

**Ueber Amidester und Amidsäuren
von substituierten Isophthalsäuren,
ein Beitrag zur Theorie des
Benzolkerns.**

Von der Technischen Hochschule zu Danzig
zur Erlangung der Würde eines
Doktor - Ingenieurs genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. **Walter Schroth** aus Meißen.

Referent: Herr Prof. **Dr. A. Wohl.**

Korreferent: Herr Prof. **Dr. O. Ruff.**

Tag der Promotion: 11. Juni 1912.

II 38698



B-ka GPG
D/G-246/57

Meinen Eltern!

Seit dem mächtigen Aufschwung, den die Chemie der aromatischen Verbindungen durch die Aufstellung der Kekulé'schen Benzolformel genommen hat, sind mit der wachsenden Einsicht in die ungeheure Menge der Benzolderivate ununterbrochen neue Hypothesen und Anschauungen über den Benzolkern ausgesprochen worden. Es kann nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit liegen, alle aufgestellten Benzolformeln einer kritischen Betrachtung zu unterwerfen, doch sollen kurz die hauptsächlichsten Anschauungen besprochen werden.¹⁾

Ladenburg²⁾ machte darauf aufmerksam, daß die Kekulé'sche Formel vier Bisubstitutionsprodukte erwarten läßt, indem neben p- und m-Produkten in den o-Produkten bei einfacher Bindung zwischen I.2-Stellung eine doppelte Bindung zwischen I.6-Stellung und damit zwei o-Produkte zu erwarten wäre.

Claus entgeht diesem Einwand in seiner Diagonalformel, indem er jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen einfache Bindungen eingehen läßt. Diese Formel läßt jedoch bei der offenbaren Gleichwertigkeit von I.2-, I.4- und I.6-Stellung einerseits und I.3- und I.5-Stellung andererseits ohne besondere Hypothesen nur zwei Bisubstitutionsprodukte zu.

Ladenburg³⁾ bringt auch je vier C-Atome in direkte Bindung, legt aber in seiner Prismenformel das Benzolmolekül

¹⁾ Zusammenfassende Darstellungen: Marckwald, Ahrens-Vorträge II. 1 ff., Lifschütz, Z. angew. Ch. 24, I, 1153., Kauffmann, Valenzlehre S. 310 ff.

²⁾ B. 2, 140.

³⁾ l. c.

in den Raum und trägt so in vollkommener Weise den Isomerieerscheinungen Rechnung. Mächtige aber die Prismenformel schon der Vorstellung von der Hydrierung des Benzols zu Hexamethylen Schwierigkeiten, so wurde ihre Annahme unmöglich durch Baeyers Untersuchungen der hydrierten Phtalsäuren und anderer hydrierter aromatischer Verbindungen.

Der bestechende Gedanke, die Kohlenstoffatome im Raume anzuordnen, hat darnach noch viele Vertreter gefunden, so in Thomsen,¹⁾ Meyer²⁾, Hermann³⁾, Sachse⁴⁾, Loschmidt⁵⁾, Vaubel⁶⁾, Diamant⁷⁾, Collie⁸⁾, Erlenmeyer⁹⁾, auch Baeyer¹⁰⁾ hat eine Raumformel aufgestellt.

So sehr manche dieser Formeln im Stande sind, Feinheiten im Verhalten des Benzolkerns zu erklären, so kranken doch alle daran, daß sie asymmetrische Kohlenstoffatome und damit optisch aktive Derivate zulassen, während solche ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom in der Seitenkette nicht einmal in den natürlich vorkommenden Derivaten haben gefunden werden können. Auch das Verhalten der Phtalsäuren und zweiwertigen Phenole ist ohne gekünstelte Beweisführung mit den meisten dieser Formeln nicht in Einklang zu bringen.

Somit bleibt nur die Annahme übrig, daß die Schwerpunkte der Atome im Benzolmolekül in einer Ebene liegen. Das Kekulé'sche Schema würde allen Ansprüchen an eine ebene Formel gerecht werden, wenn nicht die Gleichheit der I. 2- und I. 6-Substitutionsprodukte wäre. Deshalb müssen

1) B. 19, 2944.

2) B. 15, 1825.

3) B. 21, 1949.

4) B. 21, 2530.

5) M. 11, 28.

6) J. pr. Ch. 44, 137.

7) Chem.-Ztg. 1894, 157.

8) J. chem. Soc. Lond. 71, 1013.

9) A. 316, 57.

10) A. 245, 121.

besondere, von der starren Strukturchemie abweichende Annahmen gemacht werden.

Kekulé begegnete so dem gegen seine Formel gemachten Einwände durch seine Oszillationstheorie.

Baeyer stellte nach dem Befunde, daß die Hydroderivate des Benzols mit zwei oder einer doppelten Bindung im Gegensatz zum Benzol selbst typisch ungesättigtes Verhalten zeigen, in Anlehnung an Armstrong¹⁾ die zentrische Formel auf, die eine gegenseitige Absättigung der nach dem Kerninneren gerichteten Valenzen annimmt. Schon Baeyer kommt jedoch auf Grund seiner Untersuchungen über Phloroglucin und Phtalsäure zu dem Schluß, einzelnen Benzolderivaten je eine besondere Struktur des Kerns zuzuerkennen.

Wie nach Baeyer die Kekulé'sche ist ganz sicherlich die Dewar'sche unsymmetrische Formel, die zwei Doppel- und eine Parabindung zeigt, nicht für alle Fälle anwendbar und scheidet damit für eine allgemein gültige Anschauung aus.

Neues Leben gewinnt auch das Benzolproblem mit dem Fallenlassen der Hypothese von der Unteilbarkeit der Valenz.

Thieles Annahme von Partialvalenzen ermöglicht die Aufstellung einer Formel, in der der Benzolkern als ein System mit sechs inaktiven Doppelbindungen auftritt. Damit ist sein gesättigter Charakter begreiflich gemacht und auch die Gleichwertigkeit der beiden o-Stellungen ohne weiteres ersichtlich. Es schwindet aber in dieser Formel auch eine Erklärung für den bei Substitutionen auftretenden Gegensatz zwischen o- und p-Stellung einerseits und m-Stellung andererseits.

Werner entgeht diesem Einwand unter Beibehaltung aller Vorteile der Thiele'schen Formel durch Erklärung der Valenz als Kraftfeld um das kugelförmig gedachte Atom. Stellt man sich das Benzolmolekül als einen Ring einander berührender derartiger Kohlenstoffatomkugeln vor, so sind offenbar die Atome 2 und 6 einerseits und 4 andererseits

¹⁾ Transact. 51, 264, 582.

der direkten Einwirkung des Kraftfeldes von Atom 1 mehr ausgesetzt, als die von den Atomen 2 und 6 gleichsam beschatteten Atome 3 und 5.

Knoevenagels¹⁾ motostereochemisches Modell der Kekulé'schen Benzolformel unter Annahme von variablen Binfeldern am Atom erinnert an die Oscillationsformel, vermeidet jedoch das Auftreten von zeitweise freien Bindungen und ist sehr gut im Stande, die Beziehungen der o-, p- und m-Stellung zu erklären.

