JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

393. Band.

Die Fluoreszenz in der Terephthalsäurereihe;

von *Hugo Kauffmann* und *Leopold Weissel*.

[Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Stuttgart.]

(Eingelaufen am 14. Juni 1912.)

Um über die auxochromen Funktionen des Stickstoffs bei der Fluoreszenz weitere Erfahrungen zu sammeln, haben wir eine Anzahl von Benzolderivaten studiert, die neben der Aminogruppe noch Carboxyle enthalten. Da die Untersuchung vorerst ohne Berücksichtigung des Ultravioletts beabsichtigt war, so erschien es uns zweckmäßig, solche Amine zu wählen, die sich durch ziemlich intensive Farbe auszeichnen, deren Fluoreszenzband auf Grund der Stokesschen Regel also im sichtbaren Gebiet des Spektrums zu suchen ist. Auch schien es uns nicht ratsam, freie Carbonsäuren zu verwenden, da zwischen Aminogruppe und Carboxyl eine innere betainartige Salzbildung, also ein störender Faktor zu gewärtigen ist. Erwägungen dieser Art veranlaßten uns, nur auf Ester und besonders auf die Aminoderivate der Terephthalsäureester einzugehen. Namentlich die Derivate der 2,5-Diaminoterephthalsäure besitzen hervorragendes Interesse; der Diäthylester wurde schon von Baeyer¹⁾ aus Succinylobernsteinsäureester und von Häussermann und Martz²⁾ aus Dinitroterephthalsäure

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 430 (1886).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2984 (1893).

dargestellt und als rote Substanz beschrieben, die den üblichen Lösungsmitteln intensive Fluoreszenz verleiht. Unsere Untersuchungen wurden in den Jahren 1908—1910 vorgenommen und erstreckten sich unter anderem auch auf den Aminoterephthalsäuremethylester, über welchen nun vor kurzem auch R. Wegscheider mit mehreren Mitarbeitern Abhandlungen veröffentlichte.¹⁾ Diese Abhandlungen beschäftigen sich vorzugsweise mit Veresterungsfragen, während unsere Untersuchungen mehr auf die Fluoreszenz Nachdruck legen. Verschiedene der von diesen Autoren beschriebenen Substanzen waren auch schon von uns dargestellt worden; unsere diesbezüglichen Befunde und ihre Angaben decken sich in der Hauptsache.

Wir haben den 2,5-Diaminoterephthalsäuremethylester gewonnen, indem wir den Terephthalsäuremethylester über sein Nitroderivat²⁾ in die Aminoverbindung verwandelten, die letztere nach dem Acetylieren nitrierten und das nitrierte Produkt reduzierten. Alle diese Operationen lassen sich, ohne daß Verseifung eintritt, leicht und mit guter Ausbeute durchführen, so daß nun der 2,5-Diaminoester eine verhältnismäßig leicht zugängliche Substanz ist. Bei der Nitrierung des Acetaminoterephthalsäureesters entsteht noch ein zweites Produkt, das in den Mutterlaugen bleibt, und bei dem die Nitrogruppe vermutlich in 3-Stellung eingetreten ist. Da im Rahmen unserer Untersuchung gleichfalls dem 2,3-Diaminoterephthalsäureester große Bedeutung zukommt, so haben wir uns bemüht, dieses zweite Produkt in reinem Zustande zu fassen. Es gelang aber nicht, dasselbe völlig von seinem 5-Isomeren zu befreien, wie daran erkannt wurde, daß bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig die grüne Fluoreszenz des 2,5-Monoacetdiaminoesters auftrat, die zwar mit zunehmender Reinigung

¹⁾ R. Wegscheider, F. Faltis, S. Black und O. Huppert, Monatsh. 33, 185, 207, 223 (1912).

²⁾ Vgl. Wegscheider und Huppert, Monatsh. 33, 224 (1912).

abnahm, aber nicht ganz verschwand. Wir haben noch andere Wege eingeschlagen, um zum 2,3-Diaminoester zu gelangen, z. B. Nitrieren von p-Xylol und Oxydieren der Nitroprodukte; wir vermochten aber nicht, das 2,3-Dinitroxylol¹⁾ in zuverlässig reinem Zustande und in ausreichenden Mengen zu gewinnen. Auch den Weg über das o-Nitro-p-xylidin gaben wir wieder auf, als wir erkannten, daß bei der Reinigung dieser Substanz mit Wasserdampf entgegen den Angaben von Nölting und Thesmar²⁾ auch etwas p-Nitro-p-xylidin mit übergeht. Dagegen gelang es ohne Schwierigkeiten, den 2,6-Diaminoester rein zu erhalten. Wir gewannen ihn durch Nitrieren von p-Toluylsäure, Reduzieren des Dinitroderivates, Oxydieren des acetylierten Reduktionsproduktes und Verestern der entstehenden Säure. In allen Fällen wurde in Anbetracht der großen Empfindlichkeit der Fluoreszenzbeobachtungen auf die Reinheit des Materials ganz besonders geachtet.

I. Betrachtungen über die Fluoreszenz der Terephthalsäure-derivate.

Einfluß des Auxochroms. Der Monoaminoterephthalsäuremethylester und desgleichen der 2,5- und der 2,6-Diaminoester fluorescieren in festem Zustande und in Lösung sehr intensiv. Da der Terephthalsäureester selbst nicht fluoresciert, auch nicht im Ultraviolett, wie durch photographische Aufnahmen von Lösungen³⁾ festgestellt wurde, so ist die spezifische fluoreszenzhervorrufende Wirkung der Aminogruppe klar ersichtlich. Die Fluoreszenz rückt offenbar aus der gleichen Ursache wie die Farbe ins sichtbare Gebiet herein, also deswegen, weil die Aminogruppe ein kräftiges Auxochrom ist. Sind an Stelle der Aminogruppe schwächere Auxo-

¹⁾ Lellmann, diese Annalen 228, 250 (1880). Nölting und Geissmann, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 144 (1886).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 640 (1902).

³⁾ In Alkohol.

chrome zugegen, beispielsweise Hydroxyl oder Methoxyl, so liegt die Fluorescenz wesentlich näher beim Violett und Ultraviolett. Während der 2,5-Diaminoester in Alkohol orangefarben fluoresciert, ist die Fluorescenz einer alkoholischen Lösung des 2,5-Dioxyesters blau und die des 2,5-Dimethoxyesters violett. Werden die auxochromen Eigenschaften des Hydroxyls durch Salzbildung mit Alkalien gestärkt, dann schiebt sich die Fluorescenz wieder weiter ins sichtbare Gebiet herein, und daher kommt es, daß eine alkalisch-alkoholische Lösung des 2,5-Dioxyesters wieder orangefarben fluoresciert.

