

Über isomere *o*-Ketonsäureester

von

Guido Goldschmiedt, w. M. k. Akad., und Alfred Lipschitz.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Vor etwa einem halben Jahre haben wir in kurzer Mitteilung¹ eine von uns durch Kondensation von Fluoren mit Phtalsäureanhydrid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid dargestellte Säure — die Fluorenylbenzoesäure — beschrieben, mit welcher uns eine wichtige und bemerkenswerte Tatsache festzustellen gelungen ist.

Aus dieser Säure konnte nämlich zum ersten Male mit Sicherheit die Bildung strukturisomerer Ester von *o*-Keton-säuren — Analoga der von Wegscheider entdeckten isomeren *o*-Aldehydosäuren — gewonnen werden.

Diese Beobachtung hat Hans Meyer, welcher schon früher² bemüht gewesen ist, dieses oft, aber ohne Erfolg bearbeitete Problem, und zwar an der Benzoylbenzoesäure zur Lösung zu bringen, und der auch Andeutungen für die Existenz isomerer Ester dieser Säure gewonnen hatte, veranlaßt, sich dieser Frage wieder zuzuwenden. Er hat dieselbe inzwischen³ im positiven Sinne für die genannte und andere Ketonsäuren zur Erledigung gebracht.

¹ Berl. Ber., XXXVI, 4034 (1903).

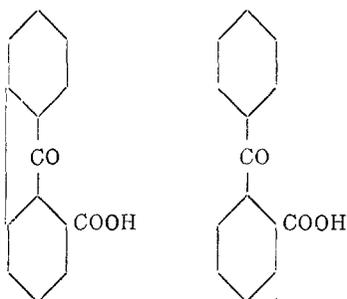
² Monatshefte für Chemie, 22, 787 (1901).

³ Monatshefte für Chemie, 25, 475 (1904).

Auch wir haben noch einige ähnliche Fälle studiert, welche den gleichen Erfolg hatten, so daß bereits eine genügende Zahl isomerer Esterpaare von *o*-Ketonsäuren bekannt ist, um die Behauptung aufstellen zu dürfen, daß diese Art der Isomerie eine ebenso allgemeine Erscheinung ist als jene der schon so lange bekannten isomeren *o*-Aldehydosäureester.

In einem der untersuchten Fälle, die im nachstehenden mitgeteilt werden sollen, ist immer nur ein und derselbe Ester zur Beobachtung gelangt, nämlich bei der Fluorenonmethylsäure (1).

Bei der großen Ähnlichkeit der Struktur dieser Säure mit jener der Benzoylbenzoesäure:



ist es nicht zweifelhaft und auch leicht verständlich, weshalb die Erscheinung bei ersterer nicht auftritt. Die Diphenylbindung, das einzige die beiden Säuren Unterscheidende, ist in diesem Falle ein Hindernis für die Ringschließung.

Der ϕ -Ester entsteht hier aus derselben Ursache nicht, welche der Bildung des Oxim- oder Hydrazonanhydrids, wie der eine ¹ von uns gezeigt hat, im Wege steht. Wenn H. Meyer aus den Resultaten seiner Untersuchungen ² zu dem Schluß kommt, daß »viele Umstände dafür sprechen«, daß die *o*-Ketosäuren im freien Zustande »Oxylaktone« sind, so kann das selbstverständlich für die Fluorenoncarbonsäure keine Geltung haben; dieser Säure muß vielmehr die Struktur einer Ketocarbonsäure zugesprochen werden. Noch in einem zweiten

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 886 (1902).

² Siehe nachstehende Abhandlung.

