

Über isomere Ester von *o*-Aldehydsäuren

von

Dr. Hans Meyer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.)

In einer vor zwei Jahren veröffentlichten Mitteilung über Säurechloridbildungen mittels Thionylchlorid¹ habe ich an mehreren Beispielen gezeigt, daß diese Methode die zweckmäßigste zur Darstellung gewisser Derivate von Aldehydsäuren sei.

So konnte auf diese Art reines Opiansäurechlorid gewonnen werden, dessen Isolierung auf anderem Wege nicht gelungen ist.² Es bot sich hiedurch die Möglichkeit, den »wahren Ester« dieser Säure mühelos und in vorzüglicher Reinheit darzustellen.

Auch der kurz vorher von Zink³ zuerst beschriebene Methylester der Naphtalaldehydsäure läßt sich mittels Thionylchlorid erhalten.

Während somit die Säurechloridmethode bei den genannten Substanzen zu bereits auch auf anderem Wege erhaltenen Estern führt, ergaben Vorversuche mit Phtalaldehydsäure und Benzoylbenzoesäure Produkte, welche mit den bekannten Derivaten dieser, der Pseudomerie fähigen, Säuren nicht identifiziert werden konnten. Die schon damals ausgesprochene

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 782 (1901).

² Prinz, J. pr. (2), 24, 371 (1881). — Liebermann, Ber. 19, 2287 (1886). — Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 13, 252, 702 (1892).

³ Monatshefte für Chemie, 22, 987 (1901).

Vermutung, daß hier die theoretisch vor auszusehenden isomeren Ester vorlägen, hat sich bestätigt, und weitere Untersuchungen haben zu dem Schlusse gedrängt, daß sich die Darstellung beider möglicher Esterformen, welche bisher bei Aldehydsäuren in einigen Fällen,¹ dagegen nur bei einer Ketonsäure (und auch hier nur mittels SOCl_2)² geglückt ist, ganz allgemein realisieren lassen wird.

Im folgenden sind zunächst einige Beobachtungen über Aldehydsäuren mitgeteilt, während die sich anschließende Abhandlung Angaben über die Ester der Benzoylbenzoësäure enthält.

Ester der Mukobromsäure.

Bis vor wenigen Monaten galt die Darstellung von isomeren Estern aliphatischer γ -Aldehydsäuren für unausführbar.³ In einer neuerdings erschienenen Dissertation macht nun Adolf Stadler⁴ Mitteilung von Versuchen, welche die Existenz normaler Ester der Mukobrom- und Mukochlorsäure wahrscheinlich machen und die Pseudoester der Phenoxymukobrom-(chlor-)säure kennen lehren.

Ich habe mich auf die Untersuchung der leicht zugänglichen Mukobromsäure beschränkt und ohne Schwierigkeiten den gesuchten Körper erhalten.

Reine Mukobromsäure vom Schmelzpunkte 125° wurde in üblicher Weise bei 40 bis 50° mit überschüssigem Thionylchlorid digeriert. Nach vollständiger Lösung der Substanz wurde das überschüssige Schwefligsäurechlorid im Vakuum abgedunstet und der zurückbleibende Syrup eine Stunde lang mit Methylalkohol gelinde erwärmt. Nunmehr wurde Chloroform zugefügt und die Lösung auf Kristallsoda gegossen, mit

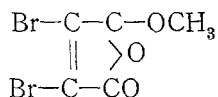
¹ Literaturzusammenstellung bei Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 24, 790 (1903).

² Goldschmiedt und Lipschitz, Ber. 36, 4034 (1903).

³ Bistrzycki und Herbst, Ber. 34, 1021 (1901). — Wegscheider a. a. O.

⁴ Zur Pseudomerie der aliphatischen γ -Aldehydkarbonsäuren, Inaug. Diss. Berlin, 1903.

Wasser verdünnt und die Chloroformlösung im Scheidetrichter abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein farbloser Syrup, der acht Tage lang einer strengen Winterkälte ausgesetzt blieb. Nach dieser Zeit war etwa ein Drittel der Flüssigkeit zu einem harten, kugelig strahligen Kristallkuchen erstarrt. Die feste Masse wurde abgetrennt, auf Ton gestrichen und aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Der Körper erwies sich als reiner Pseudoester:



wie durch Vergleich mit einem nach Simonis¹ dargestellten Präparate festgestellt werden konnte.² Dieser Ester läßt sich bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren. Der unkorrigierte Siedepunkt liegt bei 249 bis 251°. Das Destillat erstarrt schon im Kühlrohre zu einer harten weißen Kristallmasse.