Knoevenagels Anschauung sagt aber nichts aus über die Bevorzugung des Sechsrings in der Stabilität gegenüber z. B. einem Achtring mit vier doppelten Bindungen, wie ihn neuerdings Willstätter²⁾ im Cycloooktatetraen dargestellt hat. Da dieses einen typisch ungesättigten Charakter zeigt, hält Willstätter die Knoevenagelsche Darstellung zusammen mit der Wernerschen und Thieleschen für ungeeignet und kommt auf die zentrische Formel zurück, bei der er die die Stabilität begünstigende, im Vergleich zum Cycloooktatetraen geringere Entfernung der Kohlenstoffatome des Benzols vom Zentrum betont wissen möchte. Alle Einwände gegen die zentrische Formel gelten aber selbstverständlich auch gegen diese modifizierte Anschauung.

Am meisten scheint den Tatsachen sowohl chemischer wie physikalischer Art die Kauffmannsche³⁾ Darstellung zu entsprechen. Man könnte sie als im Einklang mit Werners Anschauung auffassen, nur mit der Verbesserung, daß jetzt in Parallelität mit der Starkschen Elektronentheorie eine Aussage über die Natur der Valenzkräfte gemacht wird, die im Stande scheint, auch physikalische Eigenschaften der Benzolderivate plausibel zu machen. Die Kauffmannsche Anschauung hat sich ja gerade aus der Prüfung von Lumineszenz- und Fluoreszenzerscheinungen heraus entwickelt. Die Kettung der Atome an einander durch Valenzlinienzüge,

1) B. 36, 2806.

2) B. 44, 3429.

3) Valenzlehre S. 342, Chem. Ztschr. 4, 289.

deren Verlauf von allen im Molekül vorhandenen Atomen und Atomgruppen beeinflusst wird, und der graphische Ausdruck der Additionsfähigkeit der Doppelbindung in der Streuung der Valenzlinien macht es möglich, die Stabilität des Benzolrings und die Gleichwertigkeit der I.2- und I.6-Stellung ohne weiteres zu deuten. Auch die je nach dem Substituenten wechselnde Lumineszenz der Benzolderivate im Teslafelde und das Färbungsproblem sind befriedigend zu erklären, da jedem Derivat ein für dasselbe individueller Zustand des Rings zugestanden werden kann.

Die Kauffmannsche Anschauung, die Betonung des Zustandes ohne Annahme einer im Sinne der Strukturchemie bestimmten Konstitution, ermöglicht es also, sich eine Vorstellung von den meisten in Benzolderivaten auftretenden Erscheinungen zu machen. Sie ist jedoch bei ihrem gegenwärtigen Stande nicht in dem Sinne als Arbeitshypothese anwendbar, daß man auf ihrer Grundlage mit einiger Wahrscheinlichkeit das Ergebnis einer vorgenommenen Umsetzung voraussehen könnte.

Die vorliegende Arbeit beabsichtigte in Verfolgung der Versuche von Nagelschmidt¹⁾ die Berechtigung der Einwände zu prüfen, die gegen diejenigen experimentellen Versuche gemacht werden können, die zur Auffindung einer Verschiedenheit der I.2- und I.6-Stellung in Trisubstitutionsprodukten die Substituenten in 2 und 6 vertauschen und die Gleichheit der entstandenen Produkte auch bei diesem Vorgehen bewiesen haben.²⁾

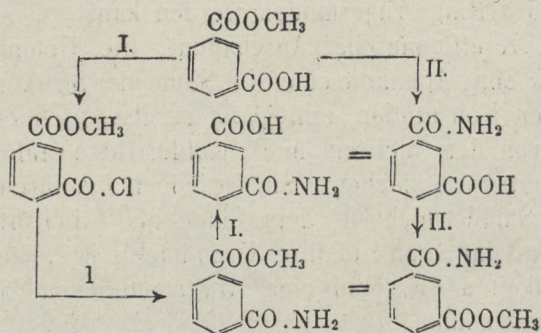
Bei den in diesen Arbeiten behandelten Benzolderivaten stehen die Substituenten direkt am Kern. Sieht man von der Annahme der Teilbarkeit der Valenz ab, so stellt eine Vertauschung dann immerhin einen Eingriff in den Kern dar, der geeignet sein kann, Verschiebungen der Bindungen

¹⁾ Dr.-Ing. Diss. 1910, B. 43, 3474.

²⁾ Hübner und Petermann, A. 149. 129. Cunerth, A. 172. 225. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. 2, 205, 235. Noelting, B. 37. 1017.

im Kern zugunsten einer besonders stabilen Form¹⁾ hervorzuufen. Eine Vertauschung nur in der Seitenkette verringert durch die Vermeidung eines Eingriffs in den Kern diese Möglichkeit um ein Beträchtliches.

Im Anschluß an Nagelschmidt, der die Isophtalsäure, 2-Oxy- und 2-Nitroisophtalsäure bearbeitet hat, wurde die in folgendem Schema veranschaulichte Reaktionsfolge für die 5-Nitro-, 2-Amino-, 5-Methoxy- und 2-Methoxyisophtalsäure durchgeführt:



Auch hier zeigte sich, wie bei Nagelschmidt, die völlige Uebereinstimmung der Produkte, die die Annahme wahrscheinlich macht, daß die sechs am Benzolkern freien Valenzen sich gegenseitig ausgleichen, ohne daß man sie irgendwie als paarweise einander zugeordnet auffassen kann.

¹⁾ Siehe dazu Graebe, B. 35, 526.

Experimenteller Teil.

1. Von der 5-Nitroisophtalsäure ausgehende Versuchsreihe.

5-Nitroisophtalsäure.

5-Nitroisophtalsäure wird nach Beyer¹⁾ gewonnen, indem man Isophtalsäure mit der zehnfachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure auf dem Wasser- oder Dampfbade erhitzt, bis eine in Wasser gegossene Probe keinen Niederschlag mehr gibt. Bei genügender Konzentration der Lösung kristallisiert die gesamte entstandene 5-Nitroisophtalsäure in fluoreszierenden Blättchen aus, während ein gleichzeitig entstandenes anderweitiges Substitutionsprodukt in Lösung bleibt. Die Kristalle werden auf Glaswolle filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt ca. 70%, der Theorie.

Das nicht untersuchte Nebenprodukt kristallisiert nach weiterem Einengen der Lösung in zu kugeligen Gebilden vereinigten mikroskopischen Nadeln.

5-Nitroisophtalsäuredimethylester.

Der Ester wird gewonnen durch ca. vierstündiges Kochen der Säure mit der ungefähr zehnfachen Gewichtsmenge abs. Methylalkohol und ca. 10 Volumprozent konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler. Schon während des Kochens scheidet sich teilweise der Ester in Nadeln in der Reaktionsflüssigkeit aus; die Kristallisation beim Erkalten liefert den Ester

¹⁾ J. pr. Ch. [2] 25, 470.

rein und fast quantitativ. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 121° und 122° .

Der 5-Nitroester entsteht auch analog der 5-Nitrosäure bei der Nitrierung des Isophtalsäuredimethylesters mit rauchender Salpetersäure.

5-Nitroisophtalsäuremonomethylester.

Der Dimethylester wird in Methylalkohol heiß gelöst und dann die einem Karboxyl entsprechende Menge methylalkoholischer Natronlauge zugetropft, die durch Lösen von Natrium im Alkohol und Zufügen der berechneten Menge Wasser gewonnen wird. (In der angewandten Lösung entsprechen 16 ccm 1/100 Mol NaOH). Nach ungefähr zwei-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches wird in kaltes Wasser gegossen und der ausgefällte unveränderte Dimethylester abfiltriert. Die klare Lösung muß dann zur Entfernung der letzten Reste des Dimethylesters mit Aether ausgeschüttelt werden, da sonst dieser Diester mit dem sauren Ester ausfällt und die Reinheit des Produktes beeinträchtigt.