Falle, bei der β -Benzoylpicolinsäure, konnte bisher nur ein Ester, der bereits bekannte, erhalten werden.

o-Fluorenylbenzoesäure.¹

Die *o*-Fluorenylbenzoesäure wurde durch Kondensation von je 30 g Fluoren und 20 g fein pulverisiertem Phtalsäureanhydrid mit 40 g fein verriebenem Aluminiumchlorid erhalten; als Lösungsmittel diente bei diesem Mengenverhältnis zirka $\frac{1}{2}$ l Petroläther (Fraktion zwischen 60 und 70°). Die träge verlaufende Reaktion mußte durch Erhitzen unterstützt werden. Nach ungefähr zweistündigem Sieden wurden etwa drei Viertel des Petroläthers abdestilliert und der Rest, welcher das überschüssige Fluoren in Lösung hält, noch heiß von dem am Boden des Gefäßes fest haftenden Kondensationsprodukt abgossen. Der erkaltete Rückstand wurde mit Wasser vorsichtig zersetzt, das gebildete Aluminiumhydroxyd mit Salzsäure größtenteils in Lösung gebracht, die Fluorenylbenzoesäure dem Rückstand durch mehrmalige Extraktion mit heißer verdünnter Sodalösung entzogen und daraus durch Salzsäure gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und Eisessig zeigte sie den Schmelzpunkt 227 bis 230° (unkorr.); schon bei 220° ist Sintern der farblosen mikroskopischen Nadelchen wahrnehmbar. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv rotvioletter Farbe.

0·1776 g Substanz gaben 0·5237 g CO₂ und 0·0743 g H₂O.

In 100 Teilen:

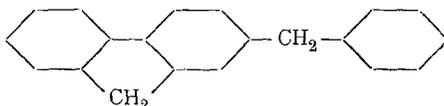
	Gefunden	Berechnet für C ₂₁ H ₁₄ O ₃
C	80·42	80·28
H	4·65	4·46

In der zitierten vorläufigen Mitteilung war die Frage nach der Struktur der Fluorenylbenzoesäure offen geblieben, insofern als die Substitution des Phtalsäurerestes in *p*-Stellung zur Diphenylbindung oder zur CH₂-Gruppe des Fluorens

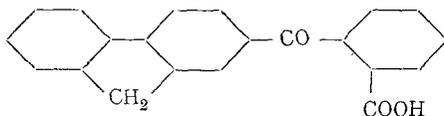
¹ Berl. Ber., XXXVI, 4035.

erfolgen konnte. Durch die Destillation der Säure mit Zinkstaub wurde aber ein Benzylfluoren erhalten, das identisch war mit dem von Goldschmiedt¹ und später von Fortner² auf anderem Weg im hiesigen Laboratorium dargestellten Benzylfluoren.

Da Fortner³ inzwischen für sein Benzylfluoren die Struktur



nachgewiesen hat, so ergibt sich hieraus für unsere Säure mit Sicherheit die Strukturformel



Zur Charakterisierung der Säure wurde das Acetylderivat und das Oximanhydrid dargestellt.

Das Acetylprodukt erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von 2 g Säure mit 6 *cm*³ Essigsäureanhydrid am Wasserbade, wobei eine klare Lösung resultiert, die mit Alkohol versetzt wurde und aus der sich beim Abdunsten des gebildeten Essigesters das Acetylderivat abscheidet. Beim Umkristallisieren aus Methylalkohol (eventuell unter Verwendung von Tierkohle) scheidet es sich in reinweißen, verfilzten Nadelchen oder warzigen Aggregaten ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit der gleichen Farbnuance wie die Säure. Beim Erhitzen sintert es bei zirka 120° und schmilzt dann unscharf bei 150 bis 160°, da es offenbar in das Anhydrid der Fluorenoylbenzoesäure übergeht und deshalb keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

Das Oximanhydrid scheidet sich beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 3 g Säure, die mit einer konzentrierten

¹ Monatshefte für Chemie, 2, 443 (1881).

² Ebenda, 23, 921 (1902).

³ Ebenda, 25, 443 (1904).

wässrigen Lösung von je 1 g salzsaurem Hydroxylamin und kristallisiertem Natriumacetat versetzt ist, schon nach kurzer Zeit ab, da es in Alkohol sehr schwer löslich ist. Es kann aus Eisessig oder Alkohol umkristallisiert werden und schmilzt dann unter Zersetzung bei 237 bis 238°. In verdünnter Kalilauge ist es unlöslich, von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit zitronengelber Farbe aufgenommen. Am Lichte färbt sich das weiße Präparat gelb.

