

Über isomere Ester aromatischer Ketonsäuren

von

Dr. Hans Meyer.

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

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

Bredt¹ hat zuerst, gelegentlich seiner Untersuchungen über Lävulinsäure, die Hypothese aufgestellt, daß allen bisher als γ -Ketonsäuren aufgefaßten Substanzen die Oxylaktonformel zuzuteilen sei.

Bald darauf fand Graebe im Vereine mit Kohn und Huguenin,² daß das sogenannte Resorcinphtalein (Dioxybenzoylbenzoesäure) und die Diäthylamidomethoxybenzoylbenzoesäure sich auffallenderweise nicht unter dem Einfluß von wasserentziehenden Mitteln (konzentrierter Schwefelsäure) in Anthrachinone umwandeln lassen.

Er schloß daraus,³ daß diese beiden Säuren Oxylaktone seien, während er für die übrigen Benzoylbenzoesäuren die γ -Ketonformel beibehielt.

Dieser Annahme wurde indessen von G. Heller⁴ die Begründung entzogen, welcher nachwies, daß die beiden von Graebe untersuchten Säuren (und ebenso die *p*-Oxybenzoylbenzoesäure) beim Erhitzen mit Schwefelsäure sulfuriert werden und dann einer Kondensation nicht mehr zugänglich sind.

Verhindert man die Sulfurierung durch Substitution mittels einer die Ringbildung nicht beeinflussenden Gruppe (Brom), so läßt sich wieder Anthrachinonbildung erzielen.

¹ Annalen, 236, 225.

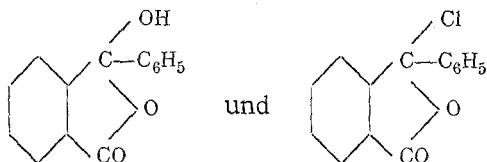
² Archives des sciences phys. et nat. de Genève, 1893, II, 92.

³ Siehe auch Berl. Ber., 28, 29 (1895).

⁴ Berl. Ber., 28, 312 (1885).

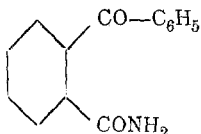
Inzwischen hatten Haller und Guyot¹ gefunden, daß das Benzoylbenzoesäurechlorid (welches sie mittels PCl_5 erhalten hatten) unter Zuhilfenahme von Aluminiumchlorid mit Benzol zu Phtalophenon kondensierbar sei. Andererseits gelang es ihnen, als Zwischenprodukt der Kondensation von Phtalylchlorid und Benzol geringe Mengen Benzoylbenzoesäure zu isolieren.

Sie schließen daraus, daß der Benzoylbenzoesäure respektive ihrem Chlorid die Formeln



zukommen müssen.

Zwei Jahre nach der ersten Publikation der französischen Forscher konnten nun aber Graebe und Ullmann² zeigen, daß man durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylbenzoesäure ein Amid erhält, welches durch den Hofmann'schen Abbau in *o*-Amidobenzophenon verwandelt werden kann, somit jedenfalls die Formel



besitzt.

Auch wird das mittels Chlorphosphor dargestellte Chlorid der Benzoylbenzoesäure durch Erhitzen leicht in Anthrachinon verwandelt. Da übrigens beim Abbau des Säureamids nur etwa die Hälfte desselben in Amin und die andere Hälfte in *o*-Benzoylbenzoesäure zurückverwandelt wird, so »wäre es nicht unmöglich, daß bei all diesen Derivaten der *o*-Benzoylbenzoesäure Gemenge der beiden tautomeren Verbindungen vorliegen«.

¹ Compt. rend., 119, 140 (1894); Bull., (3) 25, 52 (1901).

² Annalen, 291, 9.

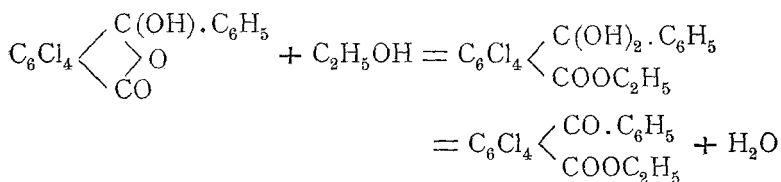
Haller und Guyot drücken sich noch viel bestimmter über diese Tautomerie aus: »Le tautomérisme du chlorure de l'acide benzoylbenzoïque se trouve donc nettement établi puisque, d'une part, traité par le benzène, il donne de la diphenylphtalide, et que d'autre part, traité par l'ammoniaque il donne un amide transformable en *o*-amidobenzophenone par l'hypobromite de soude.«

Um diese Tautomerie zu erweisen, stellten Haller und Guyot auf fünf verschiedene Arten den Methylester der Säure dar,¹ konnten aber stets nur einen und denselben Ester erhalten.