Nach Entfernen des Aethers durch Erwärmen auf dem Wasserbad und Wiedererkalten der Lösung wird der Monoester durch vorsichtige Zugabe von Salzsäure aus seinem Natriumsalze freigemacht und scheidet sich auf Anreiben allmählich aus.

Das Hantieren mit den ziemlich bedeutenden Flüssigkeitsmengen und umständliche Ausschütteln mit Aether läßt sich vorteilhaft umgehen, indem man nach der vorgeschriebenen Erhitzung den Alkohol abdestilliert und den Rückstand mit wenig Wasser aufnimmt. Hierbei bleibt der unveränderte Diester ungelöst, und der Monoester kann aus dem Filtrat leicht ausgefällt werden.

Er kristallisiert aus Methylalkohol in Nadeln, aus Aceton in rhombischen Blättchen. Der Schmelzpunkt ist bei 178° .

0,225 g Substanz in Alkohol gelöst verbrauchen 10 ccm 1.10 n. KOH entsprechend einer freien Karboxylgruppe.

5-Nitroisophtalsäuremonoamid aus der Estersäure.

1,5 g 5-Nitroisophtalsäuremonomethylester wurden in 15 ccm halb wässrigem, halb alkoholischem Ammoniak während zweier Tage stehen gelassen und ab und zu gerührt. Nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit ganz mit dem weißen Niederschlag des Ammoniumsalzes erfüllt, der abfiltriert und in Wasser gelöst wird. Säuert man jetzt die Lösung mit Salzsäure an, so ergibt sich eine allmähliche Ausfällung von meist büschelförmig vereinigten Nadeln, die aus Methylalkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 234° zeigen.

0,210 g der Substanz in Alkohol gelöst brauchen 10 ccm 1/10 n. KOH entsprechend einer freien Karboxylgruppe des Monoamids.

5-Nitroisophtalsäureamidester aus dem Monoamid.

0,6 g 5-Nitroisophtalsäuremonoamid wurden in Methylalkohol gelöst und mit Kaliummethylat in geringem Ueberschuß neutralisiert. Beim Stehen im Exsikkator resultiert das Kalisalz, das mit 4 g Dimethylsulfat $\frac{3}{4}$ Stunde geschüttelt wurde. Dann wurden 8 g Benzol zugegeben und eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung wurde dann von den festen Bestandteilen abfiltriert und lieferte Kristalle, die aus Methylalkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 222° bis 223° zeigen.

5-Nitroisophtalsäureamidester direkt aus dem Monoester.

5-Nitroisophtalsäuremonomethylester wird in die ca. fünffache Menge Thionylchlorid eingetragen, bis zur Lösung im Wasserbade unter Rückfluß erwärmt und dann das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, zuletzt im Vakuum. Der Rückstand wird im selben Gefäße in Aceton gelöst und die klare Lösung in eisgekühltes wässriges Ammoniak eingegeben. Die Ausfällung, aus viel Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei $222,5^{\circ}$ und entspricht in der für Stickstoff gefundenen Analysenzahl dem 5-Nitroisophtalsäuremethylesteramid:

0,1612 g Substanz geben 16,9 ccm N bei 16,6°
und 769,5 mm Hg entsprechend

	12,39% N
Berechnet für $C_9H_8O_5N_2$	12,53% N.

5-Nitroisophtalsäuremonoamid aus dem Amidester.

Das auf die eben beschriebene Weise gewonnene Esteramid wird in heißem Alkohol gelöst und die einem Karboxyl entsprechende Menge der alkoholischen Natriumhydroxydlösung zugegeben. Nach zweistündigem Erhitzen am Rückflußkühler reagiert die Flüssigkeit fast neutral. Es wird jetzt der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, filtriert und mit Aether zur Entfernung der letzten Reste Esteramid mehrmals ausgeschüttelt. Der in der Lösung noch vorhandene Aether wird abgedunstet und nach dem Erkalten aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure das Verseifungsprodukt ausgefällt. Es krystallisiert aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten mikroskopischen Nadelchen vom Schmelzpunkt 234°, in vollständiger Uebereinstimmung mit dem auf dem anderen Wege gewonnenen Produkt.

Analyse:

0,1185 g Substanz geben 13,7 ccm N bei 19,0°
und 755,5 mm Hg entsprechend

	13,43% N
Berechnet für $C_9H_6O_5N_2$	13,33% N.

II. Von der 2-Aminoisophtalsäure ausgehende Versuchsreihe.

2-Aminoisophtalsäure.

2-Nitroisophtalsäure, gewonnen nach der von Nagelschmidt¹⁾ modifizierten Methode von Huisinga²⁾, wird nach dem Vorgange von Langbein in Form ihres Kaliumsalzes in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, und die berechnete Menge Natriumhydrosulfit portionsweise zugegeben. Die Reaktion tritt unter jedesmaligem Aufbrausen ein und ist schnell beendet. Durch Zugabe von Salzsäure bis zur mineral-sauren Reaktion wird die Aminosäure als gelbe, amorphe Masse ausgefällt.

2-Aminoisophtalsäuredimethylester.

Die 2-Aminoisophtalsäure setzt als orthosubstituierte Karbonsäure ihrer vollständigen Veresterung hartnäckigen Widerstand entgegen. Nach den im hiesigen Laboratorium von Herrn Langbein vorgenommenen eingehenden Veresterungsversuchen versagt die bisher verfolgte Methode des Kochens mit Alkohol unter Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure vollkommen, während die in Salzsäuregehalt und Temperatur variierten Versuche mit salzsäurehaltigem Alkohol im günstigsten Falle eine Ausbeute von nur 40% gewährten.

Die Ausbeute fast quantitativ zu gestalten gelingt, indem man den Ester über das Säurechlorid gewinnt:

Die Säure wird mit der ca. siebenfachen Menge Thionylchlorid 1 $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt; eine vollständige Lösung tritt dabei nicht ein. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, die letzten Spuren im Vakuum, und zu dem Produkt auf dem Wasserbad durch einen Rückflußkühler Methylalkohol zunächst vorsichtig bis zur völligen Lösung zugegeben. Diese Lösung

¹⁾ B. 43,3480.

²⁾ Rec. trav. chim. Pays Bas 27,268.

wird dann, um den Ester auszufällen und eventuell gebildetes Thionylamin zu zerstören, in Wasser gegossen. Zur Lösung etwa noch vorhandener und mit ausgefällter freier Säure werden einige Tropfen Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Dann wird filtriert und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Er zeigt den Schmelzpunkt 102° .

Analyse:

0,1815 g Substanz geben 0,3819 g CO_2 und 0,0893 g H_2O
entsprechend

	57,39% C und 5,50% H
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$	57,41% C und 5,26% H.

2-Aminoisophthalsäuremonomethylester.

Der Versuch, den Monoester durch Halbverseifung des Dimethylesters analog dem Vorgehen bei den anderen Iso-phthalsäurederivaten zu gewinnen, hatte insofern keinen Erfolg, als der Diester durch die alkoholische Natriumhydroxyldlösung nur wenig angegriffen wurde und man nach vierstündigem Einwirken noch ca. 70% Diester unverändert zurückgewinnen konnte. Das aus dem Natronsalze freigemachte Produkt war ein Gemisch aus Monoester und freier Säure, in dem die Säure überwog.

