

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren

XXXII. Abhandlung:

Über 4-Nitro-*i*-phtalsäure und die Reduktion ihrer Estersäuren zu 4-Amino-*i*-phtalestersäuren

Von

Philipp Axer

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien¹

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jänner 1920)

I. Darstellung der 4-Nitro-*i*-phtalsäure.

Zur Darstellung der 4-Nitro-*i*-phtalsäure wurde anfangs als Ausgangsmaterial das käufliche, von Kahlbaum als rein bezogene *m*-Xylol verwendet, welches nitriert und oxydiert wurde. Die Nitrierung des *m*-Xylols ist von Harmsen,² sowie von Beilstein und Kreussler³ mit kalter rauchender Salpetersäure ausgeführt worden.

¹ Die Versuche wurden 1905 bis 1907 ausgeführt. Die Konstitution der Estersäuren wurde bei Abfassung der Niederschrift auf Grund der Bildung der einen Estersäure bei der Veresterung mit Methylalkohol und Mineralsäuren angenommen. Diese Formeln haben durch die seither (Mon. f. Chem. 37, 226 [1916]) ausgeführte Messung der Leitfähigkeiten eine von der Bildungsweise unabhängige Begründung erhalten. Die beobachteten Bildungsweisen der Estersäuren entsprechen den von mir aufgestellten Regeln.

R. Wegscheider.

² Ber. D. ch. Ges. 13, 1558 (1880); Siedepunkt des 4-Nitro-*m*-Xylols 243 bis 244°.

³ Ann. Chem. 144, 168 (1867).

Versuche zeigten, daß die Methode nach Harmsen bessere Ausbeute liefert; deshalb wurde diese zur Nitrierung der Hauptmenge des *m*-Xylols benützt.¹

Es erwies sich jedoch, daß das Ausgangsmaterial nicht rein war. Beim Fraktionieren des erhaltenen Nitroxylols stieg das Thermometer von 234 bis 248° ziemlich gleichmäßig, ohne daß bei irgendeiner Temperatur ein längeres Halten des Thermometers eingetreten wäre; außerdem waren der Vor- und Nachlauf sehr beträchtlich.

Ein Oxydationsversuch des Xylols mit Kaliumpermanganat ergab in der Tat neben *i*-Phtalsäure auch *o*-Phtalsäure, die durch Schmelzpunkt und Sublimation identifiziert wurde. Ihre Menge entsprach einem Gehalt von $4\frac{1}{2}\%$ *o*-Xylol im Xylol; mit Rücksicht darauf, daß ein erheblicher Teil des Xylols total verbrannt wurde, war der *o*-Xylolgehalt wohl wesentlich höher. Auch eine Fraktion von den Eigenschaften der Terephtalsäure wurde erhalten.

Es wurden nun Versuche angestellt, um das *m*-Xylol von den Beimengungen zu befreien, und zwar auf Grund des Umstandes, daß das *m*-Xylol nicht, wohl aber das *o*- und *p*-Xylol mit verdünnter Salpetersäure (1 : 2 Vol. Wasser) zu Toluylsäuren oxydiert werden.²

Um die Nitrierung einzuschränken, wurde eine verdünntere Salpetersäure (1 Vol. konz. HNO₃, 5 Vol. Wasser) verwendet; viel weiter kann man in der Verdünnung nicht gehen, da beim Volumverhältnis 1 : 8 die Oxydation zu träge verläuft. Mit dieser Säure wurde das ganze Xylol portionenweise je 2 Tage gekocht, unter Durchleiten von CO₂ gegen Siedeverzug. Das Xylol wurde dann abgetrennt, mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen, hierauf nitriert. Das so gereinigte Xylol gab schon viel besseres Nitroxylol, indem die Hälfte von 238 bis 243° überging.

Nach wiederholtem Fraktionieren wurde eine innerhalb 2° übergende Fraktion vom Siedepunkt 242 bis 244° erhalten, deren Gewicht etwa 30% des angewendeten Xylols betrug. Aber auch dieses Nitroxylol war noch unrein. Denn die bei der Oxydation erhaltene Nitro-*i*-phtalsäure gab beim Umkrystallisieren mit Wasser nur Fraktionen, die unscharf und zu tief schmolzen.