Die Schwächung, welche Acylierungen auf die auxochromen Funktionen ausüben, äußert sich bei den Amino-derivaten der Terephthalsäureester völlig normal in einer Verschiebung der Fluorescenzbande nach kürzeren Wellen. Dies zeigt sich schon beim Monoaminoester ganz deutlich. Er fluoresciert im festen Zustande hellgelb¹⁾, in Lösung violettblau bis blau, sein Acetylderivat dagegen schwach blau* in festem Zustande und durchweg violett in Lösungen. Sehr charakteristisch tritt diese Regelmäßigkeit beim p-Diaminoester hervor, insbesondere deswegen, weil man hier stufenweise zwei Acetylreste einführen kann. Einen das Wesentliche herausgreifenden Überblick über die hier obwaltenden Fluorescenzverhältnisse bietet nachstehende Tabelle, welche als Typus eines

	Krystalle ¹⁾	Tetrachlor- kohlenstoff	Äther	Alkohol
p-Diamino- ester	intensiv orangerot	gelbgrün	gelb	orange gelb
Monoacetyl- derivat	schwach orange gelb	grünlichblau	blaugrün	grün
Diacetyl- derivat	schwach gelb	violettblau	violettblau	violettblau

¹⁾ Die Fluorescenzangaben bei festen Körpern beziehen sich auf Beobachtungen hinter der Blauscheibe. Infolge Kontrastwirkung scheint hier die Fluorescenz tieferfarbig.

dissoziierenden Lösungsmittels absoluten Alkohol, als Typus eines entgegengesetzten Solvens den Tetrachlorkohlenstoff und als den eines von mittlerem Charakter den Äther enthält.

Die Unterschiede in den Fluoreszenzfarben sind so markant, daß sie auch ohne genauere optische Messung scharf hervortreten, und man bemerkt sofort klar und deutlich, daß die Einfügung jedes einzelnen Acetylrestes die Fluoreszenz weiter dem Violett zuschiebt. Die schwächende Wirkung des Acetyls tritt gleichfalls in der meta-Reihe klar zutage, ist aber etwas weniger ausgeprägt wie in der para-Reihe, was wohl damit zusammenhängt, daß in der meta-Reihe die Auxochrome die Fluoreszenz überhaupt nicht in so hohem Grade beeinflussen:

	Krystalle	Tetrachlorkohlenstoff	Äther	Alkohol
m-Diaminoester	intensiv gelb	violettstichig blau	rein blau	grün
Diacetyl-derivat	schwach blau	blauviolett	violettblau	violettblau

Denselben Effekt wie die Acetylierung hat die Benzoylierung, und die Nuancenunterschiede der Fluoreszenz zwischen beiden Arten von Acylderivaten sind nur gering.

Zwecks weiterer Beurteilung der auxochromen Funktion des Hydroxyls haben wir noch den 2,5-Aminoxyterephthalsäureester hergestellt und mit dem 2,5-Diamino- und 2,5-Dioxyester verglichen:

	Krystalle	Tetrachlorkohlenstoff	Äther	Alkohol
2,5-Diaminoester	intensiv orange	gelbgrün	gelb	orange gelb
2,5-Aminoxyester	citronengelb	blaugrün	grün	gelblichgrün
2,5-Dioxyester	gelbgrün	blau	blau	blau

Man sieht, daß, wenn man stufenweise die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt, die Fluorescenz jedesmal ein Stück weiter nach kleineren Wellen verschoben wird, daß also in normaler Weise jedesmal das Hydroxyl sich als das schwächere Auxochrom erweist.

Eine der wichtigsten Regeln der Auxochromtheorie ist der Verteilungssatz der Auxochrome, und die verschiedenen Diaminoterephthalsäureester sollten namentlich auch deswegen hergestellt werden, um diesen Satz, der bei dem Methoxyl als Auxochrom in sehr großem Umfange Geltung hat, ebenfalls an der Aminogruppe zu prüfen. Dieser Satz spricht aus, daß bei fluorescierenden Verbindungen, welche Auxochrome und Chromophore am gleichen Benzolring enthalten, die zueinander para-ständigen Auxochrome die Fluorescenzfarbe stärker vertiefen, also dem roten Ende des Spektrums mehr zuschieben als die zueinander meta- oder orthoständigen. Weil wir den 2,3-Diaminoester nicht in Händen hatten, konnte sich der Vergleich nur auf zueinander para- und metaständige Aminogruppen erstrecken; es zeigte sich aber, daß in der Tat hier der Verteilungssatz in aller Schärfe und nicht nur für die Fluorescenz, sondern auch für die Körperfarbe gilt. Der 2,5-Diaminoester, d. h. die para-Verbindung, ist orangerot, der 2,6-Diaminoester, d. h. die meta-Verbindung, nur gelb. Die großen Unterschiede in der Fluorescenz ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung:

	Krystalle	Tetrachlor- kohlenstoff	Äther	Alkohol
p-Diamino- ester	intensiv orangerot	gelbgrün	leuchtend gelb	orange-gelb
m-Diamino- ester	intensiv gelb	violettstichig blau	rein blau	grün

Im Anschluß hieran wurden weiterhin die Diacetyl-derivate dieser Ester miteinander verglichen. Es zeigte sich, daß dasjenige der para-Reihe in Lösungen sehr

stark, das der meta-Reihe nur sehr schwach fluoresciert. Der Unterschiede der Fluorescenzfarben zwischen den beiden Stoffen sind nur gering; dennoch treten sie deutlich hervor, denn die para-Verbindung fluoresciert in den Lösungen mehr blau, während die meta-Verbindung mehr dem Violett zuneigt. Die Dibenzoylderivate verhalten sich ganz analog; der Geltungsbereich des Verteilungssatzes dehnt sich somit auch auf diese Acylderivate aus. Da indessen bei diesen Derivaten die Fluorescenzunterschiede viel geringer sind als bei den freien Aminen, so ist zu schließen, daß *der Verteilungssatz um so. hervorstechender befolgt wird, je kräftiger die vorhandenen Auxochrome sind.*

Einfluß des Lösungsmittels. Mehrere der von uns hergestellten Derivate des Terephthalsäureesters zeigen den Fluorescenzwechsel in typischer Weise, d. h. die Fluorescenzfarbe hängt von dem Charakter des Lösungsmittels ab. Der Wechsel ist sehr groß bei dem p-Diaminoester, und keine der anderen Substanzen gibt die Erscheinung in gleich starkem Maße. Die Ursache des Fluorescenzwechsels ist zweifellos wieder in den kräftig entwickelten auxochromen Eigenschaften der Aminogruppe zu suchen, denn wenn diese Eigenschaften geschwächt werden, so ist das Gebiet, über welches sich der Wechsel der Fluorescenzfarbe erstreckt, auf enge Grenzen beschränkt. Der p-Diaminoester wechselt von gelblichgrün bis orangegelb, sein Diacetylderivat nur noch von bläulichviolett bis blau; das Dibenzoylderivat fluoresciert in Lösungen blauviolett, und der Wechsel ist so gering, daß man ihn nicht mehr sicher erkennen kann. In der meta-Reihe zeigt sich dasselbe, wenn auch weniger ausgeprägt. Der m-Diaminoester wechselt von violettblau bis grün; sowohl das Diacetyl- als auch das Dibenzoylderivat ergeben violettblau fluorescierende Lösungen ohne erkennbaren Wechsel. Auch der Monoaminoester trägt die gleiche Regelmäßigkeit zur Schau. Sein Wechsel zieht sich von violett bis blau, während sein

Acetylderivat in allen Lösungen violett fluoresciert. Alle diese Befunde scheinen auf das gleiche Gesetz hinzuweisen: *Der Wechsel der Fluorescenz, der durch das Lösungsmittel hervorgerufen wird, ist um so größer, je kräftiger das Auxochrom ist, das die Fluorescenz bewirkt.*