Immerhin drängten sie ihre Resultate — speziell die Bildungsweise des Esters aus dem Silbersalz und Jodmethyl — dazu, ihre ursprüngliche Ansicht zu verlassen und dem Ester die Ketonsäureformel zu vindizieren.

Graebe² vertritt in seiner letzten, diesen Gegenstand behandelnden Arbeit dieselbe Ansicht. Beim Esterifizieren der 3,6-Dichlor- und Tetrachlorbenzoylbenzoesäure erhielt er mit Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte (und ebenso aus dem Silbersalz mit Jodalkyl) fast quantitativ einheitliche Methyl- und Äthylester.

Diese Ausnahmen von der V. Meyer'schen Regel wurden durch die Gleichungen:



interpretiert.

Die Ester der Benzoylbenzoesäuren sind danach Keton-säurederivate, während das gemischte Anhydrid der Benzoylbenzoesäure und Essigsäure wegen der von Pechmann beobachteten quantitativen Überführbarkeit in Diphenylphtalid als Derivat der tautomeren Formel angesprochen wird.

¹ Compt. rend., 130, 1213 (1900); Bull. (3), 25, 54 (1901).

² Berl. Ber., 33, 2026 (1900).

Die Frage nach der Konstitution der aromatischen γ -Keton-säuren ist in ein neues Stadium getreten, seit es mir sowie Goldschmiedt und Lipschitz gelungen ist, isomere Ester derselben darzustellen.

Es ist mit dem Nachweis, daß diese Derivate außerordentlich stabil sind, vor allem die Meinung von Haller und Guyot widerlegt worden, daß Alkylderivate der Oxylaktonform entweder überhaupt nicht existenzfähig oder doch sehr labil sein müßten.

Dagegen konnte bisher nicht entschieden werden, welche Konstitution die einzelnen Reihen von Estern besitzen, noch hatte sich ein Anhaltspunkt dafür ergeben, welche Formel den freien Säuren respektive ihren Lösungen zuzuteilen sei.

Die vorliegende Untersuchung dürfte geeignet sein, einiges zur Klärung dieser Fragen beizutragen. Insbesondere lassen sich die folgenden Thesen aufstellen:

1. Aus der Überführbarkeit des (mittels Phosphorpentachlorid dargestellten) Benzoylbenzoesäurechlorids in Phtalophenon läßt sich nicht auf die Oxylaktonformel der ersteren schließen.

2. Ebensowenig ist die Überführbarkeit dieses Chlorids mittels Ammoniak in das normale Säureamid ein Argument dafür, daß ersterem die Ketonsäureformel zukomme.

3. Man ist aber auch nicht berechtigt, zur Erklärung dieser anscheinend einander widersprechenden Beobachtungen eine Umlagerung des Säurechlorids je nach den Versuchsbedingungen anzunehmen.

4. Auch die Überführbarkeit des Säurechlorids in Anthrachinon ist nicht für die Konstitutionsbestimmung dieses Derivates verwertbar.

5. Die freien *o*-Ketonsäuren bilden weder in fester Form noch in Lösung tautomere Gemische, sondern besitzen eine einheitliche Formel, und zwar wahrscheinlich die Laktonformel.

6. Die niedriger schmelzenden Ester, welche keine oder nur geringe Schwefelsäurereaktion zeigen und aus den Silbersalzen erhältlich sind, besitzen dieselbe Konstitution wie die freien Säuren, also wahrscheinlich auch die ψ -Form.

Experimenteller Teil.

Am Schlusse meiner letzten Mitteilung habe ich die Hoffnung ausgesprochen, die beiden isomeren Chloride der Benzoylbenzoesäure in reiner Form vergleichen zu können.

Es hat sich denn auch die Reindarstellung des Chlorids mittels Thionylchlorid ganz leicht ausführen lassen, wenn absolut reine, kristallwasserfreie Säure und ganz reines, farbloses Thionylchlorid verwendet wurde.

Die Reaktion wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen und das überschüssige Thionylchlorid durch einen auf 50° erwärmten, getrockneten Luftstrom im Vakuum entfernt.