Daher wurde ein brauchbareres Ausgangsmaterial gesucht. Dieses fand sich in dem 4-Nitro-*m*-xylol, welches von den »Fabriques des produits chimiques de Thann et de Mulhouse« bezogen wurde. Dieses Material ging beim Destillieren innerhalb 2° über.

¹ Vergl. Holleman, Rec. trav. chim. 27, 267 (1908).

² Reinigung des Xylols mit HNO₃, vergl. Nölting und Forel, Ber. D. ch. Ges., 18, 2674 (1885), Fittig und Velguth, Ann. Chem. 148, 10 (1868), Tawildarow, Z. f. Chem. 1870, 418.

Die Oxydation des 4-Nitro-*m*-Xylols wurde mit KMnO_4 ¹ in folgender Weise ausgeführt:

Portionen von je 40 g Nitroxylol wurden mit 200 g Calciumpermanganat (enthaltend 160 g wasserfreies $\text{Ca}[\text{MnO}_4]_2$) und 4 l² Wasser unter Durchleiten von CO_2 am Rückflußkühler bis zur Entfärbung erhitzt; hierzu waren 3 bis 4 Stunden erforderlich. Hierauf wurde eine geringe Menge unoxydiertes Nitroxylol mit Wasserdampf abdestilliert, filtriert, das Filtrat auf ein Achtel seines Volumens eingedampft und daraus mit HCl ungefähr 13 g Rohsäure (Schmelzpunkt 202 bis 228°) ausgefällt. Die Mutterlauge wurde neutralisiert, auf ein ganz kleines Volum eingengt, der erhaltene Brei angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Hierdurch wurden etwa 14 g reinere Säure (Schmelzpunkt 235 bis 243°) gewonnen. Endlich konnten etwa 2½ g dem Manganschlamm durch Auskochen mit Na_2CO_3 -Lösung entzogen werden, die ebenfalls durch Ausfällung und Ausäthern der Mutterlauge gewonnen wurden. Die Rohsäure bestand zu zwei Dritteln aus 4-Nitroisophtalsäure, zu einem Drittel aus der 6-Nitro-*m*-Toluylsäure (*p*-Nitro-*m*-Methylbenzoesäure). Letztere befand sich in der Hauptsache in der durch HCl erhaltenen Fällung. Die Trennung erfolgte durch Umkrystallisieren aus Wasser, worin die Monokarbonsäure viel schwerer löslich ist.

Die 4-Nitroisophtalsäure wurde so als gelbliches, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 255 bis 256½° korr. erhalten. Noyes gibt 257 bis 258° für die mit Ferricyanalkalium, 258 bis 259° für die mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure an. Die elektrische Leitfähigkeit ihrer wässrigen Lösungen wurde von N. L. Müller gemessen.³

I. 0·3591 g Substanz verbrauchten 37·95 cm³ 0·1013-n.-Kalilauge und 5·18 cm³ 0·1020-n.-Schwefelsäure.

II. 0·2840 g Substanz gaben bei 20° C. und 744 mm 16·75 cm³ N₂.

Gefunden: Äquivalentgewicht 108, 6·73 0/0 N,
 Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$ » 106, 6·64 0/0 N.
 = $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}(\text{COOH})_2$.

Die 6-Nitro-*m*-toluylsäure, die auch in heißem Wasser sehr schwer löslich ist, wurde durch Umkrystallisieren aus

¹ Nach dem Vorgang von W. A. Noyes (Am. chem. Journ. 10, 485 [1888]), der aber keine näheren Angaben macht. Vergl. auch Holleman, Rec. trav. chim. 27, 268 (1908).

² Beim Oxydieren in konzentrierter Lösung blieb viel mehr Nitroxylol unoxydiert und viel mehr wurde total verbrannt.