Ein Versuch, nach Hill³ durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Methylalkohol ein Oxim darzustellen, verlief resultatlos. Auch nach längerem Kochen wurde nur unveränderter Ester zurückgewonnen.

Das von dem Pseudoester abgetrennte Öl schied beim Stehen in der Kältemischung auch nach dem Impfen nichts mehr aus. Es wurde der Destillation unterworfen und ging als farblose Flüssigkeit bei 230 bis 234° über.

Das Destillat wurde mit einem Kriställchen Pseudoester versetzt und neun Wochen lang in der Kälte stehen gelassen. Es trat keine merkliche Abscheidung von Pseudoester ein. Eine Methoxylbestimmung der nochmals (zur Entfernung von Spuren Methylalkohol) im Wasserstoffstrom bei 80° im Vakuum getrockneten Substanz lieferte die für den Ester berechnete Zahl.

0·224 g gaben 0·201 g Jodsilber.

¹ Ber. 34, 517 (1901).

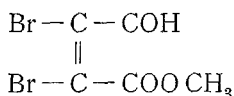
² Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist nicht sehr scharf und wird durch minimale Verunreinigungen stark beeinflußt.

³ Am. 16, 301 (1894).

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O.....	11·4	11·8

Die Substanz ist sonach als wahrer Mukobromsäuremethylester:



anzusprechen. Isomerie nach dem Typus der Fumar- und Maleinsäure erscheint ausgeschlossen, da nach meinen Beobachtungen¹ derartige Umlagerungen durch Thionylchlorid nicht bewirkt werden.

Stadler hat aus mukobromsaurem Silber mit Jodmethyl bei Zimmertemperatur ein in Wasser lösliches gelbes Öl erhalten, das er aber nicht als solches analysieren konnte, da es sich bereits nach 24 Stunden vollständig in Pseudoester verwandelt hatte.

Wie erwähnt, ist das mit SOCl₂ erhaltene Produkt viel stabiler, es konnte sogar eine Isomerisation vorläufig überhaupt nicht mit Sicherheit konstatiert werden. Der flüssige Ester löst sich im Gegensatz zum festen leicht in Wasser auf und kann daraus durch Äther oder Chloroform extrahiert werden. Das so erhaltene Öl schied zweimal unter fünf Versuchen Kristalle von Pseudoester aus. Der Ester besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch, doch reizt sein Dampf, wie der des Isomeren, die Schleimhäute aufs heftigste.

Ester der Phtalaldehydsäure.

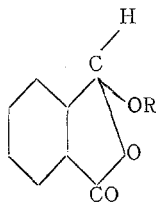
Konstalin Stabil hat in seiner im Jahre 1894 veröffentlichten Dissertation: »Recherches sur l'acide orthoaldehydophtalique, Genève, Taponnier« einige Angaben über die Methyl- und Äthylester der Phtalaldehydsäure gemacht.²

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 421 (1901).

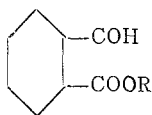
² Von dem Inhalte dieser Dissertation konnte ich erst nach Erscheinen der Publikation Wegscheiders (Monatshefte für Chemie, 24, 790 [1903]) Kenntnis erhalten. Es wäre dringend zu wünschen, daß über derartige Publikationen, von deren Existenz die überwiegende Mehrzahl der Fachgenossen keine Nachricht erlangt, mindestens kurze Referate in den Fachzeitschriften gegeben würden.

Er erhielt den Methylester aus phtalaldehydsaurem Silber und Jodmethyl bei 130 bis 140° als unkristallisierbaren dunkelgefärbten Syrup von unangenehmem Geruche (nach faulen Fischen).

Der in gleicher Weise erhaltene Äthylester zeigte ähnliche Eigenschaften, nur schwächeren Geruch. Dieser Ester war wenig beständig und lagerte sich spontan in den schon bekannten Ester vom Siedepunkte 66° um. Stabil erklärt seine Produkte auf Grund ihrer Unfähigkeit, mit Aldehydreagentien (Hydroxylamin, Phenylhydrazin) in normaler Weise zu reagieren, für Derivate der Laktonform:



Die Racine'schen Ester sollten dagegen wahre Aldehydsäurederivate:



sein.