So wurde das Chlorid als vollkommen farbloser Sirup erhalten, der weder durch andauerndes Abkühlen im Chlorcalciumkältegemisch, noch durch Impfen mit einem nach Haller und Guyot dargestellten Präparate des zweiten, bei 68 bis 71° schmelzenden, isomeren Chlorids zum Erstarren gebracht werden konnte.

Die Analyse, welche in Folge der großen Empfindlichkeit des Chlorids gegen Luftfeuchtigkeit nicht absolut genau sein kann, ergab für den Chlorgehalt (in Präparaten von verschiedener Darstellung):

14·0 und 13·6⁰/₀.

Berechnet für C₁₄H₉O₂Cl: 14·5⁰/₀ Chlor.

Es wurde auch die Menge Methylester bestimmt, welche aus einem gewogenen Quantum Säurechlorid gebildet wird.

1·24 g Chlorid lieferte 1·18 g Methylester.

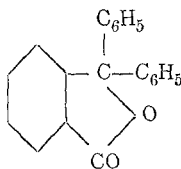
Berechnet 1·26 g.

Mit diesem reinen Benzoylbenzoesäurechlorid wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche ausgeführt.

Kondensation des flüssigen Benzoylbenzoesäurechlorids mit Benzol.

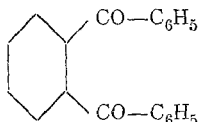
Nach den bereits angeführten Versuchen von Haller und Guyot läßt sich das feste (mittels Phosphorpentachlorid

bereitete) Benzoylbenzoesäurechlorid unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid mit Benzol zu Phtalphenon



kondensieren. Die Ausbeute betrug 75%.

Es war somit die Möglichkeit vorhanden, daß aus dem isomeren flüssigen Chlorid bei gleicher Behandlung *o*-Dibenzoylbenzol



entstehen werde.

20 g Chlorid wurden mit 200 cm^3 trockenen, thiophenfreien Benzols versetzt und in die auf 50° erwärmte Lösung so rasch, als es die sofort eintretende lebhafte Reaktion gestattete, 20 g Aluminiumchlorid eingetragen. Die violettrot gefärbte Lösung wurde noch etwa eine halbe Stunde lang bis zum nahezu vollständigen Aufhören der Salzsäureentwicklung am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten und zweistündigem Stehen wurde in Wasser gegossen und konzentrierte Salzsäure zugesetzt.

Die nunmehr schwach gelb gefärbte Benzolschicht wurde von der farblosen wässerigen Aluminiumchloridlösung abgehoben, mit Sodalösung geschüttelt — wobei nichts Organisches extrahiert wurde — und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols verblieb ein schwach gelb gefärbter, geruchloser Sirup, der beim Anrühren mit etwas Äther und Methylalkohol rasch kristallisierte.

Die vollkommen erstarrte Masse wurde in heißem Methylalkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 114/5° gefällt. Ausbeute 23·2 g, berechnet 23·4 g an reiner Substanz, welche sich nach allen Eigenschaften als Phtalphenon erwies.

Das vorliegende Verfahren ist somit jedenfalls das beste und vorteilhafteste zur Darstellung des Diphenylphthalids.

Da also auch aus dem flüssigen Benzoylbenzoesäurechlorid ausschließlich Phthalphenon entsteht, läßt sich der Schluß von Haller und Guyot, daß dem festen Chlorid die Phthalidformel zuerteilt werden müsse, nicht mehr aufrecht erhalten.

Einwirkung von Ammoniak auf das flüssige Säurechlorid.

Trägt man das flüssige *o*-Benzoylbenzoesäurechlorid in auf 0° gehaltenes, konzentriertes wässriges Ammoniak ein, so erhält man sofort eine Ausscheidung von Benzoylbenzoesäureamid, dem indes reichliche Mengen an Ammonsalz beigemischt sind. Mit dem festen Chlorid verläuft der Versuch in gleicher Weise, nur wurde hiebei noch ein Nebenprodukt (Nitril?) isoliert, dessen Untersuchung noch aussteht.

Wesentlich glatter erfolgt die Bildung des Säureamids, wenn man von den Estern ausgeht, und zwar liefern beide Isomere mit nahezu quantitativer Ausbeute das Amid, wenn man sie längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit konzentriertem wässrigem Ammoniak in Berührung läßt.

Aus diesen Versuchen folgt, daß auch die Bildung des Säureamids nicht als Mittel zur Konstitutionsbestimmung herangezogen werden kann.

Einwirkung höherer Temperatur auf das flüssige Benzoylbenzoesäurechlorid.

