und 173° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurde daraus eine Fraktion vom Schmelzpunkt 169 bis 175° erhalten, die in der Hauptsache 4-Estersäure war. Denn sie gab mit reiner 4-Estersäure den Mischschmelzpunkt 173 bis 178°, mit einem Fünftel ihres Gewichtes an 1-Estersäure vermischt den Schmelzpunkt 165 bis 173°.

Ausbeute 0·49 g freie Säure, 0·39 g Neutralester, 0·79 g 1-Estersäure, 0·23 g Mischfraktionen, die 4-Estersäure enthielten.

2-Methylaminoterephtal-1-methylestersäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 208·5 bis 209·5° korr. (206 bis 207° uncorr.). Mit der 4-Estersäure gab sie den Mischschmelzpunkt 160 bis 170°. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der 4-Estersäure, doch ist die 1-Estersäure schwerer löslich. Farbe und Fluoreszenz sind wie bei der 4-Estersäure. Aus Benzol krystallisiert die 1-Estersäure in Blättchen. Im Vakuum destilliert sie unzersetzt.

0·2263 g gaben bei der Methoxybestimmung 0·2888, bei der Methylimidbestimmung 0·1983, zusammen 0·4871 g AgJ.

CH_3 gef. am O 8·16, am N 5·61, zusammen 13·77 $\frac{0}{10}$; ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3(\text{OCH}_3)\text{NCH}_3$ am O und N je 7·19, zusammen 14·37 $\frac{0}{10}$.

2. Mit wässerigem Kali. 1 g Neutralester wurde mit 46 cm^3 Kalilauge, enthaltend 0·26 g KHO, am Rückflußkühler 30 Minuten gekocht, bis der geschmolzene Neutralester größtenteils in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten wurde von dem abgeschiedenen Neutralester (0·56 g) filtriert, die schwach alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt, das Filtrat ausgeäthert. Die so erhaltenen Säuren wurden mit Benzol ausgekocht. Das in Benzol Unlösliche (0·2 g) war freie Säure. Aus der Benzollösung wurde 0·1 g vom Schmelzpunkt 204 bis 207° gewonnen; dieser Stoff schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 206° und gab mit der aus Neutralester durch methylalkoholisches Kali erhaltenen Estersäure vom gleichen Schmelzpunkt keine Schmelzpunktserniedrigung.

3. Mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff. 1 g Neutralester wurde mit 20 cm^3 einprozentigen methylalkoholischen Chlorwasserstoffs 5 Minuten gekocht, hierauf mit Wasser versetzt und verdünntes Kali bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Von dem sich abscheidenden Neutralester (0·77 g) wurde filtriert und das Filtrat ausgeäthert. Der Äther nahm eine ganz geringe Menge Neutralester auf. Die wässrige Lösung gab beim Ansäuern 0·19 g Substanz, die mit Benzol ausgekocht wurde. Aus der Benzollösung wurden 0·14 g Estersäure vom Schmelzpunkt 205 bis 207° gewonnen.

Bei einstündigem Kochen von 1 g Neutralester mit 20 cm^3 fünfprozentigen methylalkoholischen Chlorwasserstoffes wurden 0·49 g Neutralester, 0·27 g Methylaminoterephtalsäure und 0·18 g 2-Methylaminoterephtal-1-methylestersäure erhalten.

4. Mit wässriger Salzsäure. 1 g Neutralester wurde mit 30 cm^3 fünfprozentiger Salzsäure 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Der Neutralester ging vollständig in Lösung. Nach dem Erkalten wurde alkalisch gemacht, vom Neutralester (0·51 g) filtriert und die Lösung ausgeäthert, um die letzten Reste des Neutralesters wegzubringen. 0·42 g wurden beim Ansäuern gewonnen, die beim Auskochen mit Benzol 0·33 g 1-Estersäure vom Schmelzpunkt 205 bis 207° und etwas freie Säure gaben.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.