Gegen diese Auffassung, welche mit den an der Opian-säure gewonnenen Erfahrungen im Widerspruche steht, hat sich zuerst Wegscheider¹ ausgesprochen. Nachdem ich² vermittels SOCl_2 flüssige Ester der Phtalaldehydsäure erhalten hatte, habe ich — auf Grund der Analogie mit Opiansäure und Naphtalaldehydsäure — für diese Derivate angegeben, daß sie «wahrscheinlich echte Ester» seien.

Im folgenden Jahre hat dann Graebe an Wegscheider mitgeteilt,³ daß die Angabe Stabils, die auf gleichem Wege erhaltenen Ester der Opiansäure und Phtalaldehydsäure haben

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 150 (1895); 17, 120 (1896).

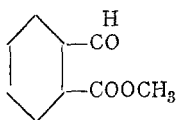
² Monatshefte für Chemie, 22, 782 (1901).

³ Monatshefte für Chemie, 23, 370 (1902).

verschiedene Konstitution, irrtümlich ist. Diese Richtigstellung ist aber von Graebe bisher sonst nicht publiziert worden.

Die von mir aus dem Säurechlorid erhaltenen Ester entsprechen im allgemeinen in ihrem Verhalten den Angaben Stabils, nur scheint dieser Forscher seine Präparate nicht sonderlich gereinigt zu haben.

Phtalaldehydsäuremethylester.



Zur Darstellung dieses Derivates wird die Phtalaldehydsäure ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit überschüssigem Thionylchlorid bis zur Lösung erwärmt, die Hauptmenge des letzteren entfernt und absoluter Methylalkohol zugefügt. Es tritt lebhafte Reaktion ein. Die erkaltete filtrierte Lösung wird in Wasser gegossen, Soda in geringem Überschusse zugefügt und die trübe Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt.

Es resultiert nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade ein schwach gelbgefärbtes Öl, welches einen nicht unangenehmen Geruch besitzt, der an Gaultheriaöl erinnert.

Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt fraktioniert. Nach einem minimalen, Chloroform und Methylalkohol enthaltenden Verlaufe destillierte fast die Gesamtmenge des Kölbcheninhaltes als farbloses Öl bei 220 bis 222°.

Das Destillat ist nahezu geruchlos und konnte weder durch andauerndes Abkühlen, noch durch Impfen mit Pseudoester zum Erstarren gebracht werden.

0·265 g gaben 0·367 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O.....	18·9	18·3

Die Substanz ist sonach als Phtalaldehydsäureester anzuzusprechen.

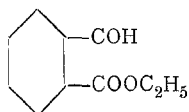
Es wurde auch zu Vergleichszwecken durch mehrstündiges Kochen von freier Phtalaldehydsäure mit Methylalkohol der isomere, kristallisierbare Ester dargestellt und nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol destilliert. Er zeigte unter Benützung des gleichen Thermometers bei gleicher Länge des herausragenden Fadens den Siedepunkt 242 bis 245° unter geringfügiger Zersetzung.

Als nun versucht wurde, den gleichen Ester durch ein-stündiges Erhitzen von freier Säure mit Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure darzustellen, wurde wider Erwarten der flüssige, bei 220 bis 222° siedende Körper erhalten.

Dieses Verhalten ist bemerkenswert, da ja im allgemeinen auf dem beschriebenen Wege nur die Pseudoester erhalten werden; indeß findet sich ein ziemlich analoger Fall in der Literatur verzeichnet. Nach Wegscheider und Kusy¹ liefert nämlich die 3-Nitrophtalaldehydsäure mit methylalkoholischer Salzsäure in guter Ausbeute den wahren Ester. Der Unterschied ist indessen der, daß die nicht substituierte Säure ohne Zusatz der Mineralsäure vollkommen glatt und rasch den ϕ -Ester ergibt, während bei der gleichen Reaktion (wahrscheinlich infolge sterischer Beeinflussung) aus der Nitrosäure der ψ -Ester recht schwer gebildet wird.

Es sei vorgreifend erwähnt, daß sich in der Äthylreihe kein analoges Verhalten zeigt, da die Phtalaldehydsäure mit Äthylalkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure erhitzt ausschließlich Pseudoester entstehen läßt.