Beim Erhitzen bis auf ungefähr 130° bleibt das Säurechlorid unverändert, was daraus zu entnehmen ist, daß es alsdann noch klar löslich ist und mit Alkohol den hochschmelzenden Ester gibt.

Wird die Temperatur gesteigert, so beginnt lebhaftere Salzsäureentwicklung und bei 330 bis 350° (unkorr.) destilliert ein gelb gefärbtes Öl, das rasch vollkommen erstarrt und durch Schmelzpunkt des umkristallisierten Produktes, Sublimierbarkeit und Anthranolreaktion als reines Anthrachinon erkannt wurde.

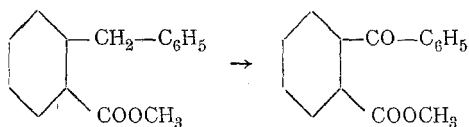
Ein Parallelversuch mit festem Säurechlorid zeigte, daß beide Isomere sich im wesentlichen in gleicher Weise beim Erhitzen verhalten.

Sonach liefert uns auch die Überführbarkeit der Säurechloride in Anthrachinon keinen Anhaltspunkt für die Ermittlung ihrer Formeln.

Weitere Versuche, die Konstitution der isomeren Benzoylbenzoesäureester aufzuklären.

1. Versuch der Synthese eines der isomeren Ester.

Wenn es gelänge, von der Benzylbenzoesäure — deren Formel eindeutig ist — ausgehend, durch Oxydation des Esters nach dem Schema:



zu einem Ketonsäureester zu gelangen, so müßte derselbe mit einem der beiden Benzoylbenzoesäureester identisch sein und dadurch wäre die Konstitution der letzteren aufgeklärt.

Zur Darstellung der Benzylbenzoesäure wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Ullmann¹ folgendermaßen verfahren:

20 g *o*-Benzoylbenzoesäure wurden mit 40 g granuliertem Zink und 250 g 75prozentiger Essigsäure 4 Stunden lang gekocht, vom unangegriffenen Zink abgossen und die heiße Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, bis die entstandene Benzhydrylbenzoesäure auszukristallisieren begann. Nach dem Erkalten wurde filtriert und aus dem Filtrate der Rest des Laktons, auch nahezu rein, gefällt. Das mit Soda-lösung gewaschene Produkt wurde in Partien von 10 g mit 30 cm³ Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.6 und 1 g rotem Phosphor im Kohlensäurestrom 3 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und

¹ Annalen, 291, 23 (1896).

filtriert. Der Filtrerrückstand wurde mit Sodalösung ausgekocht, filtriert und die entstandene bereits nahezu reine Benzylbenzoesäure durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Durch Umkristallisieren aus schwach verdünntem Methylalkohol wird die Säure ganz rein in Form langer Nadeln erhalten, die beim Reiben stark elektrisch werden.

Die Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert und in das Silbersalz verwandelt, das aus sehr viel kochendem Wasser in Form schöner verästelter Nadeln kristallisiert.

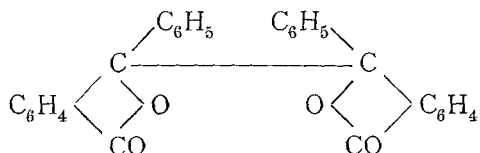
Durch Erwärmen mit Jodmethyl wurde daraus der Methyl-ester als farblose, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit erhalten; derselbe Körper entstand auch aus dem mittels Thionylchlorid dargestellten Säurechlorid und Methylalkohol. 0·421 g lieferten 0·437 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	13·7	13·7

10 g des Esters wurden mit der berechneten Menge chromsauren Natrons und 200 g Essigsäure erst eine Stunde lang ganz schwach und dann noch bis zur Vollendung der Reduktion der Chromsäure auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt.

Als Oxydationsprodukt wurde neben 3 g mit Wasserdampf flüchtigem, unverändertem Ester ausschließlich das von Ullmann¹ beschriebene, bei der direkten Reduktion von Benzoylbenzoesäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehende Dilakton



erhalten. Kleine Kriställchen (aus Xylol) vom Schmelzpunkt 265° in der geschlossenen Kapillare.

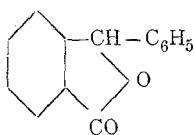
¹ Annalen, 291, 19 (1896).

2. Reduktion des Benzoylbenzoesäureesters.

Der nachfolgende Versuch wurde mit beiden isomeren Estern mit gleichem Resultat vorgenommen.

5 g Ester wurden mit 10 g Zink und 100 g 90prozentiger Essigsäure gekocht.