Die Verseifungsversuche wurden nicht weiter fortgesetzt, da sich inzwischen ein anderer Weg gefunden hatte, der eine bessere Ausnutzung des Ausgangsmaterials bot und Monoester in hinreichender Menge zur Verfügung stellte.

Es war dies die Reduktion des 2-Nitroisophthalsäuremonoesters durch Natriumhydrosulfit.

Auch der zur Gewinnung des 2-Nitromonoesters nach Nagelschmidt¹⁾ nötige 2-Nitroisophthalsäuredimethylester ist im Gegensatz zu der Alkohol-Schwefelsäuremethode, die nur bis zu 40% Ausbeute bietet, fast quantitativ über das Säurechlorid darzustellen:

1) B. 43,3480.

Die 2-Nitrosäure wird mit der ca. sechsfachen Menge Thionylchlorid am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung erhitzt, die man beschleunigen kann, indem man die Säure in kleinen Portionen zugibt und jedesmal die Lösung dieses Teiles abwartet. Zu dem vom überschüssigen Thionylchlorid befreiten Säurechlorid wird auf dem Wasserbade durch den Rückflußkühler vorsichtig Methylalkohol bis zur Lösung zugegeben, eventuell noch einmal mit Tierkohle aufgekocht, dann filtriert und auskristallisieren lassen. Es kristallisiert der Diester ganz rein und sofort zur weiteren Verarbeitung benutzbar.

Auch die Ausbeute an Monoester kann für unsere Zwecke verbessert werden: Der Diester wird zunächst nach Nagelschmidt's Vorschrift mit der einem Karboxyl entsprechenden Menge alkoholischer Natriumhydroxydlösung behandelt. Nach Verlauf der zur Umsetzung nötigen Zeit wird nun aber nicht in Wasser gegossen, sondern der Alkohol von der Lösung abdestilliert und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Das gebildete Natronsalz geht hierbei in Lösung und die geringen Mengen des ungelöst bleibenden nicht angegriffenen Diesters können abfiltriert werden. Aus der konzentrierten Lösung fällt nun bei Zugabe von Salzsäure der Monoester fast quantitativ. Er wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, um dann gleich weiter verarbeitet zu werden.

Die bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfit sonst übliche Verwendung des Natriumsalzes der zu reduzierenden Säure setzt hier die Ausbeute an reduziertem Monoester ganz erheblich herab. Es wird deshalb der rohe 2-Nitromonoester in siedendem Wasser gelöst und die berechnete Menge Natriumhydrosulfit in kleinen Portionen zugegeben. Schon während der Zugabe scheidet sich der 2-Aminomonoester in gelben Flocken aus. Er wird nach dem Erkalten der Lösung abfiltriert und aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Er erscheint in Form von gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt $172,5^{\circ}$.

Beim Titrieren wird die einem Karboxyl entsprechende Menge $1/10$ n. KOH verbraucht.

Es gelingt auf diesem Wege trotz der mannigfachen Zwischenoperationen ca. 55% an angewandtem Gewicht 2-Nitroisophtalsäure in 2-Aminoisophtalsäuremonomethylester umzuwandeln.

2-Aminoisophtalsäuremonomethylesteramid

direkt aus dem Monoester.

Der 2-Aminoisophtalsäuremonomethylester wird in die ca. fünffache Gewichtsmenge Thionylchlorid eingetragen und kurz bis zur völligen Lösung im Wasserbad erwärmt. Sofort nach Eintritt der Lösung wird das unverbrauchte Thionylchlorid abdestilliert, zuletzt im Vakuum, und es resultiert das Chlorid, das in rosettenartiger Gruppierung der haarfeinen, verzweigten Kristalle aus der anfangs sirupösen Masse kristallisiert. Dieses Produkt wird in Aceton gelöst, von einem geringen ungelösten Anteil durch Filtrieren befreit und die Lösung in eisgekühltes wässriges Ammoniak eingetragen. Es findet sofort kristallinische Ausfällung des Esteramids statt. Dies wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus viel heissem Wasser umkristallisiert. Es ergibt sich hieraus in feinen, goldgelben, sich verzweigenden Büscheln vom Schmelzpunkt $189,5^{\circ}$. Aus Alkohol kristallisiert es in goldgelben Stäbchen.

Analyse:

0,1278 g Substanz gaben 16,4 ccm N bei $19,4^{\circ}$
und 747,5 mm Hg. Daraus gefunden

14,47% N

Berechnet für $C_9H_{10}O_3N_2$

14,43% N.

2-Aminoisophtalsäuremonoamid aus dem Esteramid.

Bei der Behandlung des Esteramids in der gewohnten Weise: Kochen in alkoholischer Lösung mit der für ein Karboxyl berechneten Menge NaOH unter absoluter Ausschaltung von Wasser, ist auch bei zwanzig Stunden lang fortgesetztem Erhitzen die Einwirkung nur mäßig. Der größte Teil des

zur Reaktion gegebenen Esteramids wird unverändert zurückgewonnen. Dagegen führt eine weniger subtile Behandlung des Esteramids glatt zum Ziele.

Das Esteramid wird in der etwa zehnfachen Menge Wasser suspendiert und die etwa einem Karboxyl entsprechende Menge wässriger Kalilauge zugegeben. Dann wird bis zur völligen Lösung des suspendierten Körpers erwärmt. Eine Abgabe von Ammoniak ist bei derartiger Behandlung weder durch Geruch noch durch Lakmuspapier zu bemerken. Die klare Lösung wird sofort gekühlt, und es fällt dann bei Essigsäurezugabe die Amidsäure als Körper, der aus Alkohol in derben, eckigen Stäbchen kristallisiert. Er wird mit wenig Aether gewaschen und schmilzt dann bei $243,5^{\circ}$ unter Zersetzung.

0,090 g davon brauchen 5 ccm 1/10 n. KOH entsprechend einem freien Karboxyl.

Analyse:

0,1528 g Substanz gaben 20,1 ccm N bei $15,7^{\circ}$
und 771,5 mm Hg. Daraus gefunden

15,58% N

Berechnet für $C_8H_8O_3N_2$

15,55% N.

2-Aminoisophthalsäuremonoamid direkt aus dem Monoester.

Der direkte Austausch der Methoxygruppe gegen die NH_2 -Gruppe geht nur unter Anwendung der stärksten Mittel vor sich.

In der gewohnten Weise, in alkoholischer, halb alkoholisch, halb wässriger oder ganz wässriger Ammoniaklösung tritt der Austausch auch bei längerem Stehen nicht ein.

Kürzeres oder längeres Erhitzen in wässriger Suspension oder alkoholischer Lösung unter Einleiten von Ammoniak, respektive im Einschmelzrohr bei ca. 100° in wässriger oder alkoholischer ammoniakalischer Lösung liefert entweder das Ausgangsprodukt zurück oder derartig hochschmelzende

Körper, daß nur auf eine vollständige Verseifung zur zweibasischen Säure geschlossen werden kann.

Als letzter Weg blieb die Einwirkung von flüssigem Ammoniak als der konzentriertesten Form des Ammoniaks auf den Monoester.

Monoester, der drei Tage lang im Einschmelzrohr bei Zimmertemperatur in flüssigem Ammoniak gelöst gewesen war, erwies sich als unverändert.

