

Zur Kenntnis der aromatischen Ketonsäure- ester

von

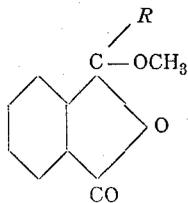
Grete Egerer und Hans Meyer.

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

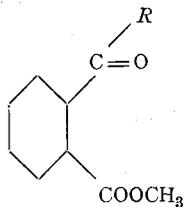
(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Wie der eine von uns gezeigt hat,¹ kommt von den isomeren Estern der Benzoylbenzoesäuren jener Reihe, die mittels Thionylchlorid erhalten wird, die Oxy-lactonformel, der nach den anderen Darstellungsweisen, namentlich auch aus dem Silbersalz und mittels Säuren und Alkohol erhältlichen Reihe die Ketoformel zu. Erstere Ester sollen als Pseudoester, letztere als normale Ester bezeichnet werden.



Pseudoester.



Normaler Ester.

Bei allen bisher beschriebenen und auch den im nachfolgenden charakterisierten Estern ist der ϕ -Ester durch kon-

¹ Monatshefte für Chemie, 28, 1231 (1907).

zentrierte Schwefelsäure leichter angreifbar und zeigt daher momentan die Farbenreaktion, die der durch Verseifung resultierenden freien Säure zukommt, während der normale Ester sich farblos oder mit einer Eigenfarbe löst und erst nach und nach die Färbung zeigt, die der nicht alkylierten Substanz zukommt.

Diese Regel gilt auch für die Äthylester, von denen Vertreter der ψ -Reihe bisher nicht beschrieben waren.

Die Schmelzpunkte der ψ -Ester sind oftmals höher als jene der normalen Reihe, aber manchmal ist auch das Umgekehrte der Fall und in einzelnen Fällen ist der Schmelzpunkt für beide Isomere gleich hoch. Immer aber gibt ein Gemisch solcher Ester eine beträchtliche Depression des Mischungsschmelzpunktes, wie man auch immer durch die Schwefelsäurereaktion die beiden Formen voneinander unterscheiden kann.

Eine anscheinende Ausnahme von der Regel, daß die ψ -Ester mittels Thionylchlorid erhältlich seien, bildet die Naphtoylbenzoesäure, deren ψ -Ester von Goldschmiedt und Lipschitz¹ wohl mittels Phosphortri- und -pentachlorid, nicht aber mittels Thionylchlorid, das den normalen Ester lieferte, erhalten werden konnte. Wie weiterhin gezeigt werden wird, ist auch diese Ausnahme nicht vorhanden.

Die beiden Reihen von Estern sind außerordentlich beständig; weder durch Erhitzen auf über 360° noch durch Impfen noch auf irgendeine andere Art ist es bis jetzt gelungen, sie ineinander überzuführen.²

Wir haben die Darstellung von solchen ψ -Estern und namentlich jene des Benzoylbenzoesäureesters sehr oft ausgeführt und fast immer den erwarteten Ester erhalten; in einzelnen Fällen wurde aber entweder ein öliges Produkt, das sich als ein Gemisch beider Formen erwies und das sehr wenig Neigung zu krystallisieren zeigte, und einige Male ausschließlich der normale Ester erhalten. Wir waren zunächst geneigt,

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904).

² Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 25, 481 (1904).

dieses abnormale Verlaufen der Reaktion einer anderen Qualität des Thionylchlorids zuzuschreiben, welches ja bekanntlich¹ durch Spuren von Verunreinigungen in seinem Verhalten gegen empfindliche Substanzen sehr beeinflusst wird; aber es ließ sich konstatieren, daß die erwähnte Unregelmäßigkeit bei ein und demselben Thionylchlorid hie und da beobachtet werden konnte, während sie für gewöhnlich ausblieb.

Da auch die Qualität des benutzten Alkohols stets die gleiche war, mußte die Ursache für diese sonderbare Erscheinung in einer ungewollten Variation der Versuchsanordnung gesucht werden.