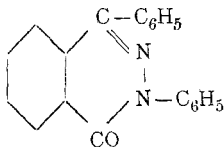
Nach einer Stunde waren die Ester noch nahezu unverändert. Nach weiteren 8 Stunden waren sie unter Verseifung zu fast reinem Benzhydrylbenzoesäurelaktone



reduziert worden und daneben bloß noch geringe Mengen eines hochschmelzenden methoxyfreien Körpers entstanden.

3. Einwirkung von Phenylhydrazin auf die isomeren Ester.

Während, wie ich gezeigt habe, eine alkoholische Phenylhydrazinlösung bei zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade die Ester nicht alteriert, werden dieselben von der unverdünnten Base bei höherer Temperatur vollständig unter Bildung von Benzoylbenzoesäurephenylhydrazon



verseift.

Mit dem höher schmelzenden Ester gelingt die Operation schon beim Erhitzen der beiden Substanzen auf 100°; der andere Ester, welcher schwerer reagiert, wird indes beim Siedepunkt des Phenylhydrazins ebenfalls vollständig umgewandelt.

Das so erhaltene Hydrazon — hübsche gelbe Nadelchen aus siedendem Methylalkohol — erwies sich in allen Stücken identisch mit einem nach Roser¹ aus Benzoylbenzoesäure dargestellten Präparat. Nur ist der Schmelzpunkt wesentlich niedriger, als ihn Roser angibt, 162 bis 163° statt 180 bis 182°. Die Angabe in Roser's Arbeit beruht jedenfalls auf einem Druckfehler.

Isomere Ester aus substituierten Benzoylbenzoesäuren.

Um nachzuweisen, daß die Existenzfähigkeit beider Esterformen nicht auf die Benzoylbenzoesäure beschränkt ist, wurden noch die *p*-Oxybenzoylbenzoesäure, die *p*-Toluybenzoesäure und die Tetrachlorbenzoylbenzoesäure untersucht.

Alle drei Säuren lieferten je zwei stabile Methylester.

Ester der *p*-Toluy-*o*-benzoesäure.

Ein Methylester der *p*-Toluy-*o*-benzoesäure ist bereits von Friedel und Crafts und später von Limpricht dargestellt worden. Erstere geben den Schmelzpunkt 54°, letzterer 66° an. Mein sorgfältig gereinigtes Präparat (aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure sowie aus dem Kalisalz mittels Dimethylsulfat erhalten) schmolz bei 61°.

Es ist übrigens dieser Schmelzpunkt — und dies ist eine fast allgemeine Eigenschaft der Schmelzpunkte der Ester von Aldehyd- und Ketonsäuren der aromatischen Reihe — nicht ganz scharf. Bereits mehrere Grade unter dem Schmelzpunkt beginnt die Substanz zu erweichen und durchscheinend zu werden.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird der Ester nur minimal gelb gefärbt.

Der isomere Methylester wurde aus dem mittels Thionylchlorid dargestellten flüssigen Chlorid erhalten.

Er schmilzt bei 71 bis 72° und ist dem anderen Ester sehr ähnlich, nur in den Lösungsmitteln etwas schwerer löslich. Er kristallisiert sehr hübsch aus 90prozentigem Methylalkohol. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt intensive Gelbfärbung.

¹ Berl. Ber. 18, 805 (1885).

0·325 g gaben 0·295 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	12·2	12·0

Eine Mischung aus ungefähr gleichen Mengen der beiden Ester schmilzt bei 48 bis 49°.

Ester der *p*-Oxybenzoylbenzoesäure.

Die beiden isomeren Methylester besitzen bemerkenswerterweise nahezu den gleichen Schmelzpunkt; wie in vielen Fällen, liefert indes auch hier die Bestimmung des Mischungsschmelzpunktes den Beweis für die Verschiedenheit der zwei Substanzen.

Der Fall, daß zwei isomere Ester nahezu den gleichen Schmelzpunkt besitzen, ist übrigens nicht alleinstehend, da nach Wegscheider¹ auch die Schmelzpunkte der Methylnoropiansäureäthylester nur um 1 bis 2° differieren.

Der eine Ester wurde aus der Säure durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten. Er fällt, falls nicht ganz reine Säure zu seiner Darstellung genommen wurde, zuerst harzig und schwach rötlich oder gelblich gefärbt aus, kann aber leicht durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt werden. Schmelzpunkt 134°.

