

Die Konstitutionsbestimmung der isomeren Orthoketonsäurederivate

von

Hans Meyer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1907.)

Unter die Fragen, welche die Auffindung der isomeren Ester der aromatischen Orthoketocarbonsäuren entstehen ließ, gehört auch diejenige, ob diese Isomerie auf die Orthoreihe beschränkt sei oder ob nicht auch mit der Möglichkeit der Existenz analoger Verbindungsreihen unter den Meta- und Paraketonsäurederivaten gerechnet werden müsse.

Wie schwer es ist, ein solches Problem auf Grund negativer Resultate zu lösen, hat die Geschichte der Benzoylbenzoesäureester gelehrt und nichts liegt mir daher ferner, als die Unmöglichkeit einer solchen Isomerie behaupten zu wollen; doch erschien es auch schon von Wichtigkeit, an einem Beispiel zu zeigen, daß nach den bis jetzt verfügbaren Methoden eine Andeutung für dergleichen Reaktionsverlauf nicht gefunden werden kann.

Bei der Wichtigkeit, welche dieses Thema besitzt, soll ihm aber gelegentlich wieder nachgegangen werden.

Die zweite, noch naheliegendere Frage, welche der beiden Konstitutionsformeln den einzelnen Vertretern der beiden Reihen sowie den freien Säuren selbst zuzuteilen sei, zu lösen, ist schon verschiedentlich versucht worden, wegen der Besonderheiten im Verhalten der Derivate aber stets mit negativem Erfolge.

Im folgenden wird die Lösung dieses Problems, speziell für die Benzoylbenzoesäure, nach zwei Methoden angegeben

werden, welche mutatis mutandis auf die übrigen aromatischen Orthoketonsäuren angewendet werden können.

I. Versuche zur Darstellung isomerer Derivate der Parabenzoylebenzoesäure.

Nachdem durch das in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Verfahren die Darstellung beliebiger Mengen der Parabenzoylebenzoesäure keinen Schwierigkeiten mehr unterliegt, habe ich nach sämtlichen bekannten Methoden den Methylester dieser Substanz dargestellt.

Da die nähere Beschreibung dieser Operationen interesselos ist, sei sie übergangen und nur betont, daß in jedem Falle, allerdings in wechselnder Reinheit, nur der bereits bekannte von Plaskuda zuerst dargestellte Ester vom Schmelzpunkt 107° erhalten wurde.

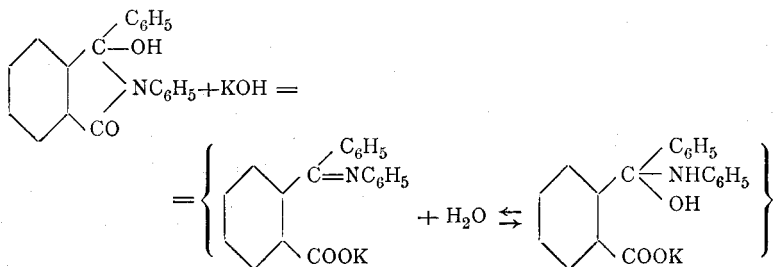
Allerdings habe ich öfters aus den Mutterlaugen weit leichter lösliche, niedriger schmelzende Fraktionen erhalten können, aber immer konnten, wenn zur weiteren Reinigung derselben genügende Mengen gesammelt worden waren, wieder neue Mengen des Plaskuda'schen Esters herauspräpariert werden.

Es wurde auch ferner versucht, ein dem gemischten Anhydrid der *o*-Benzoylebenzoesäure und der Essigsäure entsprechendes Derivat der Parasäure darzustellen, aber selbst beim Erhitzen unter Druck wird nur unveränderte Parabenzoylebenzoesäure wiedergewonnen, die übrigens aus Essigsäureanhydrid in besonders schönen Kristallen erhalten wird.

II. Konstitutionsbestimmung der isomeren Ester der *o*-Benzoylebenzoesäure.

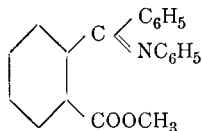
In der vorhergehenden Mitteilung ist gezeigt worden, daß das Pseudoanilid der Benzoylebenzoesäure durch verdünnte Kalilauge in Lösung gebracht wird.

Dieser Vorgang kann durch die Gleichung:



illustriert werden.