Beim Behandeln der Säure mit Ammoniak erhält man ein in der Kälte schwer lösliches Ammonsalz, aus dessen Lösung mit Silbernitrat das weiße, lichtbeständige Silbersalz gefällt wird, das bei 100° getrocknet werden kann.

0·3012 g des Silbersalzes gaben 0·0748 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{13}OCCOAg$
Ag.....	24·83	25·65

Wie schon l. c. angegeben, erhält man durch Einwirkung von Thionylchlorid und Behandeln des gebildeten Säurechlorids mit Methylalkohol einen Ester, der von dem durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure oder des Silbersalzes mit Jodmethyl verschieden ist. Dieser schmilzt bei 126 bis 128° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, während jener einen Schmelzpunkt von 200 bis 202° besitzt und konzentrierte Schwefelsäure violettrot färbt wie die freie Säure. Auch ist er in Methylalkohol weit schwerer löslich als der erstere.

Dieser hochschmelzende Ester wurde auch auf folgendem Wege erhalten. Die Säure wurde in wasserfreiem Benzol gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt und einige Minuten am Wasserbade erhitzt, wobei das Phosphorchlorid sich auflöst. Nach dem Erkalten wurde Methylalkohol hinzugefügt und die klare Flüssigkeit mehrmals mit verdünnter Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt. Dann wurde die Benzollösung durch ein trockenes Faltenfilter gegossen und das Benzol verjagt. Es hinterblieb der bei 200 bis 202° schmelzende Ester.

Beim Behandeln der Säure mit Phosphortrichlorid und Methylalkohol entstand keine nachweisbare Menge eines der beiden Ester, sondern ein andres Produkt, welches nicht näher untersucht wurde.

0·4373 g des bei 126 bis 128° schmelzenden Esters gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2924 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{13}OCOOCH_3$
OCH_3	8·82	9·45

0·4157 g des bei 200 bis 202° schmelzenden Esters gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2918 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{13}OCOOCH_3$
OCH_3	9·26	9·45

Fluorenonoylbenzoesäure.

5 g Fluorenonoylbenzoesäure wurden in überschüssiger verdünnter Kalilauge gelöst und in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit eine mäßig konzentrierte Lösung von 3 g Kaliumpermanganat langsam hinzugefügt. Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Braunsteins wurde aus dem gelb gefärbten Filtrate mit Salzsäure das Oxydationsprodukt gefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Die lebhaft gelb gefärbte Säure schmilzt bei 248 bis 250° (unkorr.) und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe.

Um das Silbersalz zu erhalten, wurde das Ammonsalz durch Abdampfen einer Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak dargestellt. Aus der wässrigen Lösung desselben wurde mit etwas mehr als der theoretischen Menge Silbernitrat das lichtbeständige Silbersalz gefällt, welches nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol bei 100° getrocknet wurde.

0·4524 g Substanz gaben 0·1112 g Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}O_2COOAg$
Ag	24·58	24·83

Esterifikation des Silbersalzes mit Jodmethyl. Das Silbersalz wurde mit frisch destilliertem Jodmethyl übergossen und einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wurde von dem ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert. Nach dem Abdunsten des Jodmethyls hinterbleibt ein gelber Rückstand, der aus Eisessig umkristallisiert werden konnte. Schmelzpunkt: 160 bis 162°. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit zitronengelber Farbe.

0·3474 g Substanz ergaben 0·2397 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}O_2COOH_3$
OCH_3	9·10	9·06

Derselbe Ester wird auch erhalten, wenn man die Säure, welche in Methylalkohol schwer löslich ist, mit Methylalkohol übergießt, konzentrierte Schwefelsäure (zirka 1 cm^3 pro 1 g) hinzufügt und 2 bis 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf Kristallsoda gegossen, mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden durch ein trockenes Faltenfilter gegossen, das Chloroform abdestilliert und der ölige Rückstand durch Übergießen mit Methylalkohol zur Kristallisation gebracht.