Aus einer zweiten Menge von 0,3 g Monoester, die 50 Tage eingeschmolzen mit ca. 4 ccm flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur gestanden hatte, ließ sich nach viermaligem Umkristallisieren ein bei 243° unter Zersetzung schmelzender Körper gewinnen, dessen nähere Untersuchung wegen Materialmangel unmöglich war.

Dieses Ergebnis, das immerhin anzeigte, daß eine Umsetzung im gewünschten Sinne nicht ganz ausgeschlossen ist, regte zu dem letzten Versuche an, der die Anwendung hoher Konzentration und großer Masse des einen Agens, hohen Druck und hohe Temperatur in sich vereinigte und endlich auch zum Ziele führte.

0,6 g 2-Aminoisophtalsäuremonomethylester wurde in ca. 20 ccm flüssigem Ammoniak gelöst und in einem auf der einen Seite zugeschmolzenen Rohre in eine auf 200 Atmosphären geprüfte Eisenbombe eingeführt. Diese Eisenbombe wurde unter Dichtung mit einem Bleiring verschraubt und in vorher ausprobiertem geneigter Lage in eine Wasserbadkanone eingelegt, so daß das flüssige Ammoniak das Glasrohr nicht verlassen konnte. Nach siebentägigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Bombe abgekühlt, immer unter Berücksichtigung des Umstandes, daß das innere Glasrohr offen war, zuletzt in Kältemischung, und dann vorsichtig aufgeschraubt. Der geringe noch vorhandene Ueberdruck bläst ab, bevor die Schraube ganz gelöst ist. Dann öffnet man vollständig und läßt den Ammoniak im Freien verdunsten. Es bleibt ein kristallinischer Rückstand, der mit Wasser aufgenommen wird. Mit Essigsäure angesäuert, läßt

die Lösung einen Körper ausfallen, der aus Alkohol in derben, eckigen Stäbchen kristallisiert und den Schmelzpunkt $243,5^{\circ}$ unter Zersetzung zeigt.

Analyse:

0,0910 g Substanz geben bei $18,6^{\circ}$ und 759,5 mm Hg
12,3 ccm N entsprechend

15,56% N

Berechnet für $C_8H_8O_3N_2$

15,55% N.

Der Mischschmelzpunkt mit dem auf dem anderen Wege erhaltenen Halbamid ist auch $243,5^{\circ}$ und zeigt die vollständige Identität der beiden Körper.

2-Aminoisophtalsäureamidester aus dem Monoamid.

0,24 g der Amidsäure wurden in die einem Karboxyl entsprechende Menge einer Kaliummethylatlösung eingebracht, 0,3 g Jodmethyl hinzugefügt und das Ganze in ein Einschmelzrohr eingeschmolzen vier Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt. Dann wurden die flüssigen Anteile verdunstet, der Rückstand mit Sodalösung behandelt, filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Es resultieren die schon bekannten goldgelben Stäbchen vom Schmelzpunkt $189,5^{\circ}$.

Auch der Mischschmelzpunkt mit dem auf dem anderen Wege erhaltenen Esteramid ist $189,5^{\circ}$. Hiermit ist ebenso wie durch die Uebereinstimmung der Kristallform die Identität der beiden Körper als erwiesen zu betrachten.

III. Von der 5-Methoxyisophtalsäure ausgehende Versuchsreihe.

5-Oxyisophtalsäure.

Die Säure wurde nach den Angaben von Lönnes¹⁾ und Heine²⁾ dargestellt:

Reine Isophtalsäure wird mit der vierfachen Menge stark rauchender Schwefelsäure sechs Stunden lang erhitzt. Die so erhaltene braune Lösung wird mit etwa der doppelten Menge Wasser versetzt und stehen lassen, bis sie ganz mit einem Kristallbrei erfüllt ist. Jetzt wird von der Lösung durch Asbest oder Glaswolle filtriert, die Kristallmasse in wenig Wasser aufgelöst und vom nunmehr ungelöst bleibenden Anteil an unangegriffener Isophtalsäure getrennt.

Durch Zusatz von Kalilauge zu der Lösung der 5-Sulfoisophtalsäure bis zur Neutralisation und Verdunsten des Wassers auf dem Wasserbade wird das Trikaliumsalz gewonnen.

Dieses trägt man in heiße verdünnte Salzsäure ein, so daß Lösung erfolgt und erhält beim Erkalten das Monokaliumsalz der 5-Sulfosäure, das nach dem Abfiltrieren mit der etwa zehnfachen Menge Kaliumhydroxyd 5—7 Minuten geschmolzen wird. Die Schmelze wird dann in Wasser aufgelöst und die Säure durch conc. Salzsäure freigemacht. Sie kristallisiert beim Erkalten der Lösung in feinen zu Büscheln vereinigten Nadelchen aus.

5-Oxyisophtalsäuredimethylester.

Am bequemsten gewinnt man den Diester durch ca. vierstündiges Kochen der Säure mit der fünffachen Gewichtsmenge Methylalkohol unter Zugabe von 10 Volumprozent conc. Schwefelsäure am Rückflußkühler. Er kristallisiert beim Erkalten der Lösung aus und wird mit Wasser ge-

¹⁾ B. 13,703.

²⁾ B. 13,494.

waschen. Sein schon bekannter Schmelzpunkt liegt bei 159° bis 160°.

5-Methoxyisophtalsäuredimethylester.

Der 5-Oxyisophtalsäuremethylester wird in Alkohol eingetragen, in dem die berechnete Menge metallischen Natriums gelöst ist. Dann wird etwas mehr als die berechnete Menge Dimethylsulfat zugefügt und zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der abgekühlten Reaktionslösung kristallisiert ein Produkt, das zur Reinigung von etwa unverändertem Ausgangsmaterial mit Kalilauge aufgeschwemmt, filtriert und mit Wasser gewaschen, aus Alkohol in rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 110° kristallisiert.

5-Methoxyisophtalsäuremonomethylester.

Zu dem in Alkohol gelösten Diester wird die für ein Karboxyl berechnete Menge der Natriumhydroxydlösung gegeben, die durch Auflösen von Natrium in Alkohol und Zufügen der entsprechenden Menge Wasser gewonnen wird. Nach dreistündigem Sieden am Rückflußkühler wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Von der geringen Menge unangegriffenen und infolgedessen ungelösten Diesters wird abfiltriert und mit Salzsäure der Monoester ausgefällt. Er zeigt aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 184,5°—185°.

0,1050 g brauchen 5 ccm 1/10 n. KOH entsprechend einem freien Karboxyl.

5-Methoxyisophtalsäuremonomethylesteramid aus dem Monoester.

Der Monoester wird in die ca. fünffache Menge Thionylchlorid eingetragen und am Rückflusskühler bis zur in etwa 15 Minuten eintretenden Lösung im Wasserbade erwärmt. Das überschüssige Thionylchlorid wird dann, zuletzt im Vakuum, abdestilliert. Es bleibt eine hellgelbe,

klare Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu rosettenförmig angeordneten Nadeln erstarrt. Das so vorliegende 5-Methoxyisophtalsäuremonomethylesterchlorid wird in Aceton gelöst und in eisgekühltes wässriges Ammoniak eingetragen. Es findet sofort in körniger Form die Ausscheidung des Amidesters statt, der abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wird. Er kristallisiert in von sechseckigen Flächen begrenzten, hellblinkenden Körnchen, die den Schmelzpunkt 190° zeigen.