Als wichtige Schlußfolgerung ergibt sich hieraus, daß die Lösungsmittel in erster Linie auf die Auxochrome einwirken. Lösungsmittel, denen im allgemeinen starkes Dissoziationsvermögen zugeschrieben wird, vertiefen die Fluorescenzfarbe am meisten. Übersicht hierüber geben folgende Beobachtungen, welche hinter der Blauscheibe im Quecksilberlicht gemacht wurden. Die Lösungen wurden dabei nach der Reihenfolge geordnet, in welcher sie die Fluorescenzfarbe vertiefen.¹⁾

p-Diaminoester		m-Diaminoester	
Lösungsmittel:	Fluorescenz:	Lösungsmittel:	Fluorescenz:
Hexan . . .	grün	Hexan . . .	blau
Benzol . . .	grünlichgelb	Äther } . . .	grünlichblau
Äther } .	grünstichig gelb	Benzol } . . .	grünlichblau
Chloroform } .	grünstichig gelb	Aceton	
Essigester } .	gelb	Essigester } . .	bläulichgrün
Aceton } .	gelb	Chloroform } . .	bläulichgrün
Pyridin . . .	orange gelb	Pyridin	
Alkohol		Isobutylalkohol } .	gelbgrün
Eisessig } .	orange	Alkohol } .	gelbgrün
Isobutylalkohol }	orange	Eisessig . . .	grünlichgelb

Eine besondere Stellung nimmt der *Schwefelkohlenstoff* ein, indem er auf die *Intensität* der Fluorescenz von ganz hervorragendem Einfluß ist. Selbst der sonst so überaus kräftig fluorescierende p-Diaminoester zeigt in diesem Lösungsmittel eine so schwache grüne Fluorescenz, daß sie kaum angebbar ist. Beim m-Diaminoester ist sie so gering, daß ihr Bestehen unentschieden gelassen werden muß; ebenso fluoresciert der Monoaminoester in Schwefelkohlenstoff nicht. Merkwürdigerweise

¹⁾ Über die photographische Aufnahme der Fluorescenzbanden wird später berichtet werden.

scheint die Intensität durch Acylierung gesteigert zu werden. Zwar fluoresciert das Acetylderivat des Monoaminoesters noch nicht, wohl aber das Diacetylderivat des p-Diaminoesters, und zwar schwach blau, und das entsprechende Dibenzoylderivat sogar intensiv blau. In der meta-Reihe hat die Acylierung einen geringeren Einfluß und nur das Dibenzoylderivat zeigt schwache violette Fluorescenz.

Auch schon von anderen Forschern ist festgestellt worden, daß der Schwefelkohlenstoff die Fluorescenz auslöschen kann. Man dachte dabei an eine Umsetzung zwischen Schwefelkohlenstoff und gelöster Aminoverbindung. Eine solche Deutung, so nahe sie liegt, wird hinfällig, da durch Verdünnen der Schwefelkohlenstofflösung mit Alkohol oder anderen Lösungsmitteln die Fluorescenz wieder zum Vorschein kommt. Diese Deutung ist auch darum unzulässig, weil Verbindungen, die das Methoxyl als Auxochrom, somit überhaupt keine Aminogruppen enthalten, in Schwefelkohlenstoff die gleiche Auslöschung der Fluorescenz erleiden können. Dieses unerklärliche Verhalten des Schwefelkohlenstoffs gehört zu den merkwürdigsten Erscheinungen auf dem Gebiete der Fluorescenzlehre.

In ganz eigenartiger Weise wirken die Lösungsmittel auf den *Dimethylaminoterephthalsäureester*, eine hinter der Blauscheibe intensiv gelb fluorescierende Substanz. Während der nichtmethylierte und der monomethylierte Aminoester kräftig fluorescierende Lösungen ergeben, löst sich der dimethylierte Ester in fast allen Lösungsmitteln ohne die geringste Spur einer Fluorescenz. Wir haben bis jetzt nur drei Lösungsmittel finden können in welchen die Substanz ihr Fluorescenzvermögen bewahrt; das sind: Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen. In diesen dreien herrscht violette bis blaue Fluorescenz. Es sind das solche Lösungsmittel, die man gemeinhin als assoziierende oder indifferente bezeichnet. Daraus folgt die wichtige Tatsache, daß man diesen

Ester zur Charakterisierung eines Lösungsmittels verwenden und benutzen kann: *Lösungsmittel, in denen der Dimethylaminoterephthalsäureester Fluoreszenz zeigt, gehören zu den indifferenten.* Angeregt durch dieses Ergebnis haben wir begonnen, das Verhalten des Esters gegen flüssige metallorganische Substanzen zu prüfen. In *Zinntetraäthyl* löst er sich schwach blaufluoreszierend, und daraus ist zu schließen, daß sich diese Zinnverbindung den indifferenten Solvenzien anreicht und nur über einen geringen Betrag frei disponibler Valenzreste (oder Nebenvalenzen) verfügt; ein Resultat, das mit der *Unfähigkeit* derselben, Ammoniakate zu bilden, in gutem Einklang steht.¹⁾

Zusammenfassung: Das wichtigste Ergebnis unserer Untersuchungen liegt im Nachweis, daß die Aminoderivate des Terephthalsäureesters auf und nieder und in geradezu typischer Weise den allgemeinen Auxochromregeln gehorchen. Dies trifft besonders ausgeprägt für den 2,5-Diaminoester zu, für welchen daher die schon von verschiedenen Seiten bevorzugte Annahme einer chinoiden Konstitution überflüssig wird und störend wirkt. Es ist wahrscheinlich, daß die gewonnenen Erfahrungen auf das sogenannte Imid des Succinylobernsteinsäureesters und auf diesen selbst zu übertragen sind. Die Gültigkeit der Auxochromregeln zwingt, alle diese Stoffe unter neuen Gesichtspunkten, nämlich unter Berücksichtigung der Teilbarkeit der Valenz zu betrachten.

II. 2,5-Diaminoterephthalsäuredimethylester.

Nitroterephthalsäureester.

95 g reiner, von Toluylsäureester freier Terephthalsäuremethylester wurden unter guter Kühlung allmählich in 230 g rauchender Schwefelsäure (spez. Gew. 1,9) gelöst und mit 380 g einer Mischung von gleichen Ge-

¹⁾ A. Werner und P. Pfeiffer, Zeitschr. anorgan. Chem. 17, 83 (1898). H. Kauffmann, Die Valenzlehre, S. 412 (1911).

wichtsteilen rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) nitriert, wobei Sorge getragen wurde, daß die Temperatur nicht über $+5^{\circ}$ stieg. Nach beendigter Nitrierung überließ man das Reaktionsgemisch, dessen Farbe sich dabei etwas aufhellte, noch etwa 10 Minuten sich selbst. Sodann goß man dasselbe auf $1\frac{1}{2}$ kg Eis, saugte ab und verrieb das ausgewaschene Produkt so lange mit Sodalösung, bis sie sich nicht mehr gelb färbte und nichts mehr aufnahm. Das Produkt wurde aus Alkohol krystallisiert und in einer Ausbeute von 108 g, entsprechend 92 Proz. der Theorie, erhalten. Den Schmelzpunkt fanden wir zu 76° , während Ahrens¹⁾ 70° und Wegscheider²⁾ $74-75^{\circ}$ angibt.

