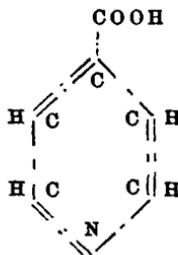


Böttinger¹⁾. Man hat gleichfalls drei Dicarbonsäuren, welche in der Hitze Nicotinsäure geben, nämlich die Cinchomeronsäure²⁾, die Chinolinsäure³⁾ und die Isocinchomeronsäure⁴⁾.



Nun ist die 1, 4 Pyridinmonocarbonsäure dadurch charakterisirt, dass sich von ihr nur zwei Dicarbonsäuren ableiten; es kann mithin weder die γ -Pyridincarbonsäure noch die Nicotinsäure die 1, 4 Stellung besitzen, welche vielmehr der Picolinsäure zugeschrieben werden muss.

Welche der beiden übrigen Stellungen 1, 2 und 1, 3 der γ -Pyridincarbonsäure und welche der Nicotinsäure zukommt, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden; nimmt man aber für die Chinolinsäure die Stellung 1, 2, 3 an, so muss nothwendigerweise der Cinchomeronsäure die Stellung 1, 2, 5 zukommen, da sie beim Schmelzen ein Gemisch von γ -Pyridincarbonsäure und Nicotinsäure liefert.

Die Methylchinolinsäure und die aus derselben bei der Oxydation entstehende Tricarboxyridinsäure sind alsdann 1, 2, 3, 5 oder 1, 2, 5, 6 = 1, 2, 3, 6.

130. Oscar Doebner: Bildungsweise aromatischer Ketonsäuren.

Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCXLVII. Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Januar vom Verfasser.]

(Eingegangen am 18. März.)

Versuche, deren Ergebnisse ich bereits früher der Gesellschaft mittheilte⁵⁾, hatten gezeigt, mit welcher Leichtigkeit der Eintritt der Benzoylgruppe in den aromatischen Kern von Phenolen sowohl wie Anilin sich vollzieht, wenn bei Gegenwart von Chlormetallen Benzoylchlorid mit den Säureäthern der Phenole und des Anilins, am besten mit Phtalanil in Wechselwirkung tritt. Die Thatsache, dass Substanzen von so verschiedenem chemischen Charakter wie Phenole und

¹⁾ Diese Berichte XIV, 67.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 117.

³⁾ Diese Berichte XIII, 61.

⁴⁾ Weidel und Herzig, Monatshefte f. Chem. I, 16.

⁵⁾ Diese Berichte X, 1968 etc.; ib. XIII, 1011.

Amine unter gleichen Bedingungen diese Substitution von Wasserstoff durch die Benzoylgruppe gestatten, führte zu Versuchen, diese Methode der Benzoylirung auch auf andere Benzolabkömmlinge auszuweiten. Es waren in erster Linie die Carboxylderivate des Benzols, deren Verhalten in dieser Richtung zu untersuchen von Interesse schien. Als der Repräsentant der aromatischen Säuren wurde demnach zunächst die Benzoësäure zum Object des Versuchs gewählt. Benzoësäureanhydrid wurde mit Benzoylchlorid und Chlorzink behandelt in der Erwartung, eine Benzoylbenzoësäure zu erhalten. Diese Voraussetzung wurde in der That durch das Experiment bestätigt.

Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4COOH$.

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man in folgender Weise: Ein Molekül Benzoësäureanhydrid wird mit zwei Molekülen Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben gemischt und im Paraffinbad auf $180-200^\circ$ erhitzt; beide Substanzen wirken an sich auf einander nicht ein, durch Zusatz einer kleinen Menge von Chlorzink, welche von Zeit zu Zeit erneuert wird, wird eine continuirliche Chlorwasserstoffentwicklung veranlasst. Bei Anwendung von 30 g Benzoësäureanhydrid war dieselbe nach etwa 8 Stunden beendet, indem Chlorzink keine weitere Salzsäurebildung hervorrief. Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt enthält neben unverändertem Benzoësäureanhydrid das Anhydrid einer benzoylirten Benzoësäure. Eine Trennung dieses Gemenges durch Krystallisation erwies sich als nicht gut ausführbar. Es wurde daher die durch Erwärmen verflüssigte Masse in einen grossen Ueberschuss heissen Wassers eingegossen, um die Anhydride sowie unzersetztes Benzoylchlorid in die Säuren zu verwandeln. Durch einen lebhaften Wasserdampfstrom wird sodann die Benzoësäure entfernt. Die Benzoylbenzoësäure bleibt gemengt mit einer harzartigen Materie zurück und krystallisirt aus der wässrigen Lösung beim Erkalten. Da sie auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich ist, so ist es erforderlich, das Rohprodukt wiederholt mit heissem Wasser auszukochen, wobei schliesslich das Harz zurückbleibt. Durch Eindampfen des wässrigen Auszugs und mehrmaliges Krystallisiren aus Wasser mit wenig Alkohol erhält man die Säure im Zustand der Reinheit, in kleinen, farblosen Blättchen, die bei 160° schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Versuch		Theorie
C	74.15 pCt.	C_{14}	168 74.33 pCt.
H	4.19 -	H_{10}	10 4.42 -
O	— -	O_3	48 21.25 -
			<hr/> 226 100.00 pCt.