Darstellung eines Esters aus dem Säurechlorid. Die Säure wurde unter mäßigem Erwärmen in Thionylchlorid gelöst, das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt und der gelb gefärbte Rückstand mit Methylalkohol behandelt, wobei ein in dem zugesetzten Methylalkohol schwer lösliches Produkt entstand, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 184 bis 186° zeigte und sich im Gegensatz

zu dem früher beschriebenen Ester in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe (wie die freie Säure) löst.

Die Methoxylbestimmung liefert folgenden Wert:

0·2573 g Substanz ergaben 0·1713 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}O_2COOCH_3$
OCH ₃	8·78	9·06

Derselbe Ester wurde auch bei der Behandlung des mit Phosphortri- oder -pentachlorid dargestellten Säurechlorides mit Methylalkohol erhalten.

Auch von der Fluorenonoylbenzoesäure wurde ein Acetyl-derivat durch Erhitzen der Säure mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und Fällen des gebildeten Produktes mit Alkohol dargestellt. Es schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 178 bis 180° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

Naphtoylbenzoesäure.¹

Die Säure wurde nach der Angabe von Gabriel und Colman² dargestellt und nur durch Umkristallisieren aus Benzol unter Anwendung von Tierkohle gereinigt, zeigte dann aber noch nicht genau den angegebenen Schmelzpunkt. Trotzdem wurde daraus durch dreistündiges Erhitzen mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure (1 cm³ für je 1 g Säure) ein Ester dargestellt, der, wie früher bei dem

¹ Nachdem wir die Entstehung isomerer Ester bei der Fluorenonoylbenzoesäure festgestellt hatten, drängte sich uns mit Rücksicht auf den Umstand, daß die Benzoylbenzoesäure bis dahin immer ein negatives oder zweifelhaftes Resultat ergeben hatte, die Ansicht auf, es könnte vielleicht die Größe des in die Benzoesäure substituierend eintretenden Säureradikals für die Möglichkeit der Bildung der isomeren Ester von Belang sein. Aus diesem Grunde haben wir auch die Naphtoylbenzoesäure in den Kreis der Untersuchungen einbezogen und Diphenylenoxyd-keto-*o*-Benzoesäure sowie Carbazol-keto-*o*-Benzoesäure zu gleichem Zwecke dargestellt. Die Beschreibung dieser neuen Substanzen und ihrer Derivate soll gelegentlich folgen.

² Berl. Ber., 33, 448.

Fluorenonylbenzoesäureester nach der Neutralisation mit Soda, der Lösung mit Chloroform entzogen wurde. Nach dem Verjagen des Chloroforms hinterblieb ein gelbliches Öl, das nach dem Übergießen mit Methylalkohol beim Reiben mit einem Glasstäbchen schnell kristallisierte. Der so erhaltene Ester wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Er scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in großen glänzenden Kristallen ab und zeigt den Schmelzpunkt 117 bis 120°. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv gelber Farbe, die bei längerem Stehen in Rot übergeht, während schon minimale Spuren der freien Säure konzentrierte Schwefelsäure intensiv violett färben. Die Methoxylbestimmung ergab folgenden Wert:

0·2312 g Substanz gaben 0·1832 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{11}OCOCH_3$
OCH ₃	10·45	10·69

Herr Prof. Pelikan, der die Liebenswürdigkeit hatte, die Kristalle durch Herrn Franz Bier messen zu lassen, teilt darüber folgendes mit:

»Die Kristallform ist monoklin. Nimmt man die Flächen m , a , c und d als (110), (100), (001) und ($\bar{1}01$) (siehe beistehende Figur), so ergibt sich das Achsenverhältnis

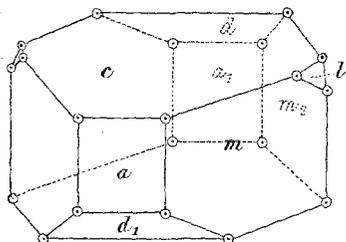


Fig. 1.

$$a : b : c = 1 \cdot 3561 : 1 : 1 \cdot 0897,$$

$$\beta = 74^\circ$$

und die nicht an allen Kristallen auftretende Fläche l erhält das Zeichen (121).