Analyse:

0,1758 g Substanz geben bei $18,1^{\circ}$ und 753,5 mm Hg
9,9 ccm N entsprechend

6,45% N

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N$

6,69% N.

2-Methoxyisophtalsäuremonoamid aus dem Amidester.

Amidester wird in Methylalkohol gelöst, mit der einem Karboxyl entsprechenden Menge methylalkoholischer, wasserfreier Natriumhydroxydlösung zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, vom geringen Ungelösten filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Es fällt ein Körper, der aus heißem Methylalkohol nicht in Kristallen, aus viel heißem Wasser dagegen in zu kugeligen Aggregaten angeordneten oder büschelig vereinigten mikroskopischen Nadeln kristallisiert, die bei 110° — 115° getrocknet, klar bei 219° schmelzen.

Analyse:

1) 0,0975 g brauchen bis zur alkalischen Reaktion 5,0 ccm $1/10$ n. KOH entsprechend einem freien Karboxyl.

2) 0,1478 g Substanz geben bei $18,3^{\circ}$ und 741,5 mm Hg 9,0 ccm N entsprechend

6,84% N

Berechnet für $C_9H_9O_4N$

6,67% N.

5-Methoxyisophtalsäuremonoamid aus dem Monomethylester.

Ebenso wie bei der 2-Aminosäure widersteht der Monomethylester der 5-Methoxysäure der Einwirkung von Ammoniak in wässriger und alkoholischer Lösung ebenso wie flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur. Es wurde deshalb in derselben Weise wie beim 2-Aminoisophtalsäuremonomethylester vorgegangen:

5-Methoxyisophtalsäuremonomethylester, mit flüssigem Ammoniak in eine Eisenbombe eingeschlossen, wurde in der Wasserbadkanone vier Tage lang erhitzt. Der nach dem Oeffnen und Verdunsten des Ammoniaks bleibende Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert. Es erfolgt allmähliche Ausscheidung eines Körpers, der aus Wasser umkristallisiert, die charakteristischen kugeligen Kristallaggregate des 5-Methoxyisophtalsäuremonoamids zeigt und den Schmelzpunkt 219° hat.

Auch ein Gemisch mit dem auf dem anderen Wege erhaltenen Amid zeigt den beiden gemeinsamen Schmelzpunkt.

Ein Methylester dieses Monoamids konnte wegen Materialmangel nicht dargestellt werden.



IV. Von der 2-Methoxyisophtalsäure ausgehende Versuchsreihe.

Es wurde zunächst in Verfolgung des von Nagelschmidt eingeschlagenen Weges als naheliegendstes Material für die 2-Methoxyisophtalsäure die 2-Oxyisophtalsäuregewinnung angestrebt. Die Bearbeitung der für diese Säure bekannten Verfahren ergab folgendes:

Die Hähle'sche¹⁾ Darstellung des Monomethylesters der Oxyisophtalsäure, die vom Salizylsäuremethylester ausgeht, erfordert eine nicht sehr handliche besondere Apparatur und liefert nicht ohne weiteres ein reines Produkt.

Sehr verunreinigtes und schwer zu isolierendes Produkt liefert auch die oxydierende Schmelze von o-Kresotinsäure in Kaliumhydroxyd unter Zugabe von Bleisuperoxyd nach Graebe und Kraft²⁾, deren Gelingen überhaupt mehr oder weniger von der Beschaffenheit des Bleisuperoxyds abzuhängen scheint. Jedenfalls lieferten Schmelzen unter Anwendung des schwarzen Kahlbaumschen Superoxyds gar keine Oxyisophtalsäure, während andere mit einem mehr oder weniger gefärbten Superoxyd wenigstens zum Teil das gesuchte Oxydationsprodukt boten.

Aus diesen Gründen wurde die Darstellung der 2-Oxyisophtalsäure ganz übergangen und nunmehr direkt die Gewinnung der 2-Methoxyisophtalsäure angestrebt.

Das Arbeiten nach Schall³⁾, der 2-Methoxyisophtalsäure aus o-Kresotinsäure mit o-Kresotinsäuremethylestermethyläther als Zwischenprodukt erhielt, ist in der Ausbeute nicht sehr befriedigend infolge schlechter Methylierung am Phenolhydroxyl der o-Kresotinsäure⁴⁾. Das Verfahren liefert jedoch mit Sicherheit Methoxyisophtalsäure in durchaus reinem Zustande.

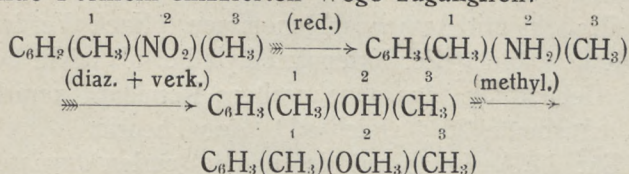
¹⁾ J pr. Ch. (2) 44.6.

²⁾ B. 39,799.

³⁾ B. 12. 828.

⁴⁾ Siehe auch Hübner M 15,728.

Ein neuer Weg mit wenigstens 50% Ausbeute fand sich in der Oxydation des vic. m-Xylenolmethyläthers mit Kaliumpermanganat. Dieser Aether ist auf dem durch folgende Formeln skizzierten Wege zugänglich:



2 - Methoxyisophtalsäure aus vic. m-Xylenolmethyläther.

Ausgegangen wurde also vom 2-Nitrometaxylole. Nach Bamberger¹⁾ werden 45 g Nitrometaxylole in eine kochende Mischung von 54 g Eisenpulver, 240 g Wasser und 5 ccm verd. Essigsäure eingetropft und dann noch ca. drei Stunden im Sieden erhalten. Aus der alkalisierten Lösung werden durch Wasserdampfdestillation 36 g vic. m-Xylidin erhalten. Die Ausbeute ist also fast quantitativ.

Zur Ueberführung des Amins in das Phenol wird das Xylidin in 250 ccm verd. Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung Natriumnitritlösung zugegeben, bis ständige Färbung von Jodkaliumstärkepapier eintritt.

Die Ausbeute an Xylenol ist jetzt am besten, wenn man nicht die Diazolösung direkt erwärmt, sondern sie nach dem Vorgange von Bamberger in ein kochendes Gemisch von 250 ccm Wasser und 50 ccm Schwefelsäure durch den Rückflußkühler eintropfen läßt. Beim Uebertreiben mit Wasserdampf aus diesem Gemisch scheidet sich das Xylenol theils im Kühler, theils in der Vorlage als Kristallmasse ab, die durch einen öligen Anteil leicht goldgelb gefärbt ist. Mit wenig Petroläther gewaschen bleibt das Xylenol in einer Ausbeute von 20 g; das sind ca. 56% der Theorie.

Diese 20 g werden nach Auwers und Markovitz²⁾ in 200 ccm 1/1 n. Kalilauge gelöst und mit 45 g Dimethyl-

1) B. 36,2036.

2) B. 41,2339.

sulfat über Nacht geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wird zur Vollendung der Reaktion und Zerstörung überschüssigen Dimethylsulfats eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen mit Kalilauge im Ueberschuß versetzt und das ölige Produkt mit Aether aufgenommen. Nach Verdunsten des Aethers bleibt der Xylenolmethyläther als leicht bewegliches Oel zurück, das ohne weitere Reinigung verarbeitet wird. Ausbeute 20 g gleich 91% der Theorie.