Die Säure ist sehr schwer löslich in kaltem, weit leichter in heissem Wasser; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol.

Die Salze, welche die Säure mit Alkalien und alkalischen Erden bildet, sind ziemlich leicht löslich in Wasser. Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes fällt Silbernitrat das Silbersalz als amorphem weissen Niederschlag. Die Analyse des Silbersalzes, welches frei von Krystallwasser ist, führte zur Formel $C_{14}H_9O_3Ag$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32.43	32.42 pCt.

Die Zusammensetzung der Säure als Benzoylbenzoësäure ist hierdurch ausser Zweifel gestellt. Die Eigenschaften der Säure sind nicht besonders charakteristisch. Mit Natronkalk erhitzt spaltet sie sich in Benzol und Kohlensäure. Durch Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat wurde Benzoësäure erhalten.

Ein Vergleich dieser Eigenschaften der Säure mit denen der beiden schon bekannten Benzoylbenzoësäuren zeigt, dass sie von beiden verschieden ist. Nach den vorliegenden Untersuchungen sind bis jetzt zwei Benzoylbenzoësäuren, die Ortho- und die Paraverbindung, mit Sicherheit nachgewiesen. Sie wurden einerseits durch Oxydation der entsprechenden Benzyltoluole $C_6H_5CH_2 \cdot C_6H_4CH_3$, andererseits durch Oxydation der Tolyphenylketone $C_6H_5CO \cdot C_6H_4CH_3$ erhalten.

Zincke¹⁾ stellte die bei 194—195° schmelzende Parabenzoylbenzoësäure zuerst dar durch Oxydation des Parabenzyltoluols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Später erhielten Kollarits und Merz²⁾ dieselbe Säure, indem sie das bei 56½—57° schmelzende Paratolyphenylketon mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirten.

Die Orthobenzoylbenzoësäure, welche wasserhaltig bei 85—87°, wasserfrei bei 127—128° schmilzt, wurde von Plascuda und Zincke³⁾ aus Orthobenzyltoluol durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gewonnen, ferner von Behr und van Dorp⁴⁾ aus dem flüssigen Orthotolyphenylketon mittelst desselben oxydirenden Agens. Die Orthobenzoylbenzoësäure ist, wie die beiden letzteren Forscher⁵⁾ nachwiesen, durch ihren leichten Uebergang in Anthrachinon charakterisirt.

Die von mir aus der Benzoësäure direkt dargestellte Benzoylbenzoësäure liefert beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid ebenso

¹⁾ Zincke, diese Berichte IV, 510; Ann. Chem. 161, 98.

²⁾ Kollarits und Merz, diese Berichte VI, 589.

³⁾ Plascuda und Zincke, diese Berichte VI, 907.

⁴⁾ Behr und van Dorp, diese Berichte VII, 17.

⁵⁾ Behr und van Dorp, diese Berichte VII, 578.

wie die isomere Paraverbindung kein Anthrachinon. In ihr liegt offenbar die dritte bis jetzt noch nicht bekannte Modifikation, die Metabenzoylbenzoësäure, vor. Mit welcher dieser drei Säuren die von Barth¹⁾ beim Schmelzen der Benzoësäure mit Kalihydrat beobachtete, aber nicht näher untersuchte Säure identisch ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Die verhältnissmässig geringe Ausbeute an Metabenzoylbenzoësäure deutet darauf hin, dass der Eintritt der Benzoylgruppe in den Kern der Benzoësäure weniger glatt erfolgt, als es beim Phenol und Anilin der Fall ist. Jedenfalls aber ergibt sich aus den vorliegenden Versuchen das Resultat, dass die Methode der Benzoylirung unter gewissen Bedingungen sich ohne Schwierigkeit auf die drei Hauptgruppen von Benzolderivaten, auf die Hydroxyl-, die Amido- und die Carboxylverbindungen, ungeachtet ihrer ganz verschiedenen chemischen Natur anwenden lässt. Die Methode erinnert durch die Allgemeinheit ihrer Anwendbarkeit demnach an den Process der Substitution des Wasserstoffs im aromatischen Kern durch die Halogene. Diese Analogie tritt insofern noch besonders hervor, als auch bezüglich der Stellung, welche die Benzoylgruppe einerseits, die Halogene andererseits gegenüber der im Benzolkern schon vorhandenen substituierenden Atomgruppe einnehmen, eine gewisse gesetzmässige Beziehung vorhanden zu sein scheint. Die Halogene treten bei ihrer Einwirkung auf Phenol sowohl wie auf Anilin vorzugsweise bekanntlich in die Parastellung gegenüber der Hydroxyl- resp. Amidogruppe; in geringer Menge bildet sich nebenbei die Orthoverbindung. Auf Benzoësäure wirkend, nehmen die Halogene dagegen die Metastellung gegenüber der Carboxylgruppe ein.