Oxydinitroterephthalsäureester, $C_6H(OH)(NO_2)_2(CO_2CH_3)_2$.

Die Behandlung des rohen Nitroterephthalsäureesters mit Sodalösung ist unumgänglich notwendig, denn bei der Nitrierung bildet sich, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, ein Nebenprodukt, das bei der weiteren Verarbeitung gleichfalls in fluorescierende Substanzen übergeht, und dessen Anwesenheit daher die optischen Befunde stören würde. Die Sodalösungen mehrerer Versuche wurden vereinigt und gaben beim Ansäuern einen Niederschlag, der in Alkohol sehr schwer löslich ist, sich aber dennoch daraus umkrystallisieren läßt.

Die so erhaltene Substanz bildet farblose Krystalle, die bei 124° schmelzen. Sie ist etwas in Wasser löslich, und zwar mit gelblicher Farbe, die sich auf Zusatz von Alkalien vertieft. Infolge dieses Umstandes haben wir geschlossen, daß die Substanz ein Nitrophenol sei, und in der Tat stimmt die Analyse auf ein Oxydinitroderivat des Terephthalsäureesters.

0,2103 g gaben 0,3056 CO_2 und 0,0542 H_2O .

0,1831 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 20° und 734 mm Druck.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1636 (1886).

²⁾ Monatsh. 21, 628 (1900).

	Ber. für $C_{10}H_8O_3N_2$	Gef.
C	40,00	39,63
H	2,69	2,89
N	9,33	9,40

Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und Aceton. Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Versetzen mit Zinkstaub intensiv rot; beim Kochen damit wird sie gelb und zeigt dann starke grüne Fluorescenz.

Aminoterephthalsäureester, $C_6H_3(NH_2)(CO_2CH_3)_2$.

Der Aminoterephthalsäureester ist ein gelblicher, in reinem Zustande fast weißer Körper. Wir haben ihn zunächst durch Reduktion in Eisessiglösung mit Zink oder Eisen darzustellen versucht, aber meist stark gelb angefärbte Präparate erhalten. Rein, schnell und in guter Ausbeute entsteht er nach folgendem Verfahren.

In einen, mit einem möglichst weiten Rückflußkühler versehenen Kolben, der 80 g methylalkoholische Salzsäure (von etwa 25 proz.) und 80 g Zinnchlorür enthielt, wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbad 20 g Nitroterephthalsäureester allmählich eingetragen. Zur Beendigung der Reaktion, welche sich unter heftigem Aufkochen vollzog, wurde noch eine Viertelstunde lang erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich der freie Aminoester in so reinem Zustande ab, daß er für die weitere Verarbeitung ohne weiteres brauchbar war. Ausbeute: 97 Proz. der Theorie. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 134° .¹⁾

Die Fluorescenz der Lösungen wechselt nur wenig und zieht sich von violett bis blau; sie erstreckt sich ins Ultraviolett hinein. Die krystallisierte Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe im Quecksilberlicht hellgelb mit blauem Schimmer.

Acetylderivat des Aminoterephthalsäureesters, $C_6H_3(NH-COCH_3)(CO_2CH_3)_2$. Da die direkte Nitrierung des Amino-

¹⁾ Cahn-Speyer, Monatsh. 25, 805 (1907).

terephthalsäureesters keinen glatten Verlauf nahm, so stellten wir sein Acetylderivat her, das mit Essigsäureanhydrid leicht entsteht und sich nun ohne Schwierigkeiten nitrieren läßt.

Das Produkt ist völlig weiß und schmilzt bei 166°. Wegscheider und Faltis¹⁾ geben den Schmelzpunkt zu 162—164° an. Es löst sich leicht in Chloroform und Pyridin, schwieriger in den anderen üblichen Lösungsmitteln und sehr schwer in Hexan, Äther und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen fluorescieren mit Ausnahme derjenigen in Schwefelkohlenstoff violett. Die feste Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe schwach blau.

2,5-Nitroacetaminoterephthalsäureester.

Nach verschiedenen Vorversuchen, welche zugleich über die Möglichkeit, die Nitrogruppe in die 3-Stellung zu lenken, Aufschluß geben sollten, blieben wir schließlich bei folgendem Verfahren stehen.

62 g Acetaminoester wurden in 190 g konz. Schwefelsäure unter Umrühren und Kühlen gelöst, und zu der sehr dicken, gelben Lösung ließ man allmählich eine Mischung von 230 g konz. Schwefelsäure und 230 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) zufließen. Nach der ersten Zugabe der Säuremischung stieg die Temperatur etwas an, wurde jedoch fernerhin immer auf etwa 0° gehalten. Die Flüssigkeit wurde noch eine Viertelstunde sich selbst überlassen und dann auf 1,5 kg Eis gegossen, wobei sich eine stark gefärbte, harzähnliche Masse ausschied, die im Verlauf von etwa 2 Stunden völlig erstarrte und dann abgesaugt wurde. Sie bildete das Hauptprodukt der Nitrierung.

Das Filtrat war stark gelb gefärbt und schied auf Zusatz von Natronlauge, während die Flüssigkeit noch stark sauer blieb, Krystalle aus, welche fast farblos waren, bei 128° schmolzen und das Nebenprodukt bildeten.

¹⁾ Monatsh. 33, 203 (1912).

Beim Übersättigen mit Alkali wurde nichts mehr niedergeschlagen.

Das Hauptprodukt wurde viermal mit Sodalösung angerieben, wobei es sich ebenso wie die Lösung rot färbte. Aus der roten Sodalösung fielen beim Ansäuern gelbe Flocken aus, deren Menge jedoch zu weiterer Untersuchung und Verarbeitung viel zu gering war. Das Hauptprodukt wurde nun zweimal als Alkohol krystallisiert und erwies sich dann als rein. Die Ausbeute betrug 44 g zweimal krystallisiertes Produkt und außerdem noch 10 g aus den alkoholischen Mutterlaugen.

0,2047 g gaben 0,3645 CO_2 und 0,0743 H_2O .

0,1968 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 19° und 743 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_7$	Gef.
C	48,64	48,56
H	4,05	4,03
N	9,45	9,36

Die Substanz schmilzt bei 142°, krystallisiert in schwach gelblichen Prismen und zeigt, wie zu erwarten, nicht die geringste Fluorescenz. Sie ist leicht löslich in Tetrachloräthan, Trichloräthan, Pyridin, Aceton, Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, schwer dagegen in Schwefelkohlenstoff, Äther und Ligroin. Zu den Löslichkeitsbestimmungen haben wir, um Unterschiede gegenüber dem Nebenprodukt festzustellen, die verschiedenartigsten Lösungsmittel herangezogen.

Die größten Mengen des Nebenprodukts fanden sich in den alkoholischen Mutterlaugen, welche nach dem Abdampfen einen sirupösen Rückstand hinterließen, der beim Anrühren mit Äther, der sehr wenig löste, erstarrte. Die Masse wurde dann mit wenig kaltem Alkohol angerieben, der nach dem Abfiltrieren und Konzentrieren Krystalle vom Schmelzp. 128°, also das Nebenprodukt gab. Dieses Produkt lieferte beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub intensiv die charakteristische grüne Fluorescenz des 2,5-Monoacetdiaminoterephthalsäureesters, enthielt somit noch erhebliche Mengen des Hauptprodukts. Als

es nochmals in der gleichen Weise mit kaltem Alkohol behandelt wurde, schmolz es immer noch bei 128° , fluorescierte aber nach der Reduktion viel schwächer. Wiederholte Behandlung mit Alkohol schwächte wohl die Intensität der Fluoreszenz, sie konnte aber nicht bis auf Null erniedrigt werden.

