

ungesättigten Affinitäten der Seitenkette des Tropicins Wasser anzulagern, um zunächst zum Tropicin zu gelangen, welches wie Ladenburg gezeigt hat mit Tropasäure und Salzsäure so leicht in Atropin übergeht.

Diesbezügliche Arbeiten behalte ich mir vor und spreche ich zugleich Hrn. Dr. Albert Marquardt, der mich auch bei dieser Untersuchung auf's Eifrigste unterstützt hat, meinen besten Dank aus.

193. C. Graebe: Ueber Benzilorthocarbonsäure.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Die Benzilorthocarbonsäure, $C_6H_5CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, tritt, wie Juillard und ich fanden, in zwei verschiedenen Modificationen auf, von denen die eine in weissen und die andere in gelben Krystallen erhalten wird. Ich habe mich inzwischen wiederholt mit dieser Säure beschäftigt und dieselbe im Laufe des letzten Semesters in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Hrn. Curchod, zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gewählt. Meine Absicht war, alle Beobachtungen erst später in einer grösseren Arbeit zusammen zu stellen und dann auch die Isomerie in theoretischer Beziehung zu besprechen. Da nun sowohl V. Meyer wie K. Auwers und V. Meyer wiederholt auf die Beobachtungen von Juillard und mir in ihren interessanten stereochemischen Entwicklungen hingewiesen haben, so theile ich schon jetzt kurz die Ergebnisse unserer Untersuchung mit, soweit sie für diese theoretischen Erörterungen wichtig sind, ohne aber auf experimentelle Details sowie auf die analytischen Belege einzugehen.

Alle neueren Beobachtungen bestätigen, dass die *o*-Benzilcarbonsäure zwei bestimmte Formen bildet, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Curchod und ich haben mit beiden Modificationen eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt und da hat es sich gezeigt, dass die gelbe Modification in concentrirtem Alkohol, 50 pCt. Alkohol und Chloroform etwa doppelt so reichlich löslich ist wie die weisse, so dass also beide Modificationen sich durch Farbe, Schmelzpunkte und Löslichkeit unterscheiden lassen.

Bezüglich des chemischen Verhaltens haben wir dagegen bisher keine Verschiedenheiten auffinden können. Unsere wesentlichsten Beobachtungen, welche zur Discussion der Frage, ob ein Fall von

Structurisomerie oder Stereoisomerie vorliegt, dienen können, sind die folgenden:

1. Bei der Darstellung der *o*-Benzilcarbonsäure aus der Desoxybenzoïncarbonsäure durch Oxydation wird ein Gemenge beider Modificationen gebildet und beim Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man gewöhnlich ein Gemenge weisser und gelber Krystalle.

2. Bei sehr langsamem Krystallisiren und niedriger Temperatur lässt sich das Gemisch, sowie auch die nur aus der gelben Modification bestehende Säure vollständig in die weisse überführen. Am besten eignet sich als Lösungsmittel hierzu Chloroform.

3. Die gelbe Modification erhält man am einfachsten durch Erhitzen der weissen Säure oder des Gemenges beider Säuren während einiger Zeit auf 140—150°, wobei ein Schmelzen eintritt (die gelbe Säure schmilzt bei 141.5°, während die weisse bei 125—130° flüssig wird, aber bei längerem Erwärmen auf diese letztere Temperatur wieder erstarrt, indem sie in die gelbe übergeht). In schönen gelben Krystallen erhält man die Säure, wenn man sie mit Benzol in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit auf 160—180° erwärmt und langsam erkalten lässt.

4. Die gelbe wie die weisse Säure besitzen dasselbe Moleculargewicht. Mit Hilfe der Raoult'schen Methode wurden folgende Werthe gefunden:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6H_5CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$	weisse Säure	gelbe Säure
Moleculargewicht	254	243	260

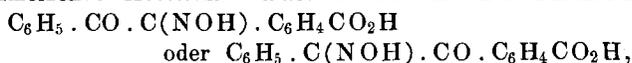
Als Lösungsmittel war Eisessig benutzt worden.