Läßt man nun auf die alkalische Lösung Dimethylsulfat einwirken, so bildet sich ein Ester, dem nach seinem Verhalten nur die Formel:



zukommen kann.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde die sehr stark alkalische Flüssigkeit mit Dimethylsulfat in nicht zu großen Mengen auf der Maschine geschüttelt und neue Mengen des Reagens immer erst zugegeben, wenn die Tröpfchen verschwunden waren, ohne daß die alkalische Reaktion der Flüssigkeit gewichen wäre; auf letzteren Umstand ist großes Gewicht zu legen, denn im Momente, wo die Flüssigkeit aufhört alkalisch zu reagieren, fällt das Pseudoanilid aus und ist dann nicht mehr so leicht wieder in Lösung zu bringen, wodurch dann die Ausbeute vermindert und der entstehende Ester verunreinigt wird.

Letzterer fällt langsam in körnigen Massen aus und wird, wenn seine Menge auch nach mehrstündigem Stehen nicht mehr zunimmt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in wenig Alkohol gelöst, wobei geringe Mengen von Verunreinigungen auf dem Filter zurückbleiben.

Man fällt den Ester durch vorsichtigen Wasserzusatz und kristallisiert nochmals aus verdünntem Methylalkohol um, wodurch das Produkt in Form schöner grünlichgelber Kristalle erhalten wird. Schmelzpunkt 132° .

I. 0·353 g Substanz gaben 0·257 g AgJ.

II. 0·1703 g Substanz gaben 0·0794 g Wasser und 0·4877 g Kohlendioxyd.

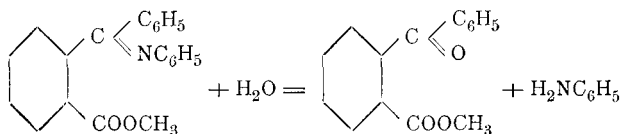
In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
CH ₃ O.....	9·8	9·6	—
C	80·0	—	79·8
H	5·4	—	5·2

Der Ester ist als Carboxymethylderivat des Benzophenon-anils (Diphenylmethylenanilins) zu betrachten, dem er in Bezug auf Farbe, Löslichkeitsverhältnisse, Stabilität gegen Alkali und enorme Empfindlichkeit gegen Säuren gleicht.

Diese Empfindlichkeit gegen Wasserstoffionen bezieht sich hier übrigens nicht nur auf den Zusammenhalt zwischen Carbonylkohlenstoff und Anilinrest, sondern auch auf die Estergruppe; während die Ester der nicht substituierten Benzoylbenzoesäure außerordentlich stabil sind, wird dieser Körper schon beim kurzen Digerieren mit Salzsäure fast vollständig zu Benzoylbenzoesäure verseift.

Erwärmt man aber den Ester mit 10prozentiger Essigsäure, dann geht er in Lösung und der Anilinrest wird abgespalten, ohne daß Verseifung eintritt, gemäß der Gleichung:



Nach einstündigem Kochen der nunmehr fast farblosen Flüssigkeit läßt man erkalten und schüttelt die Flüssigkeit, auf welcher jetzt Öltröpfchen schwimmen, wiederholt mit Äther aus.

Die ätherische Lösung wird nun nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser energisch ausgeschüttelt und schließlich der Äther abdestilliert.

Es hinterbleibt ein ganz farbloser Sirup, der beim Anreiben mit wenig Methylalkohol vollkommen erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus schwach verdünntem Methylalkohol den konstanten Schmelzpunkt 52° besitzt.

Direkter Vergleich der Kristallform, Mischungsschmelzpunkt und Methoxylbestimmung stellen außer Zweifel, daß der Plaskuda'sche, zuerst bekannt gewordene, Benzoylbenzoesäureester vorliegt.

0·202 g gaben 0·193 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O.....	12·9	12·6

Mit diesem Befunde ist wohl, soweit chemische Umsetzungen überhaupt Rückschlüsse gestatten, einwandfrei die Konstitution des einen Benzoylbenzoesäureesters und damit aller isomeren Derivate dieser Säure und wohl auch der analog gebauten anderen Ketocarbonsäuren bestimmt.

Die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Reaktionen haben aber noch eine zweite Methode zur Konstitutionsbestimmung unserer Substanzen ermöglicht, die womöglich noch einfacher ist, als die eben angegebene.