0,2078 g gaben 0,3686 CO_2 und 0,0855 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_7$	Gef.
C	48,64	48,38
H	4,05	4,61

Offenbar lag ein isomerer Nitroacetaminoester in noch nicht ganz reinem Zustande vor. Versuche, mit Hilfe anderer Lösungsmittel ihn vollends zu reinigen, hatte keinen Erfolg, da er überall leichter löslich war als das Hauptprodukt.

Da wir in dem Produkt das 3-Nitroderivat vermuteten, und es daher für saurer als das p-Nitroderivat hielten, hofften wir eine Reinigung durch Behandeln mit Alkali, wie es bei der Trennung von o- und p-Nitroacetanilid der Fall ist, erreichen zu können. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit eiskalter Kalilauge von verschiedenen Konzentrationen (5, 0,5 und 0,25 prozentig) angerieben und schnell abfiltriert, damit keine Verseifung eintritt. Dann wurde in der Kälte mit konz. Salzsäure angesäuert, die Lösung ausgeäthert und der Äther abgedunstet. Die Fluoreszenzprobe mit Zinkstaub und Eisessig zeigte an, daß die Substanz nun allerdings sehr wenig, jedoch immer noch etwas von dem Isomeren enthält. Parallelversuche mit letzterem ergaben, daß dieses in verdünnter Lauge sehr viel weniger löslich ist, aber immerhin reichlich genug, wie übrigens auch in reinem Wasser, um eine deutliche Fluoreszenz bei der Reduktion zu entwickeln. Wir haben noch verschiedene Trennungen versucht, aber bis jetzt die Substanz nicht so rein erhalten können, wie es für Fluoreszenzuntersuchungen erforderlich ist.

2,5-Nitroaminoterephthalsäureester.

Da zu befürchten war, daß bei der Abspaltung des Acetyls aus dem Nitroacetaminoester auf gewöhnlichem Wege mit Lauge oder Säure zugleich auch eine Verseifung der Estergruppen stattfindet, so mußte zu dieser Abspaltung ein Mittel gewählt werden, welches die letzteren nicht angreift. Als sehr geeignet erwies sich methylalkoholische Schwefelsäure.

10 g Nitroacetaminoester werden auf dem Wasserbade und am Rückflußkühler 2 Stunden lang mit einer Mischung von 50 g konz. Schwefelsäure und 100 g Methylalkohol erhitzt. Die Substanz löst sich zunächst auf und nach einiger Zeit beginnt das Spaltungsprodukt auszukristallisieren, dessen Menge sich noch beim Erkalten wesentlich vermehrt. Saugt man den Krystallbrei ab und krystallisiert denselben aus Alkohol um, so zeigt die schwach gelbe Substanz den Schmelzpt. 187°. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol, leicht in Pyridin. Fluorescenz ist keine zu bemerken.

0,2108 g gaben 0,3647 CO₂ und 0,0750 H₂O.

0,1669 g „ 17,45 ccm Stickgas bei 25° und 729 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₆	Gef.
C	47,24	47,18
H	3,94	3,98
N	11,02	11,17

Die freie *2,5-Nitroaminoterephthalsäure* entsteht leicht durch Verseifen mit wäßrigen Alkalien. Die Säure bildet blaßgelbe Krystalle, die keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern sich bei etwa 260° zersetzen.

0,2051 g gaben 0,3193 CO₂ und 0,0490 H₂O.

0,1644 g „ 19,0 ccm Stickgas bei 27° und 746 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₆ N ₂ O ₆	Gef.
C	42,47	42,46
H	2,65	2,68
N	12,39	12,48

Sie ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser. Sie läßt sich diazotieren und gibt, mit

alkalischem β -Naphthol gekuppelt, einen dunkelvioletten Farbstoff. Beim Stehen scheidet die Diazolösung ein weißes Pulver ab, welches wahrscheinlich eine höchst beständige Diazoverbindung darstellt, denn dieses Pulver kuppelt auch nach langer Zeit immer noch mit β -Naphthol.

2,5-Diaminoterephthalsäuremethylester,

1 g Nitraminoester wurde allmählich in eine Lösung von 4 g Zinnchlorür in 4 g methylalkoholischer Salzsäure eingetragen und die Reaktion durch schwaches Erwärmen zu Ende geführt. Hierauf wurden nochmals 2 g methylalkoholische Salzsäure zugesetzt, wodurch sich farblose Krystalle ausschieden, die wahrscheinlich das Chlorhydrat darstellen, und deren Menge sich beim Abkühlen noch vermehrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen, in Wasser aufgeschlemmt und mit Soda versetzt, wobei sie sich in einen orangefarbenen Körper verwandelten. Dieser Körper ist die gewünschte Substanz in fast völlig reinem Zustande und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol prachtvolle orangefarbene, lange, nadelförmige Prismen. Die Ausbeute ist gut und beträgt 0,7 g.

0,1975 g gaben 0,3868 CO_2 und 0,0949 H_2O .

0,1382 g „ 16,0 ccm Stickgas bei 25° und 745 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	Gef.
C	53,57	53,42
H	5,36	5,38
N	12,50	12,64

Der 2,5-Diaminoester schmilzt bei 185° und ist schon im festen Zustande durch eine prächtige orangefarbene Fluorescenz ausgezeichnet. Er ist sehr schwer löslich in Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Schwefelkohlenstoff, leichter in Chloroform, Benzol,

Essigester, Aceton und Isobutylalkohol, sehr leicht in Pyridin und Eisessig. Die Lösungen zeigen ausgeprägten Fluorescenzwechsel, wie schon im ersten Kapitel dargelegt wurde. Die Lösung in stark verdünntem Alkohol fluoresciert namentlich in der Kälte rot. Die Salze sind weiß und in wäßriger Lösung farblos ohne sichtbare Fluorescenz.

Den *Dibenzoyldiaminoester* erhielten wir durch Auflösen von 0,5 g Diaminoester in 15 g frisch destilliertem Pyridin und Versetzen mit 1 g Benzoylchlorid. Das sich ausscheidende Dibenzoylderivat wird mit Alkohol, um je noch vorhandene unveränderte Substanz herauszulösen, gündlich ausgekocht und aus Pyridin krystallisiert. Die Ausbeute beträgt ohne Berücksichtigung der in den Pyridinmutterlaugen verbleibenden geringen Reste 0,8 g.

0,1706 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 23° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_6$	Gef.
N	6,48	6,51

Das Dibenzoylderivat bildet schwach gefärbte, grünlichgelbe Nadeln, die bei 268° schmelzen und in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Nur in Chloroform und Eisessig ist es leichter löslich. Hinter der Blauscheibe fluoresciert die Substanz stark blaugrün; die Lösungen zeigen eine violette bis blaue Fluorescenz, die kaum wechselt.

Acetyllderivate des Diaminoterephthalsäureesters.