5. Beim Auflösen der weissen wie der gelben Modification in Alkalien und kohlen-sauren Alkalien entstehen gelbe Lösungen. Vermeidet man dabei, sowie beim Ausfällen Erwärmen, so erhält man die ursprünglichen Modificationen zurück.

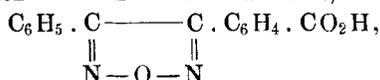
Bei Einwirkung von concentrirter Natron- und Kalilauge liefert die gelbe und die weisse Säure dieselbe Benzhydroidcarbonsäure.

6. Aus den beiden Modificationen der Benzilcarbonsäure entsteht nur ein und derselbe gelbgefärbte Aethyläther vom Schmelzpunkt 71°. Derselbe wurde sowohl aus dem Silbersalz, wie direct aus Säure und Alkohol gewonnen und war es bei letzterer Bildungsweise gleichgültig, ob die Aetherificirung bei 100° oder bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wurde.

7. Aus der gelben und der weissen Modification erhielten wir bei gewöhnlicher, wie bei höherer Temperatur dasselbe farblose bei 166° schmelzende Acetoxim. Dasselbe hat die Zusammensetzung:



und verliert auch beim Erwärmen auf 100° kein Wasser. Es tritt also nicht wie bei den beiden Desoxybenzoïncarbonsäuren Anhydridbildung zwischen dem Carboxyl und der Acetoximgruppe ein. Das Monoxim lässt sich in ein Dioxim verwandeln,

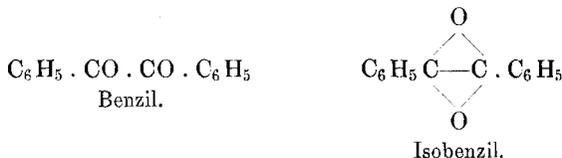


welches ein Molekül Wasser weniger enthält, wie das normale Dioxim. Doch beweist die Zusammensetzung der Salze und Aether, dass bei der Anhydridbildung das Carboxyl nicht in Reaction tritt. Das Monoxim liefert mit Phenylhydrazin ein Hydrazon.

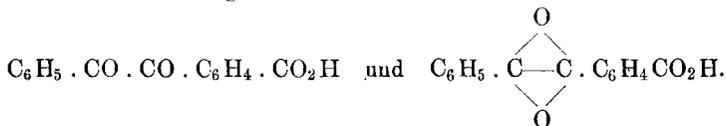
8. Löst man die gelbe und weisse Modification in der berechneten Menge Natriumcarbonat, so wird sofort durch Phenylhydrazinchlorhydrat dasselbe gelbe Hydrazon gefällt. Die Zusammensetzung zeigt, dass ein Carbonyl mit einem Phenylhydrazin in Reaction getreten ist und dass weiter keine Anhydridbildung stattgefunden hat.

Um das Auftreten der beiden Modificationen der Benzilcarbonsäure zu erklären, ergeben sich zwei Möglichkeiten. Dieselben besitzen entweder eine verschiedene chemische Constitution oder es liegt ein Fall von Stereochemie vor.

Bekanntlich hat V. Meyer¹⁾ angenommen, dass die Isomerie von Benzil und Isobenzil wahrscheinlich auf Strukturverschiedenheit beruht.