³ Mon. f. Chem. 37, 225 (1916).

Alkohol gereinigt. Sie bildet dann kleine seidenglänzende, gelbliche Nadeln und schmilzt bei $218\frac{1}{2}$ bis 219° korr., ziemlich übereinstimmend mit den Angaben von H. Suida¹ (216 bis 218° , 219 bis 220°), während von Remsen und Kuhara,² sowie von Kelbe und Warth³ 214° , von Beilstein und Kreussler 211° , von Jürgens⁴ 217° , von E. Müller⁵ 215 bis 216° angegeben wurden. Die von N. L. Müller⁶ gemessene elektrische Leitfähigkeit steht mit der Konstitutionsformel im Einklang.

- I. 0·2397 g Substanz verbrauchten $13\cdot1\text{ cm}^3$ 0·1013-n.-Kalilauge und $0\cdot25\text{ cm}^3$ 0·1020-n.-Schwefelsäure.
 II. 0·2392 g Substanz gaben $0\cdot0834\text{ g H}_2\text{O}$ und $0\cdot4601\text{ g CO}_2$.

Gefunden: Äquivalentgewicht 184, $52\cdot46\%$ C, $3\cdot90\%$ H
 Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ » 181, $53\cdot02\%$ C, $3\cdot90\%$ H
 = $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}(\text{COOH})$.

Die Monokarbonsäure wurde ebenfalls zur 4-Nitro-*i*-phtalsäure oxydiert,⁷ indem 80 g mit 320 g Calciumpermanganat (mit 80% Ca $[\text{MnO}_4]_2$) und 8 l Wasser gekocht wurden. Erhalten wurden aus der Lösung 50 g recht reine 4-Nitro-*i*-phtalsäure, aus dem Manganschlamm 1·2 g 4-Nitro-*i*-phtalsäure und 5 g unoxydierte Nitrotoluylsäure.

Außer diesen beiden Säuren wurde bei der Oxydation des Nitroxylols eine kleine Menge (20 g aus 1 kg Nitroxylol) einer dritten Säure gewonnen. Beim Umkrystallisieren des rohen Oxydationsproduktes wurden unter 200° schmelzende Fraktionen erhalten. Aus diesen wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser, sowie fraktionierte Fällung der alkalischen Lösung mit HCl neben viel 6-Nitro-*m*-toluylsäure eine Säure erhalten, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser, worin sie leicht löslich ist, bei 133 bis $134\frac{1}{2}^\circ$ schmolz. Sie wurde durch Kochen mit Kali nicht verändert und lieferte bei der Oxydation die 4-Nitroisophtalsäure.

¹ Mon. f. Chem. 33, 1282, 1283 (1912).

² Jahresb. f. Chem. 1882, 410.

³ Lieb. Ann. 221, 162 (1883).

⁴ Ber. D. ch. Ges. 40, 4409 (1907).

⁵ Ber. D. ch. Ges. 42, 431 (1909).

⁶ Mon. f. Chem. 37, 244 (1916).

⁷ Vergl. Claus und Wyndham, J. pr. Ch. (2), 33, 318 (1888).

0·2105 g Substanz gaben 0·0698 g H₂O und 0·4071 g CO₂.

Gefunden	3·72 0/0 H und 52·74 0/0 C.
Berechnet für C ₈ H ₇ O ₆ N	3·91 0/0 H > 53·02 0/0 C.

In der Säure lag also ebenfalls eine Nitrotoluylsäure vor, und zwar die von Findeklee¹ dargestellte 3-Methyl-6-nitrobenzoesäure (*4-Nitro-m-toluylsäure*). Bei der Oxydation des 4-Nitro-*m*-Xylols entstehen also, abweichend von der Angabe von Remsen und Kuhara, beide möglichen Monokarbonsäuren nebeneinander, wenn auch in sehr ungleicher Menge.

II. Salze und Ester der 4-Nitro-*i*-phtalsäure.

Von der Nitro-*i*-phtalsäure wurde das saure Kalisalz, das neutrale Silbersalz, der Dimethylester und die beiden Estersäuren dargestellt.