Der *Monoacetdiaminoester* wurde aus dem Nitroacetaminoester durch Reduktion gewonnen. 2 g des Nitroesters wurden in 15 ccm Eisessig in der Wärme gelöst und nach Zugabe von noch 10 ccm Wasser durch allmähliches Eintragen von 2,5 g Zinkstaub reduziert, wobei sich bereits etwas von dem neuen Produkt ausschied. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, mit Wasser verdünnt und der Niederschlag abfiltriert. Der Zinkschlamm wurde mit heißem Alkohol mehrfach ausgezogen und aus diesem dann die Substanz umkrystallisiert.

0,2192 g gaben 0,4355 CO₂ und 0,1032 H₂O.

0,1738 g „ 27,1 ccm Stickgas bei 24° und 733 mm Druck.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₅	Gef.
C	54,13	54,18
H	5,26	5,23
N	10,53	10,62

Die Substanz krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzp. 198° und ist leicht löslich in Eisessig und namentlich in Pyridin, schwer löslich in Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Essigester und Alkohol. Die Fluorescenz der Lösungen wechselt von blau bis grün. Die feste Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe schwach orangegelb.

Der *Diacetdiaminoester* wurde durch Kochen von 0,8 g Monoacetester mit 5 ccm Essigsäureanhydrid bis zur völligen Auflösung gewonnen. Die Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Produkt aus Eisessig umkrystallisiert.

0,2054 g gaben 0,4104 CO₂ und 0,0945 H₂O.

0,1807 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 24° und 748 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₆	Gef.
C	54,34	54,49
H	5,19	5,16
N	9,09	9,25

Die erhaltenen Nadelchen sind gelb, aber erheblich blasser als das Monoacetderivat. Sie schmelzen bei 284° und sind in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die Lösungen fluorescieren violett bis blau; die Nadelchen zeigen hinter der Blauscheibe eine ganz schwache gelbe Fluorescenz.

Der *Benzoylacetdiaminoester* wurde in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid dargestellt. Er bildet hellgelbe Kryställchen, die bei 248° schmelzen und deren Lösungen stark blau fluorescieren. Er ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich; in Chloroform und Pyridin ist er löslicher.

0,1629 g gaben 11,5 ccm Stickgas bei 20° und 727 mm Druck.

	Ber. für C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₆	Gef.
N	7,56	7,71
		2*

2,5-Oxyaminoterephthalsäureester.

Anhangsweise sei hier noch die Darstellung des 2,5-Oxyaminoesters, von dem im ersten Kapitel die Rede war, kurz beigelegt. Die Substanz wurde aus Nitroterephthalsäureester durch elektrolytische Reduktion seiner schwefelsauren Lösung gewonnen, wobei als Hauptprodukt die freie Oxyaminoterephthalsäure¹⁾ entstand.

Um zum Ester, der allein für die vorliegende Arbeit Interesse hat, zu gelangen, wurde die erhaltene rohe Säure der Veresterung mit methylalkoholischer Schwefelsäure unterworfen und das veresterte Produkt zur Befreiung von beigemengtem Aminoterephthalsäureester mit Ligroin ausgekocht. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 144°. Es ist frei von Aminoterephthalsäureester, denn beim Durchschütteln seiner ätherischen Lösung mit Natronlauge verschwindet die Fluorescenz des Äthers vollständig, während bei einem Gehalt an dieser Verunreinigung eine violette Fluorescenz auftreten müßte. Das Produkt bildet schöne tiefgelbe Krystalle, die in Hexan, Essigester und Äther sehr schwer, in Aceton, Eisessig, Alkohol und besonders Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Die Fluorescenz der Lösungen zieht sich von blaugrün nach gelbgrün. Die Krystalle fluorescieren hinter der Blauscheibe schwach gelb.

0,1755 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 27° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_5$	Gef.
N	6,22	6,22

III. 2,6-Diaminoterephthalsäuredimethylester.

Als Ausgangsmaterial für diese Substanz diente die 2,6-Dinitrotoluylsäure,

¹⁾ L. Gattermann, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1851 (1893).

welche nach dem Verfahren von Claus und Joachim¹⁾ hergestellt wurde und frei von irgendwelchen Isomeren ist. Die Reduktion zur Diaminotoluylsäure wurde mit Zinn und konz. Salzsäure vorgenommen.^{1) 2)} Das so erhaltene Produkt zeigt alle die von Claus und Joachim angegebenen Eigenschaften.

Der 2,6-Diamino-*p*-toluylsäuremethylester, $C_6H_2(CH_3)(CO_2CH_3)(NH_2)_2$ ist zwar für den präparativen Teil unserer Arbeit bedeutungslos; er hat aber in optischer Hinsicht Interesse, da die beiden zueinander und zum Carboxyl metaständigen Aminogruppen besondere Eigentümlichkeiten der Fluoreszenz erwarten lassen und in der Tat auch bewirken. Wir erhielten den Ester durch andertalbstündiges Kochen von 5 g Diaminotoluylsäure mit 20 g Methylalkohol und 20 g konz. Schwefelsäure. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und der ausgefallene Ester nach nochmaliger Behandlung mit Soda aus Alkohol krystallisiert. Die schwach gelblichen Krystalle färben sich beim Trocknen an der Luft bräunlich und zeigen den Schmelzp. 129°. Ausbeute 4 g.

0,1721 g gaben 24,5 ccm Stickgas bei 22° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_7N_2O_2$	Gef.
N	15,56	15,68

Der Ester ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Ligroin, Äther und Benzol schwer löslich. Die Lösungen fluorescieren nicht. Der vermutete optische Effekt tritt bei der alkoholischen Lösung klar hervor. Diese Lösung zeigt ebenso wie die anderen keine sichtbare Fluoreszenz; wird sie aber mit geringen Mengen einer Mineralsäure versetzt, so fluoresciert sie kräftig violettblau; überschüssige Mineralsäure löscht diese Fluoreszenz wieder aus. Dieser Versuch lehrt, daß die zweite, zur ersten metaständige Aminogruppe fluoreszenzhemmend

¹⁾ Diese Annalen 266, 220 (1891).

²⁾ W. Marckwald und M. Busse, diese Annalen 274, 356 (1893).

wirkt, und daß infolgedessen die Ausschaltung derselben durch Bindung von Säure das Hindernis beseitigt und sofort die Fluorescenz hervorruft. Die überschüssige Säure schaltet auch die erste Aminogruppe aus und vernichtet damit wieder die Fluorescenz.

Diacetdiamino-p-toluylsäure. Die Acetylierung der Diaminotoluylsäure wurde in der Weise vorgenommen, daß die Substanz zunächst in Eisessig gelöst und dann erst das Essigsäureanhydrid zugesetzt wurde. Dieser Weg empfahl sich, weil wegen der Schwerlöslichkeit des Acetylderivats die Gefahr bestand, daß dieses schon ausfiel, bevor die Acetylierung vollständig eingetreten war. Die farblosen Nadeln schmelzen erst oberhalb 280° und sind in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0,1767 g gaben 18,5 ccm Stickgas bei 24° und 729 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_4$	Gef.
N	11,20	11,24

Diacet-2,6-diaminoterephthalsäure.