Die lichtgelb gefärbten Kristalle besitzen eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (110). Die Ebene der optischen Achsen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Auf (100) tritt die erste positive Bisektrix nahezu normal aus. Der Achsenwinkel ist klein.

Winkeltabelle.

	Gemessen	Gerechnet
* (100)—(110)	52° 31'	
(110)—($\bar{1}$ 10)	74° 57'	74° 59'
($\bar{1}$ 00)—($\bar{1}$ 01)	61° 12' 30''	61° 13' 30''
* ($\bar{1}$ 01)—(001)	44° 46' 30''	
* (001)—(100)	74°	
(110)—(001)	80° 23'	80° 20' 40''
(121)—(110)	24° 15'	24° 21'
(121)—($\bar{1}$ 10)	66° 50'	66° 42'
(121)—(001)	61° 20'	61° 19' 10''
(121)—(100)	64° 52'	64° 54' 40''

Die der Berechnung des Achsenverhältnisses zu Grunde liegenden Winkel sind mit * bezeichnet.«

Der beschriebene Ester wurde sodann mit alkoholischer Kalilauge in der Siedehitze verseift und daraus nach starkem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure die Naphtoylbenzoesäure in ganz reinem Zustande vom angegebenen Schmelzpunkt erhalten. Es empfiehlt sich somit dieser Weg zur Reindarstellung der Säure und die folgenden Versuche wurden auch mit derart gereinigter Säure ausgeführt.

Veresterung mit Alkohol und Salzsäure. In die methylalkoholische Lösung der Säure wurde Chlorwasserstoff ohne Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet und die Lösung sodann bei Zimmertemperatur einige Stunden stehen gelassen. Die mit Sodalösung schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde mit Chloroform erschöpft, aus dem sich beim Abdunsten der früher beschriebene Ester abscheidet, wie durch den Mischungsschmelzpunkt und die Farbenreaktion mit Schwefelsäure nachgewiesen wurde.

Esterifikation des Silbersalzes mit Jodmethyl. Das aus dem Ammonsalz durch Fällen mit Silbernitrat bereitete Silbersalz wurde mit Jodmethyl übergossen, wobei es sich auflöst. Aber schon bei Zimmertemperatur beginnt nach kurzer

Zeit die Abscheidung von Jodsilber, das nach etwa 3 Stunden abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat erhält man gleichfalls den Ester vom Schmelzpunkt 117 bis 120°.

Unerwarteterweise entstand derselbe Ester auch durch Behandeln des mit Thionylchlorid dargestellten Säurechlorids mit Methylalkohol.

Hingegen gelang es, den isomeren Ester aus dem mit Phosphortri- oder -pentachlorid bereiteten Säurechlorid zu erhalten.

Die Säure wurde unter Erwärmen in Phosphortrichlorid gelöst, wobei sich schon während des Erhitzens ein kristallinisches Produkt abscheidet. Nach dem Entfernen des überschüssigen Trichlorids im Vakuum wurde der Rückstand mit Methylalkohol behandelt, mit Wasser verdünnt, mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und die Flüssigkeit sodann mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden durch ein trockenes Faltenfilter gegossen und das Chloroform abdestilliert. Es hinterblieb ein zähes, gelbliches Öl, das beim Übergießen mit Methylalkohol und Reiben mit einem Glasstäbchen sofort erstarrte. Aus Methylalkohol umkristallisiert, erhält man den Ester in schönen Kristallen vom Schmelzpunkt 134 bis 137°. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe wie die Säure.