Das *saure Kalisalz* wurde durch Neutralisieren einer gewogenen Menge Säure mit Kalilauge und Auflösen der gleichen Gewichtsmenge Säure in der neutralen Lösung erhalten. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich; schon aus einer Lösung, welche 20 g Säure in 1 l enthielt, krystallisierte beim Erkalten ein kleiner Teil aus; beim Einengen auf ein Fünftel krystallisiert mehr als zwei Drittel des Salzes aus. Es bildet ein weißes, zu lockeren Klumpen zusammenhängendes Pulver. Die Analyse führte zur Formel C₈H₄O₆NK·3 H₂O.

I. 0·9850 g lufttrockene Substanz verloren bei 120° 0·1787 g, bei 140° trat keine weitere Gewichtsabnahme ein.

H₂O gefunden 18·14 0/0, berechnet für C₈H₄O₆NK·3 H₂O 17·82 0/0.

II. 0·8063 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0·2788 g K₂SO₄.

Gefunden 15·53 0/0 K, berechnet für C₈H₄O₆NK 15·70 0/0.

Das bereits von Claus und Wyndham dargestellte *neutrale Silbersalz* wurde durch Fällung der Lösung des neutralen Kalisalzes mit AgNO₃ als gelbe beim Erhitzen verpuffende Klumpen erhalten. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen

¹ Ber. D. ch. Ges. 38, 3553 (1905).

zersetzt es sich unter Ausstoßung dicker Rauchwolken zu einer voluminösen schwarzen Masse. Wird letztere unter Luftzutritt vorsichtig an einer Stelle erhitzt, so verglimmt sie allmählich und läßt weißes Silber zurück.

0·4600 g Salz gaben 0·2306 g Ag.

Gefunden 50·13% Ag, berechnet für $C_8H_3O_6NAg_2$ 50·80% Ag.

Ein Versuch, durch Fällung des sauren Kalisalzes zum sauren Silbersalz zu gelangen, lieferte ebenfalls neutrales Silbersalz. Zu einer aus 10 g Säure bereiteten kalten Lösung des sauren Kalisalzes in 500 cm³ Wasser wurde ein mäßiger Überschuß von AgNO₃ (10 g statt der berechneten 8·06 g in 50 cm³ Wasser) hinzugefügt. Der Niederschlag enthielt 38·41% Ag (für $C_8H_4O_6NAg$ berechnet 33·94% Ag). Durch Ausziehen mit kaltem Äther wurde ihm die freie Säure entzogen. Das ungelöst Gebliebene enthielt dann 48·82% Ag.

Der *Dimethylester* schmilzt bei 87 bis 88½° und bildet ein weißes Pulver, beim langsamen Auskrystallisieren aus Benzol oder Methylalkohol, worin er leicht löslich ist, gelblich gefärbte Krystalle.

Hofrat Prof. V. v. Lang hatte die Güte, sie zu untersuchen. Für die nachfolgende Mitteilung hierüber sage ich ergebenen Dank:

»Krystallsystem: Rhombisch

$$a : b : c = 0·3875 : 0·3383 : 1.$$

Beobachtete Formen: 001, 111.

	Ger.	Beob.
001.111	= 75° 42'	75° 12'
111.11 $\bar{1}$	= 28 31	28 31
111.1 $\bar{1}$ 1	= 93 46	*93 46
111. $\bar{1}$ 11	= 79 10	*79 10

Die Krystalle sind ganz nett ausgebildet, gestreckte rhombische Pyramiden (111), deren scharfe Spitze durch die Fläche (001) sehr wenig abgeschnitten ist. Nach dieser Fläche sind die Krystalle auch vollkommen spaltbar. Solche Spaltungsstücke zeigen im Polarisationsapparat beide optische Achsen in der kleinen Diagonale der rhombischen Begrenzung. Der scheinbare Winkel der optischen Achse beträgt beiläufig 60°

und scheint für Blau größer als für Rot zu sein. Die Doppelbrechung ist sehr stark, mit Hilfe der Na-Flamme findet man aber, daß der optische Charakter negativ ist.«

Der Neutralester läßt sich gut durch Veresterung mit CH_4O und viel H_2SO_4 oder aus dem neutralen Silbersalz mit CH_3J darstellen.