4.1 g Silbersalz, erhalten durch Lösen von 5 g Säure in 9.5 cm^3 wässrigen Ammoniaks (enthaltend 0.77 g NH_3 , also eine zur Bildung des neutralen Ammonsalzes nicht ganz zureichende Menge) und Fällung mit 10 cm^3 Silbernitratlösung (enthaltend 8.66 g $AgNO_3$), wurden mit Jodmethyl übergossen. Nach einigen Minuten gerät das Jodmethyl ins Sieden; daher wurde durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt. Nach 48stündigem Stehen wurde mit Benzol ausgekocht. 0.45 g vom Schmelzpunkt 173 bis 182° gingen in das Benzol. Beim Auskochen des Ungelösten mit Alkohol wurden 0.06 g Säure gewonnen, die bei 250° ein Aufschäumen gaben und Mono- oder Dimethylaminoterephthalsäure enthalten konnten.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 173 bis 182° zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 177 bis 180° (0.32 g). Der Mischschmelzpunkt mit der Methylaminoterephthalestersäure vom Schmelzpunkt 186° lag bei 152 bis 180°, mit der vom Schmelzpunkt 206° bei 175 bis 185°. Es lag daher nahe zu vermuten, daß 2-Dimethylaminoterephthal-4-methylestersäure vorliege, deren Schmelzpunkt nach S. Black¹ bei 172 bis 174° lag. In der Tat gelang es, den Schmelzpunkt eines von Herrn Black zurückgelassenen Präparates durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol und aus Methylalkohol auf 178 bis 179° zu erhöhen. Dieses Präparat gab mit dem bei meinem Versuch entstandenen den Mischschmelzpunkt 178 bis 180°. Auch die Analyse bestätigte das Vorliegen der 2-Dimethylaminoterephthal-4-methylestersäure.

0.2213 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0.4383, bei der nachfolgenden Methylimidbestimmung 0.2357, zusammen 0.6740 g AgJ.

CH_3 gef. bei der Methoxylbestimmung 12.68, bei der Methylimidbestimmung 6.81, zusammen 19.49%; ber. für $C_{11}H_{13}O_4N = C_8H_4O_3(OCH_3)_2N(CH_3)_2$ im Methoxyl 6.73, am Stickstoff 13.47, zusammen 20.20%.

¹ S. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit von Wegscheider und Black.

Durch Umkrystallisieren des Black'schen Präparates aus Methylalkohol wurden meßbare Krystalle erhalten, über welche Herr Hofrat V. v. Lang folgendes mitteilt:

»Krystallsystem triklinisch.

$$a : b : c = 0.7908 : 1 : 0.8297.$$

$$\xi = 96^\circ 16', \eta = 81^\circ 28', \zeta = 112^\circ 35'.$$

Beobachtete Formen 100, 010, 001, 110, 0 $\bar{1}$ 1, 0 $\bar{2}$ 1.

	Ber.	Beob.
100.110 =	—	29° 16'
110.010 =	38° 25'	38° 23'
100.010 =	—	67° 41'

010.001 =	—	86° 46'
001.0 $\bar{1}$ 1 =	—	43° 7'
0 $\bar{1}$ 1.0 $\bar{2}$ 1 =	30° 2'	—
0 $\bar{2}$ 1.0 $\bar{1}$ 0 =	20° 5'	19° 36'

$$\bar{1}00.001 = 83^\circ 22' \quad 83^\circ 0'$$

$$\bar{1}00.0\bar{1}1 = \quad \quad \quad 55^\circ 2'$$

$$001.110 = 87^\circ 15' \quad 86^\circ 57'$$

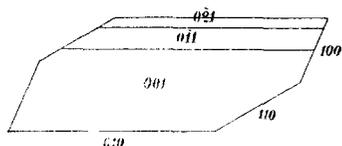


Fig. 2.

An den Krystallen herrscht Fläche 010 vor. Die Flächen der Zone (010.001) sind gut ausgebildet, die der Zone (010.100) zerklüftet. Fig. 2 gibt eine Projektion auf eine zur Z-Achse senkrechte Ebene. Auf Fläche 010 ist eine optische Achse in schiefer Orientierung zu sehen.«

Bemerkenswert ist, daß das Achsenverhältnis fast dasselbe ist wie das des neutralen Methylesters derselben Säure.¹

Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz der Methylaminoterephtalsäure.

Bei zehnstündigem Kochen des sauren Kalisalzes mit Jodmethyl trat keine erhebliche Einwirkung ein. Daher wurden 17 g saures Kalisalz mit Jodmethyl im Einschmelzrohr zehn

¹ S. die Messung von V. v. Lang in der ungefähr gleichzeitig erscheinenden Arbeit von Wegscheider, Faltis, Black und Huppert.

Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls wurde mit Benzol ausgekocht. Aus der Lösung krystallisierte Dimethylaminoterephthal-4-methylestersäure vom Schmelzpunkt 172 bis 182° (0.32 g). Beim Eindampfen des Filtrats wurde ein Sirup erhalten, der langsam krystallisierte. Er wurde zunächst mit verdünntem Ammoniak verrieben, wobei nur wenig in Lösung ging, und der in Ammoniak unlösliche Teil mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthielt Dimethylaminoterephthal-säuredimethylester vom Schmelzpunkt 67 bis 68° (0.12 g), der durch einen Mischschmelzpunkt mit dem von F. Faltis¹ dargestellten Präparat identifiziert wurde. Der in Benzol unlösliche Teil des Reaktionsgemisches ging bei wiederholtem Auskochen mit Alkohol in Lösung. Nachdem der Alkohol zum größten Teil verjagt war, wurde nach Zugabe von schwefeliger Säure mit Salzsäure versetzt und so Methylaminoterephthalsäure vom Schmelzpunkt 270° erhalten (11 g).

Konstitutionsermittlung der Methylaminoterephthalester-säuren.

I. 2-Aminoterephthal-1-methylestersäure vom Schmelzpunkt 216° (1.7 g), die durch Reduktion von 2-Nitroterephthal-1-methylestersäure (Schmelzpunkt 175°) gewonnen worden war, wurde in der zur Bildung des Kalisalzes erforderlichen Menge methylalkoholischen Kalis gelöst und nach Zugabe von Jodmethyl vier Stunden am Wasserbad gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Jodmethyls wurde der Rückstand in Wasser gelöst, von schmierigen Bestandteilen filtriert, nach Zugabe einiger Tropfen schwefeliger Säure mit Salzsäure angesäuert und von der sich abscheidenden Estersäure filtriert. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurde die bei der Halbverseifung des Methylaminoterephthalsäuredimethylesters gewonnene Estersäure vom Schmelzpunkt 206° (1.2 g) erhalten, wie durch einen Mischschmelzpunkt festgestellt wurde. Diese Estersäure ist daher als 2-Methylaminoterephthal-1-methylestersäure zu bezeichnen.

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

Die hier mitgeteilte Überführung der 2-Aminoterephthal-1-estersäure in die entsprechende Estersäure der Methylamino-säure bedeutet eine Abweichung von einer von H. Meyer¹ aufgestellten Regel, derzufolge bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Aminosäuren die Stickstoffmethylierung zu Gunsten der Esterbildung zurücktritt, wenn ein »negativer« Substituent in *o*-Stellung zur Aminogruppe steht. Im vorliegenden Falle steht die negativierende COOCH₃-Gruppe in *o*-Stellung zur Aminogruppe; aber trotzdem überwiegt die Stickstoffalkylierung.

II. 5 g Aminoterephthalsäure wurden nach Cahn-Speyer² mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff verestert. 2·3 g 2-Aminoterephthal-4-methylestersäure neben unveränderter Säure und einer geringen Menge Neutralester wurden erhalten; die Ausbeute war also besser als von Cahn-Speyer angegeben. Die Estersäure wurde in der zur Neutralisierung erforderlichen Menge methylalkoholischen Kalis gelöst und mit Jodmethyl im Einschmelzrohr zwei Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Jodmethyls wurde Wasser zugegeben, ohne zu filtrieren, mit einigen Tropfen schwefliger Säure versetzt und angesäuert. Die Ausscheidung wurde mit verdünntem Ammoniak verrieben. Dabei blieben 0·4 g Methylaminoterephthalsäuredimethylester ungelöst. Aus der Lösung wurde durch Ansäuern und Umkrystallisieren Methylaminoterephthalestersäure vom Schmelzpunkt 186° (1·6 g) gewonnen. Ihre Identität wurde durch einen Mischschmelzpunkt festgestellt. Dies steht mit der Auffassung der Methylaminoterephthalestersäure vom Schmelzpunkt 186° als 2-Methylaminoterephthal-4-methylestersäure im Einklang.

Herrn Hofrat V. v. Lang erlauben wir uns für die Ausführung der hier mitgeteilten Krystallmessungen besten Dank zu sagen.

¹ Mon. f. Chem. 24, 197 (1903); vergl. auch Wheeler und Johns, Chem. Zentr. 1911, I, 136.

² Mon. f. Chem. 28, 805 (1907).