Die Methoxylbestimmung ergab aus:

0·2496 g Substanz 0·1996 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{11}OCOCH_3$
OCH_3	10·55	10·69

Herr Prof. Dr. Pelikan teilte über die Kristalle folgendes mit:

»Die Kristalle sind monoklin und sehr flächenarm. Meistens ist nur ein aufrechtes Prisma ($m = 110$) vorhanden, das durch die Fläche c , die als (001) genommen wurde, abgestutzt wird. Außerdem erscheinen an dem einen Ende der Kristalle zuweilen Pyramidenflächen in verschiedenen Lagen. Nimmt man eine

davon als $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ (p in beistehender Figur), so erhalten die beiden anderen die Zeichen $\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ und $\bar{2}\bar{2}\bar{3}$. Das Achsenverhältnis ist dann $a:b:c = 0.6138:1:1.5430$ und $\beta = 67^\circ 16'$. Spaltblättchen nach (001) ergeben einen Achsenaustritt. Achsenebene ist die Symmetrieebene.

Die gemessenen Winkel (Mittelwerte) sind folgende:

$$\begin{aligned} m:m_4 &= 59^\circ 3' \\ m:m_2 &= 120^\circ 57' \\ m:c &= 70^\circ 21' \\ m_2:p &= 33^\circ 10' \\ m_3:p &= 60^\circ \quad \ll \end{aligned}$$

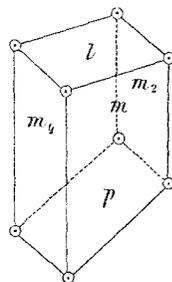


Fig. 2.

Derselbe Ester entsteht auch, wenn man das Chlorid wie bei der Fluorenylbenzoesäure mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung bereitet und mit Methylalkohol behandelt.

Fluorenonmethylsäure (1).

Äthylester. Der eine von uns hat vor einiger Zeit¹ einen Äthylester dieser Säure aus dem mittels Thionylchlorid bereiteten Säurechlorid dargestellt. Derselbe Ester wurde nun auch noch erhalten bei der Esterifikation des mit Phosphortrichlorid gewonnenen Chlorids, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl und bei der Veresterung mit wenig konzentrierter Schwefelsäure.

Der Schmelzpunkt der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Ester war stets derselbe, 84 bis 86°.²

Je zwei nach verschiedenen Methoden bereitete Präparate ergaben gemischt dieselbe Schmelztemperatur.

Methylester. Dieser Ester wurde nach denselben verschiedenen Verfahren dargestellt, die zur Bereitung des Äthylesters gedient hatten; er stellt schöne, gelbe, glänzende

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 886 (1902).

² In der zitierten Abhandlung ist ein Druckfehler stehen geblieben; der Schmelzpunkt ist dort irrtümlich um 10° tiefer angegeben, was auch durch Kontrolle des alten Präparates festgestellt worden ist.

Nadeln dar, die bei 86 bis 89° schmelzen, und dieselbe Verflüssigungstemperatur zeigen auch Gemische von je zwei auf verschiedenem Wege erhaltenen Präparaten.

0·4385 g Substanz gaben 0·4376 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_7OCOCH_3$
OCH ₃	13·16	13·03

Beide Ester geben, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, schon in der Kälte sofort dieselbe schön bordeauxrote Lösung, die auch die freie Säure liefert, und aus beiden Präparaten wurde durch Verseifung die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 193° wiedergewonnen.

In der Einleitung wurden die Gründe hervorgehoben, welche die Ketonsäurestruktur für die Fluorenonmethylsäure (1) sehr wahrscheinlich machen; sie haben Geltung auch für die Ester.

Zusammenfassung.

Alle Ester, welche die gleiche Farbenreaktion geben wie die zugehörige freie Säure, besitzen den höheren Schmelzpunkt und wurden aus dem Chlorid erhalten, während die niedriger schmelzenden aus dem Silbersalz mit Jodmethyl oder durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure entstehen. Eine Ausnahme bildet nur die Naphtoylbenzoesäure insofern, daß auch das mit Thionylchlorid bereitete Säurechlorid den Ester mit niedrigem Schmelzpunkt liefert.