0·332 g gaben 0·313 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	12·84	12·45

Der isomere Ester, mittels Thionylchlorid erhalten, kristallisiert nur dann leicht — dann aber in sehr schönen Kristallen (aus Methylalkohol oder Essigsäure) — wenn die benutzte Oxybenzoylbenzoesäure vollkommen rein und farblos war. Er schmilzt bei 134 bis 135°.

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 792 (1903).

0·301 g gaben 0·285 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	12·84	12·5

Ein Gemisch ungefähr gleicher Mengen beider Ester schmilzt bei 112 bis 114°.

Die Ester unterscheiden sich auch durch die Verschiedenheit der Färbung, mit der sie sich in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Der erst beschriebene Ester färbt die Flüssigkeit schwach zitronengelb, der andere intensiv orangegeb.

Isomere Ester der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure.

Darstellung der Säure.

Einfacher als nach Kircher¹ läßt sich diese Substanz folgendermaßen bereiten:

Käufliche Tetrachlorphtalsäure wird durch Destillation in das Anhydrid verwandelt. Letzteres feingerieben in Benzol aufzuschwemmen, wie es Kircher vorschreibt, ist unbequem, da das Anhydrid beim Pulverisieren und Reiben stark elektrisch wird. Man schlägt vielmehr bloß die Schmelze in kleine Stücke und erhitzt unter Rückfluß mit der zehnfachen Menge Benzol. Letzteres muß trocken und thiophenfrei sein. Sobald klare Lösung eingetreten ist, läßt man auf etwa 40° abkühlen, setzt für je 50 g Anhydrid 75 g Aluminiumchlorid auf einmal hinzu und erhitzt vorsichtig, bis lebhafte Salzsäureentwicklung beginnt.

Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, kocht man noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade und läßt unter häufigem Umschütteln — um die ausgeschiedene Aluminiumchloriddoppelverbindung in feinverteilter Form zu erhalten — erkalten.

Hierauf wird filtriert und die vom Benzol getrennte Masse in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salzsäure übergossen, dann mit Wasser verdünnt und die gelbliche bröckelige Masse abgesaugt. Nach gründlichem Waschen, erst mit ver-

¹ Ann. 238, 338 (1887).

dünnter Salzsäure und hierauf mit Wasser, wird mit verdünnter Kalilauge gekocht, siedend heiß von geringen Mengen ungelöst bleibenden Harzes abfiltriert und erkalten gelassen. Die farblose Lösung scheidet dabei reichliche Mengen an tetrachlorbenzoylbenzoesaurem Kali in schönen Kristallflittern aus. Weitere Mengen liefert das konzentrierte Filtrat. Aus dem mit etwas Wasser gewaschenen Salze erhält man beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure die freie Säure sofort rein und kristallinisch. Auch durch Ansäuern des letzten Filtrates wird noch ein wenig Säure erhalten, die durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol auf den richtigen Schmelzpunkt (201°) gebracht werden kann.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Einwirkung von Dimethylsulfat.

Wird das Kalisalz der Säure in Wasser suspendiert und mit Dimethylsulfat andauernd geschüttelt und die trübe Flüssigkeit nach dem Verschwinden der Tropfen des Alkylierungsmittels mit Chloroform extrahiert, so hinterläßt letzteres nach dem Abdampfen in ziemlich guter Ausbeute den von Kircher zuerst beschriebenen, bei 92° schmelzenden Ester, der durch Umkristallisieren aus 90prozentigem Methylalkohol in prachtvollen Nadeln erhalten werden kann.

Darstellung des Tetrachlorbenzoylbenzoesäurechlorids.

Kircher¹ hat beim fünfstündigen Erhitzen der Säure mit Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohre auf 140 bis 150° ein Chlorid erhalten, das nach der Reinigung schwach gelb gefärbte glänzende Nadelchen bildete, die bei 183° schmolzen.

In seiner Dissertation schreibt er über dasselbe: »Gegen Alkohol ist dieses Chlorid sehr beständig, verwandelt sich aber bei der Behandlung mit Natriumalkoholat nicht in den entsprechenden Äther, sondern in die Säure. Ebenso beständig ist es gegen Wasser und kohlen-saure Alkalien.« Die in Liebig's Annalen reproduzierte Arbeit² enthält diese Angaben nicht.

¹ Dissertation, München, 1885, p. 39 bis 40.

² Annalen, 238, 342 (1887).

Dasselbe Chlorid wird mit quantitativer Ausbeute mittels Thionylchlorid erhalten, welches die Tetrachlorbenzoylbenzoesäure übrigens merklich langsamer angreift als die nicht substituierte Stammsubstanz.