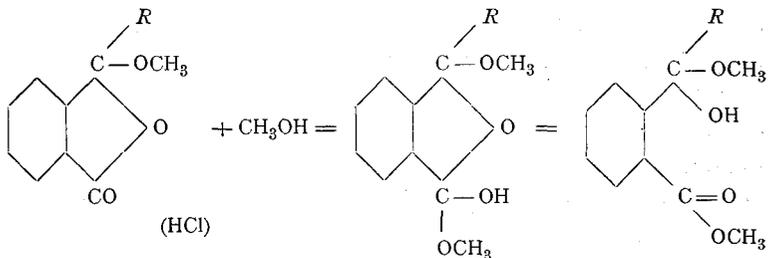
Nun hat Rainer² (der ursprünglich auch mit Thionylchlorid nur den normalen Ester der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoesäure erhalten konnte, als er in üblicher Weise das rohe Säurechlorid mit Alkohol übergieß und $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen ließ) den isomeren Ester durch Übersichten der Chloroformlösung des gereinigten Chlorids mit Methylalkohol bekommen. Er erklärt dies durch die Annahme, das an sich stabile Chlorid werde bei Gegenwart von Säuren äußerst rasch in die freie Säure verwandelt, die dann mit dem Alkohol unter dem katalysierenden Einfluß der entstandenen Salzsäure unter Bildung des normalen Esters reagiere. Diese Ansicht ist aber irrig, denn nicht nur kann vollkommen reines, säurefreies Chlorid bei vollkommenem Ausschluß von Wasser anormal reagieren, es wird vielmehr auch in der Regel von stark säurehaltigem Chlorid, das gar nicht weiter gereinigt worden war, das erwartete ϕ -Produkt erhalten.

Die Lösung dieses Rätsels liegt nun in folgendem:

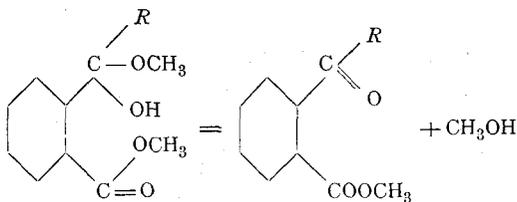
Mit Thionylchlorid entsteht ausnahmslos das Chlorid der Pseudoform, beziehungsweise wird immer primär der Pseudoester gebildet. Dieser an sich stabile Ester kann nun aber bei Gegenwart von Mineralsäure mit dem Alkohol weiter reagieren und nach dem Schema

¹ Hans Meyer und R. Turnau, Berl. Ber., 42, 1163 (1909).

² Monatshefte für Chemie, 29, 431 (1908).



zunächst ein labiles Zwischenprodukt und durch Wiederabsplattung von Alkohol



den normalen Ester erzeugen. Je nach der Art der verwendeten Säure erfolgt diese zweite Reaktion rascher oder langsamer. Während man also bei manchen Säuren so gut wie immer den ϕ -Ester erhält, muß man bei anderen Säuren und auch Alkoholen dafür sorgen, daß der entstandene Ester möglichst rasch der weiteren Einwirkung des Alkohols und der durch die Reaktion entstandenen Salzsäure entzogen wird. Mit Sicherheit wird dies erreicht, wenn man nach dem Eintragen des (nicht weiter zu reinigenden) Chlorids in den Alkohol sofort Sodalösung zufügt.

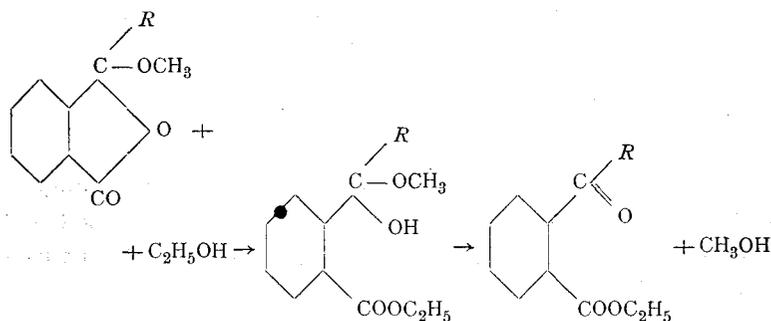
Läßt man dagegen die saure alkoholische Lösung längere Zeit stehen oder erhitzt man sie, so verliert der Ester infolge einer mehr oder weniger großen Beimengung seines Isomeren seine Krystallisationsfähigkeit oder geht eventuell ganz in den normalen über.

Nachdem uns dieser Zusammenhang klar geworden war, haben wir ohne Schwierigkeit die bisher nicht darstellbaren ϕ -Ester der Äthylreihe und auch mittels Thionylchlorids den auf diesem Wege von Goldschmiedt und Lipschitz vergeblich gesuchten ϕ -Naphtoylbenzoesäuremethylester erhalten können.

Um die Richtigkeit unserer Anschauung zu erweisen, haben wir zunächst versucht, durch Einwirkenlassen von Schwefelsäure und Methylalkohol oder von Salzsäure, respektive Thionylchlorid und Alkohol auf reine ψ -Ester diese Umwandlung zu bewirken. Die Umsetzung erfolgte, unseren Erwartungen entsprechend, leicht und quantitativ. Daß letzteres der Fall ist, kann mittels der empfindlichen Schwefelsäurereaktion, die das Vorhandensein von Spuren der Pseudoform verrät, kontrolliert werden.

Läßt man einen Pseudomethylester mit Äthylalkohol und einem Katalysator reagieren, so wird ebenso quantitativ der normale Äthylester gebildet.