Das aus Phenol und Benzoylchlorid entstehende Benzophenol, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4OH$, ist, wie sich aus seinem Uebergang in Paraoxybenzoësäure²⁾ ergibt, der Parareihe angehörig. Das aus Anilin mittelst Benzoylchlorid gewonnene Benzoanilin, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH_2$, geht bei Behandlung mit salpetriger Säure nach Versuchen, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Weiss anstellte, glatt in jenes Benzophenol über, ist demnach ebenfalls eine Paraverbindung. Die Benzoylgruppe tritt demnach bei beiden Reaktionen, ebenso wie die Halogene in die Parastellung, Orthoverbindungen wurden hier nicht beobachtet. Im Molekül der Benzoësäure dagegen nimmt, wie oben gezeigt wurde, die Benzoylgruppe, wie die Halogene, die Metastellung ein.

Die Methode, welche zur Bildung der Benzoylbenzoësäure führt, gestattet eine Variation nach zwei verschiedenen Richtungen, da einerseits statt des Anhydrids der Benzoësäure die Anhydride anderer

¹⁾ Barth, Ann. Chem. 164, 138.

²⁾ Döbner und Stackmann, diese Berichte X, 1971.

Säuren, andererseits statt des Benzoylchlorids andere Säurechloride verwandt werden können. Die Richtung weiterer auf diesem Verfahren beruhender Versuche zur Synthese aromatischer Ketonsäuren ist demnach bestimmt vorgezeichnet.

Nachschrift. Zur Geschichte der Benzoylbenzoëssäuren ist als Ergänzung meiner obigen Mittheilung hinzuzufügen, dass in neuester Zeit die Orthobenzoylbenzoëssäure von Friedel und Crafts (Compt. rend. 86, 1368) aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid, die Metabenzoylbenzoëssäure nach demselben Verfahren aus Isophtalsäurechlorid von Ador (diese Berichte XIII, 320) erhalten wurde. Die Eigenschaften der letzteren stimmen mit denjenigen der von mir auf anderem Wege dargestellten Säure überein.

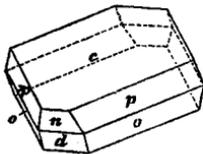
131. Heinrich Kiliani: Ueber lactonsauren Kalk.

(Eingegangen am 19. März.)

Aus der Lactonsäure, welche bei der Oxydation von Lactose durch Silberoxyd¹⁾ entstanden war, habe ich auch noch das Calciumsalz dargestellt und erhielt dasselbe beim langsamen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in wohlausgebildeten Krystallen, deren Zusammensetzung ich in Uebereinstimmung mit Barth und Hlasiwetz²⁾ der Formel $(C_6H_9O_6)_2Ca + 7H_2O$ entsprechend fand.

Das Salz verliert beim Erhitzen auf 100° 4 Moleküle Wasser (Gef. 13.45 pCt., Ber. 13.84 pCt. H_2O). In dem bei 100° getrockneten Salze wurden gefunden 9.01 pCt. Ca (Ber. 8.92 pCt. Ca).

Hr. Prof. R. Haushofer hatte die Güte, die Krystalle zu messen und theilte mir hierüber folgendes mit:



Klinorhombisch.

$$a : b : c = 1.7663 : 1 : 2.0033, \beta = 76^\circ 35'.$$

Dünn tafelförmige, gewöhnlich zu Rosetten angehäufte Krystalle der Combination:

$$oP(=c), \infty P(=p), P(=o), \bar{P}\infty(=d), \frac{1}{2}\bar{P}\infty(=n).$$

Ebene der optischen Axen rechtwinklig zur Symmetrieebene; die erste Mittellinie nahezu senkrecht auf c ; durch dünne Blättchen im convergenten polarisirten Licht auf c die Interferenzbilder beider Axen sichtbar, Axenwinkel klein; Dispersion wegen Unvollkommenheit der Erscheinung nicht zu beobachten.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2307.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 101.