Das bereits farblose, gut kristallisierte Rohprodukt schmilzt bei 175 bis 177°; nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin bleibt der Schmelzpunkt bei 179 bis 180° konstant.

Diese Substanz ist nun tatsächlich von einer außerordentlichen Beständigkeit. Aus seiner Lösung in Chloroform oder Benzol wird das Chlorid durch Alkoholzusatz unverändert gefällt.

Isomerer Tetrachlorbenzoylbenzoesäureester.

Kocht man indessen die Substanz andauernd mit einem großen Überschusse an Methylalkohol, so geht sie — anfangs unverändert — in Lösung und wird nach einigen Stunden vollständig umgesetzt. Das gleiche Resultat wird bei Anwendung von methylalkoholischer Natriummethylatlösung erhalten.

Aber das Umwandlungsprodukt ist nicht, wie Kircher in seiner Dissertation angibt, die freie Säure, sondern der isomere Ester. Derselbe besitzt einen ziemlich hohen Schmelzpunkt — 154° — und dieser Umstand mag Kircher veranlaßt haben, die Substanz ohne nähere Prüfung für unreine Säure zu halten.

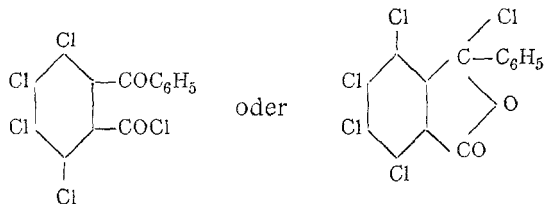
Der Ester läßt sich aus einer Mischung von Chloroform und Methylalkohol in hübschen Kriställchen erhalten. Beim Eindampfen der rein methylalkoholischen Lösung erstarrt er meist zu einem farblosen Glase.

0·395 g der bei 100° ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz lieferten 0·204 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	8·25	8·15

Dieses Chlorid ist, welche der beiden möglichen Formeln



ihm auch zukommt, infolge beiderseitiger Orthosubstitution »sterisch behindert«. Dementsprechend ist dasselbe auch außerordentlich resistent gegen Alkohol, Wasser und Alkalien, wie das schon weiter oben dargelegt wurde.

Es entspricht darin den Beobachtungen von Sudborough¹ an substituierten Benzoylchloriden: 2-6- und 2-4-6-Tribrombenzoylchlorid setzen sich nur bei andauerndem Kochen mit Methylalkohol um und ebenso verhält sich das 2-4-6-Trinitrobenzoylchlorid, während das 2-3-4-6-Tetrabrombenzoylchlorid überhaupt nicht in den Ester verwandelt werden kann.

Ähnliche Beständigkeit zeigt nach Lütjens² das Tetraiodterephthalsäurechlorid.

Alle derartigen Säurechloride sind noch ferner dadurch ausgezeichnet, daß sie, auch beim Erwärmen mit Wasser, vollkommen geruchlos sind, im Gegensatze zu ihren sterisch nicht behinderten Isomeren.

Auch hierin ist das Verhalten des Tetrachlorbenzoylbenzoesäurechlorids ein analoges: während alle andern untersuchten Chloride von Ketokarbonsäuren den intensiven »Chloridgeruch« zeigen, ist es vollkommen geruchlos.

In meiner vorhergehenden Arbeit über Esterifizierungen mittels Schwefelsäure habe ich einen andern Fall von sterischer Behinderung des Geruches einer Substanz beschrieben.

Bekanntlich beruht die von v. Pechmann aufgefundene Alkylierungsmethode mittels Diazomethan auf einer momentan und schon bei niedriger Temperatur quantitativ verlaufenden Addition von CH_2N_2 an die Säure, welcher unmittelbar Abspaltung von N_2 und Esterbildung folgt.

Diese Reaktion tritt bei allen bisher untersuchten Säuren ein, auch bei solchen, welche infolge von sterischen Behinderungen mittels Mineralsäuren und Alkohol nicht esterifizierbar sind.

¹ Soc. 67, 587 (1896).

² Berl. Ber. 29, 2823 (1896).

Wir sind somit berechtigt, anzunehmen, daß bei dieser Reaktion keinerlei Umlagerungen eintreten.

Bildet sonach eine Ketonsäure in fester Form beziehungsweise in Lösung ein tautomeres Gemisch, so wird (den ganz unwahrscheinlichen Fall, daß die Esterifizierungsgeschwindigkeit der einen Form über alle Maßen größer wäre, als die der anderen — was hier sicher nicht in Frage kommt — ausgenommen) bei der Alkylierung mit Diazomethan ein Gemisch der isomeren Ester entstehen. Ist dagegen die Säure einheitlich konstituiert, so wird derjenige Ester entstehen, welcher der Säure analog gebaut ist.