Phtalaldehydsäureäthylester.



Der wahre Ester wurde ganz ebenso wie das Methyl-derivat mittels Thionylchlorid dargestellt. Er bildet ein farbloses, nahezu geruchloses Öl und siedet unter schwacher

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 795, 831 (1903).

Zersetzung bei 240 bis 243°. Infolgedessen enthält das sonst reine Destillat etwas Alkohol, von dem es durch Schütteln mit Wasser befreit werden muß. Im Kolbenrückstande ließ sich Phtalaldehydsäureanhydrid nachweisen.

0·214 g gaben 0·282 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	25·3	25·3

Beim einstündigen Erhitzen von Phtalaldehydsäure mit Äthylalkohol und Schwefelsäure wurde der schon bekannte ϕ -Ester erhalten. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert er in über 5 cm langen feinen Nadeln. In nicht allzugroßer Menge läßt er sich nahezu unzersetzt bei 255 bis 260° übertreiben. Das farblose Destillat erstarrt schon im Kühlerhalse zu einer harten, bei 64° schmelzenden Kristallmasse. In reinem Zustande ist der ϕ -Ester geruchlos, das Rohprodukt riecht nicht unangenehm, ähnlich wie trockene Haselnußkerne.

Läßt man die mit Wasser verriebenen Kristalle des Esters längere Zeit mit alkoholhaltigem Wasser stehen, so verflüssigen sie sich und das entstandene Öl scheint nunmehr wahren Ester zu enthalten; doch konnten aus dem fraktionierten Produkte keine stimmenden Analysenzahlen erhalten werden. Das Öl besitzt einen stechenden Geruch. Stabil hat eine ähnliche Beobachtung gemacht; er schreibt darüber: »... les eaux mères après les avoir séparées des cristaux d'éther éthyl produits par l'acide aldehydophtalique pur... laissent déposer un mélange d'aiguilles, qui est l'éther produit par l'acide pur, mélangé avec un produit sirupeux pui est identique à celui du sel d'argent; après des mois, tout est transformé en produit sirupeux, qui a les mêmes propriétés, que celui produit par sel d'argent.«

Trotzdem halte ich die Überführbarkeit des ϕ -Esters in den wahren Ester noch nicht für sicher bewiesen.

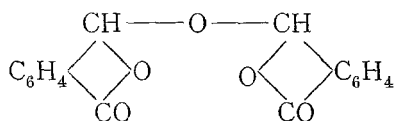
Beim Kochen mit Wasser und auch schon beim längeren Erwärmen auf zirka 90° wird der ϕ -Ester ohne Bildung von Nebenprodukten verseift. Man kann diese Reaktion zur Reinigung

der Phtalaldehydsäure verwenden. Die rohe Säure wird durch Kochen mit Alkohol esterifiziert, der ϕ -Ester aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und mit Wasser eingedampft.

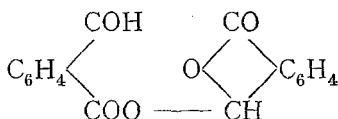
Die wahren Ester der Phtalaldehydsäure sind viel beständiger. Zwar liefern sie nach längerem Kochen mit Wasser auch etwas freie Säure, aber diese ist nicht rein und von mitentstandenen Harze begleitet.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phtalaldehydsäure entsteht selbst beim vorsichtigsten Arbeiten ein Nebenprodukt, das sich beim Versetzen des Säurechlorids mit Alkohol als farbloses schweres Kristallpulver absetzt. Dasselbe ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich. Der Schmelzpunkt (200 bis 208°) wird durch Umkristallisieren aus Eisessig nicht wesentlich geändert (202 bis 210°). Mit Wasser auf 160° erhitzt verwandelt sich die Substanz zum größten Teile in Phtalaldehydsäure.

Nach Stabil lassen sich zwei isomere Anhydride der Phtalaldehydsäure:



und



erhalten. Ersteres schmilzt bei 221 bis 223° und entspricht dem schon von Racine beschriebenen Produkte, letzteres schmilzt bei 202° und ist von Oswald in einer mir unzugänglichen Dissertation beschrieben worden. Mit diesem Körper dürfte das Nebenprodukt von der Säurechloriddarstellung identisch sein.