5 g Diacetdiaminotoluylsäure wurden in Wasser und wenig Soda gelöst. Die Flüssigkeit wurde mit 40 g Bittersalz versetzt und auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung behandelt. Das Filtrat vom Manganschamm, der wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde, schied beim Ansäuern einen weißen Körper aus, der zwecks Reinigung nochmals in Soda gelöst und mit Säure gefällt wurde. Ausbeute schwankend und nicht gut. Die Substanz ist nach dem Auswaschen rein weiß, färbt sich jedoch beim Trocknen gelblich. Eine weitere Reinigung wurde nicht vorgenommen, da sie in allen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt über 280° . Das Natriumsalz ist durch Verbindungen, welche Na-Ionen liefern, z. B. durch Kochsalz, aussalzbar.

Die Lösungen der Säure in den meisten organischen Solvenzien sind so enorm verdünnt, daß ein Nachweis der Fluorescenz kaum möglich ist. In Alkohol und Eis-

essig ist die Löslichkeit größer, und hier besteht kräftige violette Fluorescenz.

0,1832 g	gaben 17,3 cem Stickgas bei 28° und 740 mm Druck.
	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_6$
N	10,00
	Gef. 10,08

2,6-Diaminoterephthalsäuredimethylester,

Die Abspaltung der beiden Acetylreste aus der Diacetdiaminosäure und die Veresterung der entstehenden Diaminosäure wurden in einer einzigen Operation vorgenommen. Die Diacetaminosäure wurde einige Stunden lang mit methylalkoholischer Salzsäure gekocht, das Produkt mit Soda behandelt und aus Alkohol krystallisiert. Die Umsetzung verläuft ganz glatt.

0,1953 g	gaben 0,3831 CO_2 und 0,0958 H_2O .
0,1645 g	„ 18,9 cem Stickgas bei 24° und 742 mm Druck.
	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$
C	53,57
H	5,36
N	12,50
	Gef. 53,50
	5,49
	12,57

Der 2,6-Diaminoterephthalsäureester bildet gelbe Krystalle, die bei 162° schmelzen und in Aceton und Pyridin leicht, in Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol schwieriger, in Ligroin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich sind. Die Lösungen fluorescieren intensiv violett bis grün. Die Substanz löst sich in stark verdünnter Salzsäure gelblich mit blauer Fluorescenz, in konzentrierter farblos ohne Fluorescenz; in rein wäßriger Lösung fluoresciert sie grün, und daher zeigt das Verhalten gegen die Salzsäure den Einfluß der stufenweisen Ausschaltung der beiden auxochromen Aminogruppen an. Die feste Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe gelb mit ziemlich kräftiger Intensität, aber noch lange nicht in der gleichen Pracht wie das 2,5-Isomere.

Das *Diacetylderivat* des 2,6-Diaminoesters entsteht sehr leicht beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid. Es ist farblos mit einem Stich ins Gelbliche, schmilzt bei 204° , ist in Pyridin und Chloroform leicht, in den anderen Solvenzien schwerer löslich. Die Fluoreszenz der Lösungen wechselt schwach von violett bis blau. Der feste Körper fluoresciert hinter der Blauscheibe schwach blau.

0,1705 g gaben 14,5 cem Stickgas bei 24° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_6$	Gef.
N	9,09	9,24

Das *Dibenzoylderivat* bildet sich glatt in Pyridin mit Benzoylchlorid. Die fast farblosen Krystalle schmelzen bei 248° und sind in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, in heißem Pyridin etwas leichter löslich. Die Lösungen fluorescieren violett, die Krystalle hinter der Blauscheibe grünlichweiß.¹⁾

0,1806 g gaben 11,0 cem Stickgas bei 21° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_8$	Gef.
N	6,48	6,60

IV. Derivate des Aminoterephthalsäuredimethylesters.

Die Aminogruppe des Aminoterephthalsäuredimethylesters zeigt gewisse Reaktionsstörungen, und da wir vermuteten, daß dieselben mit der auxochromen Tätigkeit im Zusammenhang seien, haben wir verschiedene Versuche nach dieser Richtung hin gemacht. Wir sind bis jetzt noch zu keinem sicheren Urteil gekommen und begnügen uns daher mit einer kurzen Beschreibung der dargestellten Substanzen, die insofern weiteres Interesse bieten, als sie für die Fluoreszenzforschung einige nicht unwichtige Beiträge liefern. Störungen anderer Art treten beim Dimethylaminoterephthalsäureester auf; von diesen wird noch ausführlicher die Rede sein.

¹⁾ Beim Vergleich mit anderen fluorescierenden Substanzen erscheint diese Fluoreszenz infolge Kontrastwirkung bald mehr blau, bald mehr grün und sogar etwas gelblich.

Der Ester reagiert nicht, auch bei längerem Erhitzen nicht, mit Benzaldehyd. Auch mit Phenylsenföl ist eine Reaktionsstörung bemerkbar, denn der zu erwartende Thioharnstoff bildet sich nur sehr träge. Die Diazotierung hingegen vollzieht sich leicht, und die Diazoverbindung kuppelt unschwer mit β -Naphthol. Die Alkylierung mit Jodmethyl bietet gewisse Schwierigkeiten: doch gelingt sie leicht mit Dimethylsulfat.

Thiocarbaniliddicarbonsäuredimethylester, $C_6H_5NHCSNH-C_6H_3(CO_2CH_3)_2$. Die Mischung von Aminoterephthalsäureester und Phenylsenföl ergab selbst nach fünfständigem Erhitzen auf dem Wasserbad keine sichtbare Reaktion und wurde daher auf dem Drahtnetz etwas stärker erhitzt. Wohl trat nun eine Reaktion ein, aber nach einiger Zeit verharzte das ganze Produkt. Durch Anwendung eines großen Überschusses von Phenylsenföl und Abkürzung der Erhitzungsdauer konnte der Verharzung entgegengewirkt werden. 3 g Aminoester und 8 g Senföl wurden etwa $\frac{3}{4}$ Stunden lang bis zur beginnenden Bräunung zu schwachem Sieden erwärmt. Die Flüssigkeit wurde mit Alkohol verdünnt und heiß abgesaugt, wobei nur äußerst wenig auf dem Filter zurückblieb. Das Filtrat schied beim Erkalten ein braunes Öl ab, das beim Anreiben mit Äther erstarrte. Das weiße Pulver wurde aus viel Alkohol und dann noch aus Aceton umkrystallisiert.

Das Produkt bildet farblose Nadeln, welche bei 211° schmelzen und in Alkohol und Äther schwer, dagegen in Benzol und heißem Aceton leicht löslich sind. Die Lösungen zeigen keine sichtbare Fluorescenz; diese wird also durch den Eintritt der Gruppe $CSNHC_6H_5$ verhindert.

0,2305 g gaben 0,1535 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_4S$

S

9,25

Gef.

9,44

β -Naphtholazoterephthalsäureester, $HOC_{10}H_8-N=N-C_6H_3(CO_2CH_3)_2$. 2 g Aminoester wurden in 6 g konz. Salzsäure gelöst, mit der gleichen Menge Wasser ver-

dünnt und mit einer Lösung von 0,8 g Natriumnitrit bei etwa 0° diazotiert. Die Flüssigkeit schied beim Eingießen in eine alkalische Lösung von 2 g β -Naphthol sofort einen Farbstoff aus, der aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Er bildet verfilzte ziegelrote Nadelchen, die sich beim Erhitzen zersetzen und in den Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. Er fluoresciert nicht.