0·2341 g Substanz gaben 0·4604 g AgJ.

Gefunden 25·98 $\frac{0}{0}$ OCH_3 ,

berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N} = \text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{N}(\text{OCH}_3)_2$ 25·95 $\frac{0}{0}$ OCH_3 .

Die 4-Nitro-*i*-phtal-1-methylestersäure wird am besten durch Veresterung der Säure mit CH_4O und H_2SO_4 dargestellt. Auf diese Bildungsweise gründet sich die angenommene Konstitution. Aus Benzol fällt sie bei raschem Abkühlen als Krystallpulver aus; bei langsamem Abkühlen erhält man wohlausgebildete weiße Nadeln. Sie schmilzt bei 153 $\frac{1}{2}$ bis 154° korr.

0·2042 g Substanz gaben 0·2090 g AgJ.

Gefunden 13·52 $\frac{0}{0}$ OCH_3 ,

berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5\text{N}(\text{OCH}_3)$ 13·78 $\frac{0}{0}$ OCH_3 .

Die 4-Nitro-*i*-phtal-3-methylestersäure wird am besten durch Halbverseifung des Neutralesters erhalten. Sie ist in Benzol schwerer löslich als die andere Estersäure und fällt daraus pulverförmig aus. Sie schmilzt bei 192 bis 194° korr.

0·1909 g Substanz gaben 0·1951 g AgJ.

Gefunden 13·50 $\frac{0}{0}$ CH_3O ,

berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5\text{N}(\text{OCH}_3)$ 13·78 $\frac{0}{0}$ OCH_3 .

Die elektrische Leitfähigkeit beider Estersäuren in wässriger Lösung wurde von N. L. Müller gemessen.¹

III. Veresterung mit CH_4O und wenig H_2SO_4 .

15 g Nitroisophtalsäure wurden mit 100 cm^3 wasserfreiem Methylalkohol und 10 cm^3 konz. H_2SO_4 durch 4 Stunden am Wasserbad gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und ausgeäthert.

¹ Mon. f. Chem. 37, 226 (1916).

Eine ölige Flüssigkeit blieb als Ätherrückstand zurück. Diese wurde mit verdünnter Ammoniaklösung behandelt; es schied sich ein fester Körper aus, welcher abfiltriert wurde (9 g, Schmelzpunkt 70 bis 76°, Neutralester). Das Filtrat wurde mit HCl angesäuert, wodurch wieder ein fester Teil ausgeschieden wurde (6 g, 140 bis 144°, Estersäure). Die Mutterlauge wurde ausgeäthert (0·5 g, um 140° unter Schwärzung schmelzend). Der Neutralester wurde aus Methylalkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert. Die Estersäure wurde ebenfalls bis zur Konstanz des Schmelzpunktes aus Benzol umkrystallisiert. Mit diesen Präparaten wurden die oben angegebenen Analysen des Neutralesters und der Estersäure ausgeführt. Daß eine zweite Estersäure nicht in erheblicher Menge entstand, geht daraus hervor, daß das Rohprodukt schon den Schmelzpunkt 140 bis 144° zeigte.

IV. Veresterung mit CH_4O und viel Schwefelsäure.

10 g Nitro-*i*-phtalsäure wurden mit 50 cm^3 CH_3OH und ebensoviel Kubikzentimeter H_2SO_4 1 Stunde am Wasserbad erhitzt. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde mit etwa 300 cm^3 Wasser versetzt, wobei sich ein halbfester Stoff abschied. Lösung samt Niederschlag wurden mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und hierauf der feste Teil abfiltriert (5 g, 80 $\frac{1}{2}$ bis 87°, Neutralester). Das Filtrat wurde ausgeäthert; der Ätherrückstand schmolz bei 87 bis 88° (3 g, Neutralester). Die ausgeätherte Mutterlauge wurde angesäuert und abermals ausgeäthert; der Ätherrückstand betrug 2 g (180 bis 220°, wahrscheinlich in der Hauptsache unveresterte Säure). Der Versuch zeigte, daß bei Anwendung gleicher Volumina H_2SO_4 und CH_3OH etwa 80% der angewendeten Säure in Neutralester übergeführt, während der Rest nicht angegriffen und Estersäure höchstens in Spuren gebildet wird.