Er führt als Gründe an, dass Benzil gefärbt, das Isobenzil dagegen farblos ist und dass ferner Isobenzil als solches nicht mit Hydroxylamin in Reaction tritt. Man könnte in analoger Weise für die beiden Benzilcarbonsäuren folgende Formeln annehmen:



Dieselben würden in befriedigender Weise erklären, dass die eine Säure gefärbt und die andere ungefärbt ist und spricht diese Thatsache zweifellos zu Gunsten derselben. Dagegen scheinen mir aber die anderen Beobachtungen schwierig mit denselben in Einklang zu bringen zu sein. Der überaus leichte Uebergang der weissen Säure in die gelbe und umgekehrt würde bei fast allen Reactionen die An-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 809.

nahme fortwährender Umlagerungen bedingen, was bei dem Benzil selbst ja nicht beobachtet ist. Es müsste die Diketongruppe, $\text{CO} \cdot \text{CO}$,

und der Atomcomplex, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, mit der grössten Leichtigkeit in ein-

ander übergehen. Es wäre dann schwer verständlich, warum die beiden Säuren nicht auch zwei verschiedene Reihen von Aether liefern würden, da ja die Diphtalylsäure (Benzildicarbonensäure) einen weissen und einen gelben Dimethyläther bildet. Auch die Thatsache, dass die weisse und die gelbe Modification sich mit derselben Leichtigkeit mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin vereinigen, spricht nicht zu Gunsten einer verschiedenen Structur.

Es scheint mir daher wahrscheinlicher, dass die Isomerie beider Modificationen stereochemisch zu erklären ist und zwar entsprechend den Anschauungen, welche V. Meyer über diejenige der Benziloxime entwickelt hat. Nimmt man mit diesem Forscher an, dass sich je nach der Natur der die Wasserstoffatome des Aethers ersetzenden Atome oder Gruppen eine oder mehrere Gleichgewichtslagen bilden können, so würden, wenn man das Benzil in die Benzilorthocarbonensäure verwandelt, an Stelle der einen Configuration zwei auftreten, von denen die eine sich wesentlich bei niedrigerer Temperatur, die andere bei höherer bildet. Verwandelt man aber die saure Carboxylgruppe in die Estergruppe, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, so wird der Einfluss derselben verringert und es entsteht immer die dem Benzil entsprechende Configuration. Auch wenn ein Carbonyl in eine Oximgruppe übergeht, scheint sich, nach den bisherigen Beobachtungen, vorwiegend nur ein und dasselbe Monoxim der Benzilcarbonensäure zu bilden. Enthält aber das Benzil zwei Carboxylgruppen wie in der Diphtalylsäure, so nimmt der Einfluss der letzteren so zu, dass immer nur die farblose Modification auftritt. Sowie aber die Wirkung derselben durch Ueberführen der Säure in die Aether abgeschwächt ist, so werden je nach den Versuchsbedingungen zwei ganz verschiedene Aether, ein gelber und ein weisser, erhalten, wie dies vollkommen sicher für den Methyläther festgestellt ist.

Es ergeben sich je nach dem Einfluss der Carboxyle oder der Estergruppen nur eine oder zwei Modificationen.

Gefärbte Verbindungen,
dem Benzil entsprechend.

Gelbe Benzilcarbonensäure
Benzilcarbonensäureäther

—
Gelber Diphtalylsäureäther

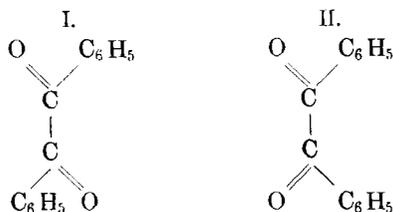
Ungefärbte Verbindungen.

Weisse Benzilcarbonensäure

—
Diphtalylsäure

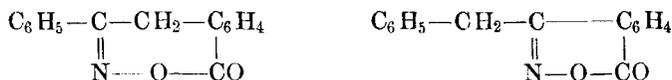
Weisser Diphtalylsäuremethylether.

Geht man von der von V. Meyer aufgestellten Formel des Benzils¹⁾ aus, welche die räumliche Lagerung veranschaulicht, so lassen sich auch die stereochemischen Formeln obiger Verbindungen entwickeln. Es bleibt aber noch zu erörtern, ob für die gefärbte Reihe die von V. Meyer für Benzil als wahrscheinlich gegebene Configuration I oder die der Formel II entsprechende zu wählen ist.