Während nämlich — nach unseren bisherigen Kenntnissen; diese Frage erfordert jetzt auch ein erneutes Studium — nur ein einziges Benzoylbenzoesäureamid existiert, das von beiden Chloriden geliefert wird, gibt es sowohl ein der Pseudoform als auch ein der wahren Carbonsäureform entsprechendes Anilid, und zwar wird ersteres von dem mittels Thionylchlorid erhaltenen Benzoylbenzoesäurechlorid in zirka 80prozentiger Ausbeute geliefert, während das kristallisierbare, durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure erhältliche Benzoylbenzoesäurechlorid nahezu quantitativ das bei 195° schmelzende wahre Anilid liefert.

3 g des mittels Phosphorpentachlorid dargestellten Chlorids wurden ganz so, wie in der vorhergehenden Mitteilung für das Isomere beschrieben, mit Anilin zur Reaktion gebracht, die nach dem Entfernen von Benzol und unverbrauchtem Anilin zurückbleibende Masse mit verdünnter Lauge digeriert und das Ungelöste nach dem Trocknen gewogen. Seine Menge betrug über 3 $\frac{1}{3}$ g. Die Substanz wurde in Eisessig gelöst und vorsichtig gefällt. Sie schmolz nunmehr scharf bei 195° und zeigte die gelbrote Schwefelsäurereaktion.

Der alkalische Extrakt wurde mit Kohlensäure gesättigt, wobei nur unbedeutende Trübung auftrat; das isomere Anilid konnte sich daher nicht in nachweisbaren Mengen gebildet haben.

Überlegt man, wie die somit gewonnene Klärung der Sachlage zu den früheren und anderweitigen Beobachtungen stimmt, so sieht man, daß die Orthoaldehydsäuren und die Ketonsäuren in vielen Punkten analoges Verhalten aufweisen.

So ist fast ausnahmslos in beiden Reihen der echte Äther derjenige mit dem niedrigeren Schmelzpunkte. Die mittels Diazomethan oder aus den Silbersalzen bei niedriger Temperatur erhaltenen Ester sind die normalen.

Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich dagegen zumeist bei der Einwirkung von Thionylchlorid; während dieses Reagens die wahren Aldehydsäurechloride erzeugt, bildet es andererseits mit den Ketonsäuren Pseudochloride.

Für die freien aromatischen *o*-Aldehydsäuren mit Ausnahme der Opiansäure nimmt Wegscheider¹ eine im wesentlichen der Oxy-laktonform »oder einer anderen sehr schwach sauren, tautomeren Form entsprechende« Konstitution an, soweit wässrige Lösungen in Betracht kommen.

Für die Säuren vom Typus der Benzoylbenzoesäure bin ich zu dem Schlusse gekommen, daß sie in freier Form und in Lösung die Konstitution des aus ihnen mittels Diazomethan erhältlichen Esters besitzen müssen; diese Säuren sind sonach wahre Ketonsäuren.

Dieser Schluß gilt natürlich nur für die Reaktionstemperatur des Diazomethans; wie sehr derartige Substanzen geneigt sind, mit geänderter Temperatur ein verschiedenes Verhalten zu zeigen, hat ja die Untersuchung der Nitroopiansäure gezeigt.

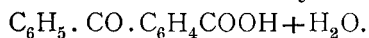
Es darf uns daher gar nicht wundernehmen, daß die Benzoylbenzoesäure bei höherer Temperatur das Pseudoanilid liefert; daß sie trotzdem bei Zimmertemperatur eine recht starke Säure ist, zeigt folgende Leitfähigkeitsbestimmung, für deren Ausführung im physikalisch-chemischen Institute

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 1234 (1905).

des Herrn Prof. Dr. V. Rothmund durch Herrn Dr. Flaschner ich beiden genannten Herren zu großem Danke verpflichtet bin.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Säure mußten starke Verdünnungen angewendet werden.

Leitfähigkeit der Orthobenzoylbenzoesäure



$$\mu_\infty = 374 \cdot 5$$

ν	μ	$\frac{\mu_\nu}{\mu_\infty}$	100 K
1024	171·71	45·85	0·0379
2048	211·54	56·49	0·0358
[4096	248·50	66·36	0·0320]

Zum Vergleiche diene, daß Benzoesäure die Konstante 0·0060 besitzt und Opiansäure $K = 0 \cdot 0882$.