0,1741 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 23° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_5$	Gef.
N	7,69	7,80

Dimethylaminoterephthalsäureester.¹⁾

Nach verschiedenen Vorversuchen führten wir die Methylierung des Aminoesters in folgender Weise aus: 20 g des Esters wurden mit 40 g zuvor gereinigtem Dimethylsulfat 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ester, welcher anfangs das Dimethylsulfat aufgesogen hatte, sank allmählich zusammen und schmolz schließlich. Beim Erkalten schied sich ein weißer Krystallbrei aus. Die ganze Masse wurde mit Wasser versetzt, mit Soda alkalisch gemacht und zur Zerstörung des noch vorhandenen Dimethylsulfats auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Das ölige Produkt erstarrte nach dem Abkühlen und Reiben. Es besteht im wesentlichen aus dem Mono- und Dimethylderivat, und diese beiden Stoffe können auf Grund der Tatsache, daß merkwürdigerweise das Dimethylderivat mit salpetriger Säure *nicht* reagiert, leicht getrennt werden. Man löst das Produkt in 400 g etwa 15 prozentiger Salzsäure und gibt zu der filtrierten, auf etwa 0° abgekühlten Flüssigkeit eine konz. Lösung von überschüssigem Natriumnitrit. Die Flüssigkeit nimmt

¹⁾ Wegscheider und Black schreiben, daß sie Dimethylaminoterephthalsäure aus Aminoterephthalsäure mittelst Dimethylsulfat und Bariumcarbonat dargestellt haben, machen aber keine weiteren Angaben. Monatsh. 33, 210 (1912).

ein milchiges Aussehen an und scheidet Öltröpfchen ab, die beim Rühren bald erstarren und nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen werden.

Der *Nitrosomonomethylaminoterephthalsäureester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2.N(CH_3)NO$, den man auf diese Weise erhält, bildet farblose, lange, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 80° . Er fluoresciert nicht, wird aber beim Umkrystallisieren, z. B. aus Ligroin unter Zusatz von Benzol, blau fluorescierend; ein Zeichen beginnender Zersetzung. Wir reinigten ihn daher durch Auflösen in kaltem Alkohol und Ausspritzen mit Wasser. Die gereinigte Substanz zeigt weder in festem Zustande noch in Lösung Fluoreszenz.

0,1493 g gaben 14,7 ccm Stickgas bei 16° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{13}N_2O_5$	Gef.
N	11,16	11,26

Den *Monomethylaminoterephthalsäureester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2.NH(CH_3)$, erhält man am einfachsten, wenn man die Nitrosoverbindung mit Zinnchlorür und methylalkoholischer Salzsäure reduziert. Das sich abscheidende Salz wird mit Soda behandelt und die freie Base aus Alkohol krystallisiert. Wir fanden den Schmelzpunkt zu 93° ; Wegscheider und Huppert¹⁾ geben ihn zu $89-90^\circ$ an. Ausbeute aus 20 g Aminoester etwa 5 g.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_4N$	Gef.
N	6,30	6,40

Der *Dimethylaminoterephthalsäureester* ist in dem salzsauren Filtrat vom oben beschriebenen Nitrosomonomethylderivat enthalten. Wir ätherten zwecks völliger Entfernung des Nitrosoderivats dieses Filtrat wiederholt aus, bliesen aus der Flüssigkeit mittelst Luft den Äther aus und fällten unter Kühlung den Dimethylaminoester mit Natronlauge. Das ölig sich ausscheidende, beim

¹⁾ Monatsh. 33, 227 (1912). Sie gewannen die Monomethylaminosäure aus Aminoester durch Acetylierung, Behandlung mit Jodmethyl, Entacetylierung und Verseifung.

Reiben rasch erstarrende Produkt schmolz bei 70° , nach dem Umkrystallisieren bei etwa $70,5^{\circ}$. Wegscheider und Black¹⁾ haben die Substanz durch Verestern der freien Säure hergestellt und einen bei 66 — 68° schmelzenden Körper erhalten. Wir bekamen aus 20 g Aminoester 12 g Dimethylderivat.

0,1493 g gaben 8,0 ccm Stickgas bei 17° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{15}NO_4$	Gef.
N	5,97	6,10

Die Substanz krystallisiert leicht in großen blaßgelben Tafeln, die hinter der Blauscheibe kräftig gelb fluorescieren. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Hexan und Äther schwerer löslich; wie schon im I. Kapitel betont, fluorescieren die meisten Lösungen nicht. Sie löst sich in verdünnten Säuren farblos und ohne Fluoreszenz.

Der Dimethylaminoterephthalsäureester ist trotz seiner allerdings nur formalen Ähnlichkeit mit Dimethylanilin sehr viel weniger reaktionsfähig als dieses. Er liefert, wie schon angegeben, kein Nitrosoderivat und scheint auch nicht mit Diazoverbindungen zu kuppeln. Während der Ausführung unserer Untersuchungen veröffentlichte Houben²⁾ eine Arbeit über den Dimethylanthranilsäureester, in welcher er ganz analoge Störungen konstatierte. Wir können demnach schließen, daß an der Reaktionsstörung im wesentlichen nur die zu $N(CH_3)_2$ ortho- und weniger die metaständige CO_2CH_3 -Gruppe beteiligt ist.

Die Schutzwirkung, welche von dieser Gruppe ausgeht, offenbart sich namentlich auch bei der Nitrierung. Versuche, den Dimethylaminoester in Schwefelsäure- oder Essigsäureanhydridlösung mit Salpetersäure (1,52) unter Kühlung oder selbst bei gewöhnlicher Temperatur zu nitrieren, schlugen gänzlich fehl und lieferten das Aus-

¹⁾ Monatsh. **33**, 213 (1912).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3188 (1909).

gangsmaterial zurück. Sogar das Eintragen in gekühlte, rauchende Salpetersäure vertrug der Ester, ohne sich zu verseifen oder gar zu nitrieren. Erst durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade trat Nitrierung ein. Das Produkt war in Soda unlöslich und die Estergruppen somit nicht angegriffen. Das farblose Produkt schmolz nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol bei 130° und entstand in sehr guter Ausbeute. Es ist leicht löslich in Eisessig, weniger leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin und Äther. Die Analyse spricht für ein Trinitroderivat des Monomethylaminoesters; hiernach wäre also ein Methyl abgespalten und durch eine Nitrogruppe ersetzt worden. Das Produkt, das nicht weiter untersucht wurde, hätte dann die Formel $C_6H(COOCH_3)_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3)NO_2$.

0,1491 g gaben 21,0 ccm Stickgas bei 21° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{10}N_4O_{10}$	Gef.
N	15,64	15,66

Über Oxoniumverbindungen;

von *W. Borsche*.

[Erste Abhandlung.]

Über tricyclische Benzopyryliumverbindungen;

von *W. Borsche* und *A. Geyer*.

[Mitteilung aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 8. August 1912.)

Tricyclische Benzopyryliumverbindungen können in Form ihrer Chloride aus o-hydroxylierten Benzaldehyden und cyclischen Ketonen, die zur Kondensation mit Aldehyden befähigt sind, in *einer* Operation gewonnen werden,