Für die Ausbeute aus der nun folgenden Oxydation ist eine möglichst geringe Konzentration der Permanganatlösung von Bedeutung. Da andererseits die nicht geringe Wasserlöslichkeit der Methoxyisophtalsäure ein Einengen der Lösung nach erfolgter Reaktion notwendig macht, ergab sich zur Vermeidung allzu großer Flüssigkeitsmengen das folgende Verfahren als das zweckmäßigste:

Der Xylenolmethyläther wird in einem großen Gefäße auf einem zunächst nicht erwärmten Wasserbad in der zehnbis fünfzehnfachen Gewichtsmenge Wasser suspendiert und durch energisches Rühren emulgiert. Dann wird eine fünfprozentige Permanganatlösung langsam eingetropft. Die erste Zeit lang findet sofort Entfärbung statt. Beginnt die Entfärbung sich zu verzögern, so wird angeheizt und jetzt der nunmehr bei aufgesetztem Rückflußkühler stattfindende Einlauf der Permanganatlösung so geregelt, daß möglichst sofort Entfärbung eintritt oder jedenfalls die Permanganatkonzentration auf ein Minimum beschränkt bleibt. Man kann das erreichen, indem man ein der schon vorhandenen Flüssigkeitsmenge entsprechend geringes Quantum Chamäleonlösung einläßt und jedesmal die Entfärbung abwartet. Diese läßt sich sehr leicht kontrollieren durch Aushebern eines Lösungsanteils und Auftropfenlassen eines Tropfens auf Filtrierpapier. Der auslaufende Rand des Tropfens ist dann je nach dem Zustande der Lösung gefärbt oder farblos.

Tritt nach zweistundenlangem Erwärmen auf die letzte Zugabe von Permanganat keine Entfärbung mehr ein, so ist die Oxydation beendet. Die Lösung wird jetzt mit Methyl-

alkohol entfärbt, filtriert und zunächst auf offenem Feuer, dann auf dem Wasserbade konzentriert. Durch Zugabe von Salzsäure wird die Methoxyisophtalsäure ausgefällt und aus heißem Wasser umkristallisiert; die Ausbeute beträgt dann etwa 50% der theoretischen. Der Schmelzpunkt ist der bekannte bei 217°—218°.

2-Methoxyisophtalsäuredimethylester.

2-Methoxyisophtalsäure wird in der ca. fünffachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst und nach Zugabe von zehn Volumprozent konz. Schwefelsäure ungefähr fünf Stunden lang am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Dann wird der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand in die etwa fünffache Menge Wasser gegeben. Nach der Neutralisation mit festem Natriumkarbonat wird mit Aether ausgeschüttelt und die Aetherlösung über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestillieren des Aethers bleibt der Diester als flüssiger, farbloser Rückstand, der im Vakuum von 13 mm destilliert, bei 169°—170° übergeht.

2-Methoxyisophtalsäuremonomethylester.

2-Methoxyisophtalsäuremethylester wird in der fünffachen Menge Alkohol gelöst und die für ein Karboxyl berechnete Menge der alkoholischen Natriumhydroxyldlösung eingetropt. Nach dreistündigem Sieden am Rückflusskühler wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Zur Entfernung von unangegriffenem Diester wird mit Aether ausgeschüttelt. Von der zur Ausfällung des Gesamtproduktes berechneten Menge Salzsäure wird jetzt nacheinander je ein Fünftel zugegeben und so das Produkt fraktioniert aus seinem Kaliumsalze freigemacht. Nach jeder Zugabe wird wegen der leichten Wasserlöslichkeit des Monoesters mit Aether ausgeschüttelt. Die ersten drei Fraktionen, die fast ganz reinen Monoester darstellen, werden aus wenig heissem Wasser umkristallisiert und liefern

den Monoester aus der beim Abkühlen anfangs milchigen Lösung in Büscheln von langen Kristallnadeln, die bei 102° schmelzen.

Die Reinheit oder Unreinheit des Produktes erkennt man beim Lösen in Wasser sehr schön daran, dass unreines Produkt zunächst unter Wasser schmilzt, ehe es sich löst, während reiner Monoester ohne diesen Zwischenzustand in Lösung geht.

0,105 g des Körpers brauchen 5 ccm 1/10 n. KOH entsprechend einem freien Karboxyl.

2-Methoxyisophtalsäuremonomethylesteramid aus dem Monoester.

Monoester wird mit der etwa fünffachen Menge Thionylchlorid übergossen und noch ca. 20 Minuten auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, zuletzt im Vakuum, und der Rückstand in wenig Aceton gelöst. Diese Lösung wird in eisgekühltes Ammoniak gegeben und, da keine Ausfällung stattfindet, mit Aether mehrfach ausgeschüttelt. Der Rückstand aus der Aetherverdunstung wird aus wenig Wasser umkristallisiert und stellt viereckige Stäbchen mit abgeschrägten Enden dar, die zum Teil von einem Zentralpunkt ausstrahlen und den Schmelzpunkt 81° zeigen.

Analyse:

0,1010 g Substanz geben bei 16,2° und 763,5 mm Hg
5,8 ccm entsprechend

6,71% N

Berechnet für C₁₁H₁₁O₄N

6,70% N.

2-Methoxyisophtalsäuremonoamid aus dem Amidester.

Esteramid wird in wenig Alkohol gelöst und die einem Karboxyl entsprechenden Menge alkoholischer Natriumhydroxydlösung zugegeben. Nach dreistündigem Sieden am Rückflußkühler wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand

mit wenig Wasser aufgenommen und durch einige Tropfen Salzsäure die Amidsäure ausgefällt, die nicht in dem Grad in Wasser löslich ist, wie die anderen 2-Methoxyisophtal-säurederivate.

Aus Wasser umkristallisiert ergeben sich lange, weiße Nadelchen vom Schmelzpunkt 198°.

Analyse:

0,1787 g Substanz geben bei 17,9' und 769,5 mm Hg
10,9 ccm N entsprechend

7,14% N

Berechnet für $C_9H_9O_4N$

7,18% N.

2-Methoxyisophtalsäuremonoamid direkt aus dem Monoester.

In flüßigem Ammoniak in der Bombe bei 100° geht die Umsetzung innerhalb 12 Stunden von statten. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks wird mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure die Amidsäure ausgefällt. Sie kristallisiert aus heißem Wasser in dünnen, in der Mitte aufgebauchten Nadelchen, die bei 110° getrocknet, bei 198° schmelzen.

0,0975 g brauchen 5 ccm 1/10 n. KOH entsprechend einem freien Karboxyl.

Der Mischschmelzpunkt mit dem auf dem anderen Wege gewonnenen Monoamid ist auch 198°, was auf die Identität der beiden Körper schließen läßt.

2-Methoxyisophtalsäureamidester aus dem Monoamid.

Monoamid wird in der berechneten Menge alkoholischer Kaliummethylatlösung gelöst und Dimethylsulfat in Ueber-schuß zugegeben. Nachdem das Ganze zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt worden ist, wird der Alkohol abge-dunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, zur Zer-störung des Dimethylsulfats erwärmt, nach dem Erkalten mit Sodalösung neutralisiert, ausgeäthert, die Aetherlösung abgedunstet und der Rückstand aus heißem Wasser um-

kristallisiert. Es zeigen sich die schon bekannten Kristalle des Amidesters mit dem Schmelzpunkt 81°.