Obwohl die Gründe, welche V. Meyer für die erste Formel als dem Benzil zugehörig giebt, sehr einleuchtend sind, so dürfte es doch wichtig sein, zu versuchen, dieser Frage auch experimentell näher zu treten.

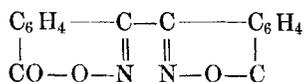
Vermuthlich lassen sich aus der Anhydridbildung Gesichtspunkte gewinnen, die dieselbe entscheiden lassen. Bekanntlich haben die Acetoxime der beiden Desoxybenzoincarbonsäuren folgende Zusammensetzung:



Das Monoxim der Benzilcarbonsäure enthält aber die Carboxylgruppe unverändert und tritt selbst bei 100° keine Anhydridbildung zwischen demselben und der Gruppe N—OH ein.

Es weist dies darauf hin, dass bei den Acetoximen der Desoxybenzoincarbonsäuren ungehinderte Drehung oder eine solche Stellung vorhanden ist, dass Wasserabspaltung eintreten kann; dass aber bei dem Monoxim der Benzilcarbonsäure diese freie Drehung aufgehoben ist und die relative Stellung der Acetoximgruppe und des Carboxyls keine Wasserabspaltung zulässt.

Bei dem Dioxim der Diphtalylsäure:



ist zweimal Anhydridbildung eingetreten.

Auch bei dem Uebergang der Diphtalylsäure in Anhydrid, welches vermuthlich entsprechend der in der Arbeit von Juillard und mir²⁾

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 613.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 218.

entwickelten Ansicht ein Dilacton ist, muss die relative Stellung der Carboxyle zu einem oder zwei Carbonylen die Anhydridbildung möglich machen.

Gerade diese Beobachtungen, dass die Anhydridbildung, welche bei freier Drehung immer möglich sein müsste, nur in einzelnen Fällen und in andern nicht auftritt, scheint mir am besten verständlich, wenn man die Isomerie der hier besprochenen Körper so erklärt, wie dies V. Meyer für die Benziloxime entwickelt hat. Doch will ich nicht unterlassen, hervorzuheben, dass ich diese Anschauung nur als die wahrscheinlichste auffasse, da ja das experimentelle Material noch nicht genügend ist, um eine so schwierige Frage bestimmt entscheiden zu können.

Auf die Discussion über diese stickstoffhaltigen Körper sowie über die Anschauungen von Hantzsch und Werner gehe ich natürlich hier als meiner Arbeit fern liegend nicht ein.

Ich werde aber meine Untersuchung über die Carbonsäuren des Benzils fortsetzen, um womöglich weitere Thatsachen zu finden, welche für diese Erörterungen von Nutzen sein können. Hr. Haas hat in meinem Laboratorium aus der Tetrachlordesoxybenzoïn-carbonsäure die Tetrachlorbenzilcarbonsäure dargestellt und gleichfalls das Auftreten einer gelben und einer weissen Modification beobachtet. Auch die Dichlorbenzilcarbonsäure soll in ähnlicher Weise untersucht werden.

Genf. Universitätslaboratorium.

194. E. A. Schneider: Einige Beobachtungen über das Verhalten der Sesquioxhydrat und einiger Salze des Eisens und Aluminiums zu einander.

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Folgenden ist eine kurze Uebersicht des Verhaltens von Thonerdehydrat gegenüber wässerigen Lösungen des Chlorids, Sulfats und Nitrats des Eisenoxyds gegeben; desgleichen ist das Verhalten des Eisenoxydhydrates gegenüber den wässerigen Lösungen der correspondirenden Aluminiumsalze in Betracht gezogen. Auch wird das eigenthümliche Verhalten der Aluminiumchloridlösungen gegenüber minimalen Mengen Schwefelsäure besprochen.