V. Veresterung mit CH_4O ohne Mineralsäuren.

5 g Nitro-*i*-phtalsäure wurden mit 30 g Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr durch 30 Stunden auf 100° erhitzt.

Der Inhalt wurde in 200 cm^3 Wasser entleert. Dabei schied sich etwas unveränderte Säure ab (Schmelzpunkt um 230°). Das Filtrat wurde ausgeäthert; der Ätherrückstand war frei von Neutralester. Denn beim Versetzen mit sehr verdünntem NH_3 blieb kein Neutralester ungelöst und Äther nahm aus der ammoniakalischen Lösung nichts auf. Aus der NH_3 -Lösung konnte durch Fällen mit HCl und Ausäthern der Mutterlauge, endlich Auskochen der so gewonnenen Substanz mit Benzol 3·2 g freie Säure und 1·3 g Estersäure vom Schmelzpunkt 148 bis $150\frac{1}{2}^\circ$ (nebst einer kleinen Menge unreiner Fraktionen) gewonnen werden. Der Mischschmelzpunkt bestätigte die Identität mit der 1-Estersäure.

VI. Halbverseifung des Neutralesters.

a) *Mit Kali.* 5 g Neutralester, gelöst in 20 cm^3 CH_4O , wurden mit der für die Halbverseifung berechneten Menge Ätzkali (1·17 g KOH in ungefähr 10 procentiger wässriger Lösung) durch 4 Stunden am Wasserbade erhitzt und hierauf das Ganze abgedampft, bis ein öliger Rückstand zurückblieb, welcher beim Erkalten fest wurde. Dieser wurde mit 150 cm^3 Wasser versetzt; ein Teil löste sich auf; das Ungelöste wurde abfiltriert (0·4 g, 84 bis 88° , Neutralester). Das neutral reagierende Filtrat wurde schwach alkalisch gemacht und hierauf einmal ausgeäthert, um den in der Lösung möglicherweise vorhandenen Neutralester zu entfernen. Der Ätherauszug hinterließ einen Rückstand von zirka 0·1 g, Schmelzpunkt um 80° . Die Mutterlauge wurde angesäuert und die Fällung abfiltriert (181 bis 186° , 3 g 3-Estersäure). Das Filtrat wurde ausgeäthert (1·5 g, 223 bis 240° , freie Säure). Ein Teil des Esters wurde also gänzlich verseift. Die Estersäure wurde durch Auskochen und Umkrystallisieren aus Benzol auf konstanten Schmelzpunkt gebracht. Die Analyse und der Schmelzpunkt des Präparates sind bereits mitgeteilt.

b) *Mit HCl.* In eine Lösung von 10 g Neutralester in 75 cm^3 Methylalkohol, die am Wasserbade (am Rückflusskühler) erhitzt wurde, wurde durch 12 Stunden HCl -Gas im mäßigen Strome durchgeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde

mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde stark eingengt und mit verdünntem NH_3 ausgeschüttelt. Die Ätherlösung hinterließ 9 g Substanz, Schmelzpunkt 80 bis 83° (Neutralester); der ammoniakalische Auszug wurde angesäuert, die herausgefallene Substanz (0·2 g) zeigte nach Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 184 bis 186°. Die Mutterlauge wurde ausgeäthert: 0·7 g, Schmelzpunkt 186 bis 188°. Beide Fraktionen, deren Identität durch einen Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde, bestanden aus der höher schmelzenden 3-Estersäure, was durch einen Mischschmelzpunkt (186 bis 189°) bestätigt wurde.