Auch der Mischschmelzpunkt mit dem auf dem anderen Wege gefundenen Amidester ist 81° und beweist damit die Identität der beiden Körper.

Aufklärung über die als β -Laktonverbindung angesprochene Verbindung $C_{11}H_{12}O_5$.

In der Doktor-Arbeit von Nagelschmidt, die in den Berichten von Herrn Prof. Wohl veröffentlicht worden ist, ist angegeben,¹⁾ daß sich das Produkt aus der Methylierung von Oxyisophtalsäuredimethylester mit Dimethylsulfat anormal verhält. Es wird daraus auf die Möglichkeit einer ungewöhnlichen β -Laktonverbindung geschlossen. Nun legte es der mit dem Siedepunkt der fraglichen Verbindung übereinstimmende Siedepunkt des aus 2-Methoxyisophtalsäure gewonnenen Methoxyisophtalsäuredimethylesters nahe, auch das Nagelschmidt'sche Produkt doch als den 2-Methoxyisophtalsäuredimethylester anzusprechen. Das Nichtauftreten der Erscheinungen bei unserem Ester, die dort zu der besonderen Annahme Anlaß gegeben hatten, machte es jedoch notwendig, auch noch einmal das Methylierungsprodukt des 2-Oxyisophtalsäuredimethylesters zu untersuchen.

2-Oxyisophtalsäure wurde nach Schall²⁾ durch Kalischmelze von 2-Methoxyisophtalsäure gewonnen und daraus nach Nagelschmidt³⁾ der Diester hergestellt, der mit den Angaben Nagelschmidts Uebereinstimmung zeigte.

Hiervon wurden 1,05 g in Alkohol gelöst, der 0,2 g Natrium enthielt. Das Natriumsalz fiel zum größten Teil sofort aus und wurde abfiltriert und getrocknet. Mit 3 g Jodmethyl wurde es dann in einem kleinen Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 140°—160° erhitzt. Nach Verdunsten des Jodmethyls wurde mit Wasser aufgenommen. Das aufschwimmende ölige Produkt wurde ausgeäthert und die Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Aethers blieb ein helles Oel, das keine Phenolreaktion zeigte. Bei der Destillation im Vakuum gingen die wenigen Tropfen über, während das Thermometer bis auf 165° stieg.

¹⁾ B. 43,3488.

²⁾ B. 12,832.

³⁾ B. 43,3487.

Die Analyse entspricht dem 2-Methoxyisophtalsäure-dimethylester:

0,1619 g Substanz geben 0,3482 g CO_2 und 0,0782 g H_2O
entsprechend

	58,66% C und 5,40% H
Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$	58,93% C und 5,40% H.

Ein Tropfen des Oeles mit Kalilauge bis zum Verschwinden erhitzt, läßt beim Ansäuern 2-Methoxyisophtalsäure ausfallen, die durch Kristallform, Schmelzpunkt und Fehlen der Phenolreaktion identifiziert ist.

Zeigte dieser Versuch mit Sicherheit, daß eine einfache Methylierung mit Jodmethyl in der Phenolhydroxylgruppe erreichbar ist, so konnte die Verwendung von Dimethylsulfat als Methylierungsmittel bei Nagelschmidt besondere Reaktionen bedingen.

Es wurde daher 2-Oxyisophtalsäuredimethylester genau nach Nagelschmidts Vorschrift¹⁾ mit Dimethylsulfat behandelt. Das bei der Destillation gewonnene Produkt zeigt allerdings Phenolreaktion, jedoch, wie sich aus den folgenden Untersuchungen ergibt, nur deswegen, weil sich in ihm am Hydroxyl nicht methylierter 2-Oxyisophtalsäuremethylester als Verunreinigung befindet.

Gießt man nämlich zum Destillationsprodukt Kalilauge, so erfolgt eine Ausfällung, die zunächst sehr voluminös aussieht, und die ganze ölige Flüssigkeit scheint verschwunden. Auch auf Wasserzusatz löst sich dieser Niederschlag nicht. Schüttelt man aber jetzt das Ganze mit Aether aus, so wird der feste Bestandteil zusehens geringer, um bei ruhigem Stehen des Ganzen auf ein Minimum zusammenzusinken. Die abgehobene Aetherlösung liefert beim Verdunsten eine Flüssigkeit zurück, die nunmehr keine Phenolreaktion gibt. Erhitzt man sie mit Kalilauge bis zum Verschwinden der Tröpfchen und versetzt dann mit Salzsäure bis zur Reaktion auf Mineralsäure mit Kongo, so kristallisiert beim Abkühlen

¹⁾ l. c.

und längerem Stehen durch Kristallform, Fehlen der Phenolreaktion und Schmelzpunkt (216°—218°) gekennzeichnete 2-Methoxyisophtalsäure aus.

Die Flüssigkeit ist also doch der 2-Methoxyisophtalsäuredimethylester gewesen, während die feste Ausscheidung beim Zusatz der Kalilauge das in Wasser schwer lösliche Kalisalz des 2-Oxysäurediesters war, der als Verunreinigung in der Flüssigkeit gelöst, die Phenolreaktion verursacht hatte.

Auch die zweite Erscheinung, die Wohl zur Annahme abnormer Verhältnisse brachte, erklärte sich nach dem nunmehr Bekannten mit Leichtigkeit:

„Bei einer mit sehr geringen Substanzmengen ausgeführten Teilverseifung wurde ein fester Körper isoliert, der in Kristallform und Schmelzpunkt mit den früher beschriebenen Oxyisophtalsäuredimethylester Uebereinstimmung zeigte und beim Zutropfen von Ferrichlorid wieder tiefrote Farbenreaktion liefert“.

Hat Nagelschmidt, was wohl nicht zu bezweifeln ist, den immer von ihm bei Teilverseifungen beschrittenen Weg eingeschlagen, die alkoholische Lösung in viel Wasser zu gießen, um durch Ausäthern unveränderten Diester entfernen zu können, dann konnte beim Ansäuern infolge der leichten Wasserlöslichkeit des 2-Methoxyisophtalsäuremonomethylesters (siehe Seite 25) nur der immer mitgeschleppte wasserunlösliche Oxyisophtalsäuredimethylester ausfallen und isoliert werden.

Durch die vorstehende Aufklärung sind die Gründe für ein irgendwie abnormes Verhalten in Fortfall gebracht und gezeigt, daß bei der Einwirkung von Methylierungsmitteln auf die von zwei Karboxylen eingeschlossene Hydroxylgruppe gar keine sterische Hinderung eintritt.



Die vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen
Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig auf
Veranlassung von Herrn Prof. Dr. A. Wohl unternommen.

Ich möchte mir gestatten, auch an dieser Stelle Herrn
Prof. Wohl für das allezeit bewiesene Wohlwollen und die
freundliche Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Richard Walter Schroth, bin in Meissen am 12. August 1886 geboren, besuchte nach verschiedenen Vorschulen von Ostern 1900 ab die Kgl. Fürsten- und Landeschule St. Afra zu Meissen und verließ sie Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife. Ich widmete mich zunächst an der Technischen Hochschule zu Dresden dem Studium der Chemie und bestand Ostern 1908 die Diplom-Vorprüfung. Darauf setzte ich mein Studium an der Technischen Hochschule zu Danzig fort und arbeitete speziell im organischen Laboratorium. Im Oktober 1910 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

U

38698

Politechniki Gdańskiej