Kennt man also die Konstitution des Esters, so ist damit auch die Konstitution der Säure gegeben und umgekehrt.

Es wurde nun die

Einwirkung von Diazomethan auf die *o*-Ketonsäuren

studiert.

In allen drei untersuchten Fällen (Benzoyl-, Toluyl- und Tetrachlorbenzoylbenzoesäure wurde immer nur ein einheitlicher Ester in quantitativer Ausbeute erhalten, und zwar stets der niedriger schmelzende, also derjenige, welcher auch aus dem Silbersalze entsteht.

Es wurde stets so vorgegangen, daß die in trockenem Äther gelöste oder suspendierte Säure mit einer auf 0° gehaltenen ätherischen Diazomethanlösung übergossen oder auch in letztere eingetragen wurde, bis kein Aufbrausen mehr erfolgte und die Flüssigkeit gelb gefärbt blieb. Der nunmehr vorhandene geringe Überschuß an Diazomethan wurde durch Zusatz einer Spur sauren Kaliumsulfats entfernt und nunmehr die farblose Lösung mit verdünnter Sodalösung geschüttelt.

Unveränderte Säure war in keinem Fall mehr vorhanden.

Die getrocknete Ätherlösung hinterließ nunmehr jedesmal den betreffenden Ester sofort vollkommen rein und gut kristallisierend.

Es wurde immer versucht, durch fraktionierte Kristallisation aus 95prozentigem Methylalkohol, worin die höher schmelzenden Ester schwerer löslich sind, Spuren von solchen aufzufinden, aber stets ohne Erfolg.

Daß die Ketonsäuren auch in nicht (wie Äther) indifferenten Lösungen dieselbe Konstitution besitzen, geht daraus hervor, daß die Versuche mit gleichem Resultate mit alkoholischen Lösungen vorgenommen wurden.

Die aromatischen *o*-Ketonsäuren besitzen sonach auch in Lösungen eine bestimmte Konstitution und bilden nicht tautomere Gemische. Welches nun die Formel der Säure ist, läßt sich vorläufig noch nicht mit Bestimmtheit angeben, doch sei hervorgehoben, daß durch die vorliegende Untersuchung alle Einwände zurückgewiesen werden konnten, die gegen die Bredt'sche Oxy-laktonformel geltend gemacht worden waren. Für dieselbe sprechen aber viele Umstände, z. B. die Existenz von Acetylverbindungen. Es ist also recht wahrscheinlich, daß diese Anschauung die richtige ist; dann sind auch die aus den Silbersalzen entstehenden Ester als ψ -Ester aufzufassen.

In der folgenden Tabelle sind die bis jetzt dargestellten isomeren Ester, einschließlich der von Goldschmiedt und Lipschitz¹ beschriebenen Derivate der *o*-Fluorenylbenzoe-

Name der Säure	Konstitution des Methylesters	Schmelzpunkt des Esters	Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure
<i>o</i> -Benzoylbenzoesäure	n ψ	80—81° 52°	gelb farblos
<i>p</i> -Toluylo-benzoesäure	n ψ	71—72° 61°	intensiv gelb schwach gelblich
<i>p</i> -Oxybenzoylo-benzoesäure	n ψ	134—135° 134°	orange schwach zitronengelb
Tetrachlor- <i>o</i> -benzoylbenzoesäure	n ψ	154° 92°	} anfangs farblos, dann schwach zitronengelb
<i>o</i> -Fluorenylbenzoesäure	n ψ	200—202° 126—128°	

¹ Berl. Ber., 36, 4034 (1903).

säure zusammengestellt. Die in der Tabelle gewählte Bezeichnungsweise als n - und ψ -Ester ist natürlich vorläufig bis zu einem gewissen Grade willkürlich.

Wie man sieht, schmelzen die »normalen« Ester durchgängig höher als die Pseudoester. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie leichter verseift, als ihre Isomeren, sie zeigen daher schon in der Kälte und sofort diejenige Färbung, welche die freie Säure auf Schwefelsäurezusatz hervorbringt. Beim Erhitzen oder langem Stehen werden auch die isomeren Ester gleich gefärbt.

Die scheinbare Ausnahme, welche der n -Ester der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure zeigt, ist in plausibelster Weise durch die infolge der sterischen Verhältnisse vorhandene größere Stabilität dieses Derivates zu erklären.