VII. Einwirkung von CH_3J auf das saure K-Salz.

5 g saures Kalisalz wurden mit 50 g Jodmethyl, d. i. mit soviel, als zur Bildung eines dünnen Breies nötig war, vermengt, und am Wasserbade durch 20 Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in 200 cm^3 Wasser gegossen und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, dann ausgeäthert. In Äther gingen nur Spuren von Substanz über. Die Mutterlauge wurde angesäuert. Es fiel eine Substanz vom Schmelzpunkt 248 bis 250° aus, die abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde ausgeäthert, der Ätherrückstand schmolz bei 246 bis 248°. Es war also keine Veresterung eingetreten.

VIII. Einwirkung von Jodmethyl und Dimethylsulfat auf die freie Säure.

Da eine Reaktion zwischen JCH_3 und dem sauren Kalisalz nicht erzielt werden konnte, wurden Versuche angestellt, bei denen die intermediäre Bildung eines sauren Salzes eintreten konnte.

10 g Säure wurden mit 8·4 g CH_3J ($\frac{3}{4}$ Moleküle), 8·1 g Silberoxyd (1 Molekül) und 60 cm^3 Azeton, d. i. der zur Lösung der Säure in der Kälte nötigen Menge, zusammengebracht. Das Silberoxyd wurde durch Fällung einer wässrigen AgNO_3 -Lösung mit Ätzkali erhalten. Das Gemisch wurde durch 12 Tage stehen gelassen und öfters umgerührt. Hierauf wurde es zur Trockene eingedampft, der Rückstand

mit Bènzol ausgekocht; in Benzol ging der Neutralester über: 1·5 g, Schmelzpunkt 79 bis 84°; als unlöslich blieb die freie Säure zurück: 8·4 g, Schmelzpunkt 238 bis 247°.

Endlich wurde ein Versuch mit Dimethylsulfat ausgeführt. 5 g Säure, in 50 cm^3 Wasser gelöst, wurden mit 18·5 g $BaCO_3$ (4 Moleküle) und 4·5 g Dimethylsulfat ($1\frac{1}{2}$ Moleküle) durch 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, bis die ölige Schicht ($[CH_3]_2SO_4$) verschwand. Hierauf wurde soviel Salzsäure zugesetzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte. Jetzt wurde der flüssige Teil vom festen abfiltriert, der letztere mit Äther ausgezogen; der Ätherrückstand (3·9 g) schmolz bei 236 bis 239°. Der in Äther unlösliche Teil war rein anorganisch ($BaSO_4$). Das Filtrat wurde ausgeäthert: 1·1 g Substanz, Schmelzpunkt 236 bis 239°, war der Ätherrückstand. Es trat also bei diesem Versuche keine Veresterung ein.

IX. Einwirkung von CH_3J auf das neutrale Silbersalz.

15 g neutrales Ag-Salz wurden mit 40 g CH_3J in einem Kolben zusammengebracht. Nach einer Viertelstunde trat eine Erwärmung ein. Der Kolben wurde nun gekühlt, bis die Temperatur fiel. Er wurde dann, lose zugedekkt, durch 2 Tage stehen gelassen; nach dieser Zeit wurde der Inhalt fest. Es wurden weitere 10 g CH_3J hinzugefügt. Nach weiteren 4 Tagen wurde das überschüssige CH_3J durch Erwärmen vertrieben, der Rückstand mit Benzol einigemal ausgekocht; die Bènzolrückstände bestanden sämtlich aus Neutralester. Die Ausbeute war quantitativ.

X. Reduktion der Ester der 4-Nitro-*i*-phtalsäure.

4 Portionen zu 5 g 4-Nitro-*i*-phtal-1-methylestersäure vom Schmelzpunkt 150° wurden mit je 9 g Zinn und 16 cm^3 konz. Salzsäure in einem mit Steigrohr versehenen Kolben zusammengebracht. Nach einigen Minuten erwärmte sich das Gemisch und es trat heftige Reaktion ein. Das Ganze erstarrte dann zu einem Kuchen. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser suspendiert, mit NH_3 unter Kühlung neutralisiert und mit soviel gelbem Schwefelammonium versetzt, bis alles bis

auf das metallische Zinn gelöst war. Dieses wurde mechanisch entfernt; die Lösung wurde angesäuert. Das herausgefallene Gemenge von Zinnsulfid und Aminoestersäure wurde abgesaugt, gut abgepreßt und getrocknet. Hierauf wurde dieser Niederschlag mit etwa 150 cm^3 kaltem Methylalkohol stehen gelassen, um das am Niederschlag haftende Wasser zu entfernen. Dann wurde filtriert, das Filtrat eingedampft (der Rückstand schmolz bis 280° nicht), der Niederschlag mit Methylalkohol einigemal ausgekocht. Diese Operation lieferte eine Fraktion, die bis 280° nicht schmolz (freie Aminosäure) und zwei andere Fraktionen, welche zusammen aus Benzol umkrystallisiert den konstanten Schmelzpunkt 221 bis 222° korr. zeigten. In dieser Substanz lag die 4-Amino-*i*-phtal-1-methylestersäure vor, die von E. Frankl¹ durch Veresterung der Aminosäure erhalten worden war. Die Ausbeute war nicht gut: 21 g freie Aminosäure, 1 g Estersäure, was vermutlich einem zu starken Zusatz von NH_4HS zuzuschreiben ist. Diese Aminoestersäure bildet ein gelbliches Krystallpulver, löslich in Benzol und Methylalkohol.

0.1220 g Substanz gaben 0.0518 g H_2O und 0.2471 g CO_2 .

Gefunden	4.76% H,	55.24% C,
berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$	4.66% H,	55.35% C.

Besser war die Ausbeute bei der Reduktion der höher schmelzenden (*β*-)Estersäure, welche genau so, wie die oben angeführte, verlief und verarbeitet wurde. Nur wurde hier die Substanz nicht aus Benzol, sondern aus Methylalkohol umkrystallisiert. 10 g Estersäure lieferten 5 g Aminosäure und 4 g Estersäure, Schmelzpunkt 228 bis 230° korr. unter mäßiger Gasentwicklung. Diese 4-Amino-*i*-phtal-3-methylestersäure, welche bisher nicht aus der 4-Amino-*i*-phtalsäure erhalten worden ist, ist ein rein weißes Krystallpulver, das in Benzol weniger, als die tiefer schmelzende Aminoestersäure, löslich ist. Sie unterscheidet sich von ihr auch durch die von N. L. Müller² gemessene elektrische Leitfähigkeit. Auch der

¹ Mon. f. Chem. 39, 394 (1918).

² Mon. f. Chem. 37, 227 (1916).

Mischschmelzpunkt mit der anderen Estersäure, und zwar sowohl mit Proben aus Nitro-*i*-phtal-1-estersäure, als auch aus 4-Amino-*i*-phtalsäure (185 bis 195°) bewies die Verschiedenheit beider Substanzen.

0·2180 g Substanz gaben 0·0835 g H₂O und 0·4393 g CO₂.

Gefunden	4·29 ⁰ / ₁₀ H,	54·96 ⁰ / ₁₀ C,
berechnet für C ₉ H ₉ O ₄ N	4·66 ⁰ / ₁₀ H,	55·35 ⁰ / ₁₀ C.

c) Nach derselben Methode wurde auch der *Neutralester* reduziert. 20 g Ester lieferten 14 g Aminoester. Der Schmelzpunkt der aus CH₃OH umkrystallisierten Substanz wurde bei 127 bis 129° korr. gefunden. Der Mischschmelzpunkt 127 bis 129° mit dem aus der Säure¹ dargestellten 4-Amino-*i*-phtal-dimethylester vom Schmelzpunkt 128 bis 129° ergab die Identität beider Substanzen.

¹ Mon. f. Chem. 39, 393 (1918).