Letztere Reaktion kann aber nicht als Beweis dafür angesehen werden, daß die Addition des Äthylalkohols an die Lactongruppe nach dem Schema:



erfolgt sei, da es ja immerhin möglich, wenn auch durchaus nicht wahrscheinlich wäre, daß durch die Einwirkung des salzsauren Alkohols eine wirkliche Umlagerung des Pseudomethylesters in den normalen Methylester vorausgegangen sei.

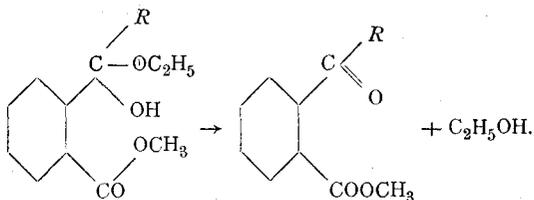
Der normale Methylester wird nämlich auch beim Kochen mit Säuren und Äthylalkohol alkoholtytisch in sein Homologon verwandelt, eine Erscheinung, die ja schon oftmals beobachtet worden ist.¹

Während sich also die beiden Methylester Äthylalkohol gegenüber gleich verhalten, indem sie zur vollständigen Über-

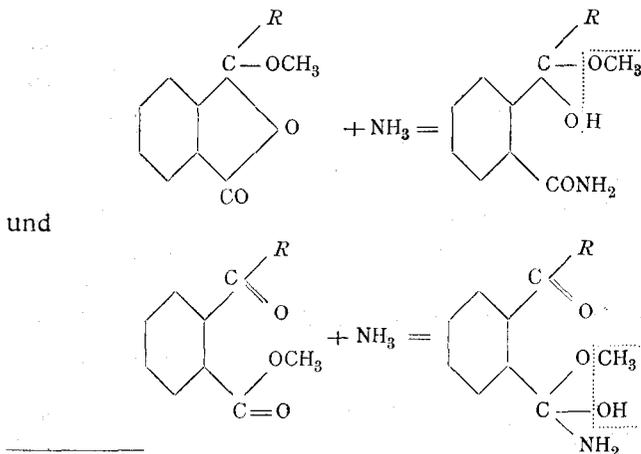
¹ Z. B. Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 27, 1087 (1906). — Allerdings scheint bisher Alkoholyse nur unter dem katalysierenden Einflusse von Hydroxylionen beobachtet worden zu sein.

führung in den normalen Äthylester beide nur kurze Zeit verbrauchen, ist zur Umwandlung des normalen Äthylesters in den Methyl ester im Falle der Benzoylbenzoesäure 50stündiges Kochen notwendig, der ψ -Ester wird aber auch hier schon durch kurzes Erhitzen mit Methylalkohol vollständig in den normalen Methyl ester verwandelt.

Man darf darin einen Beweis für unsere Theorie des Vorganges erblicken; denn, während im ersteren Falle der normale Äthylester durch Massenwirkung das an der Carboxylgruppe fester als das Methyl haftende Äthyl naturgemäß nur langsam gegen Methyl austauscht, wird das an die Oxylactonform addierte Alkoholmolekül momentan die Abspaltung von Äthylalkohol bewirken:



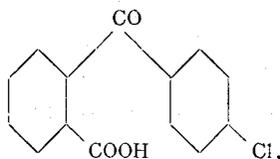
Jetzt wird es auch verständlich, warum es nicht gelingen wollte,¹ aus den isomeren Estern isomere Amide darzustellen; offenbar findet die Einwirkung des Ammoniaks in beiden Fällen so statt, daß das Derivat der Ketonsäure entsteht:



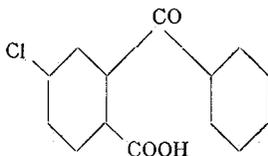
¹ Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 25, 1183 (1904).

Wir haben die Darstellbarkeit der ϕ -Ester und ihre Überführbarkeit in die normalen Ester der Methyl- und Äthylreihe an zahlreichen Beispielen erprobt und bei dieser Gelegenheit auch einige neue Benzoylbenzoesäuren und ihre Derivate bereitet.

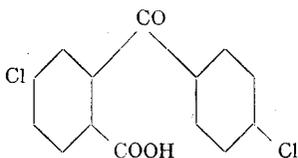
Es sind dies vor allem die Ester der *p*-Chlorbenzoylbenzoesäure



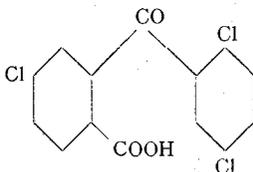
die Benzoyl-4-chlorbenzoesäure



und ihre Ester und die *p*-Chlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure



sowie die *o,m*-Dichlorbenzoyl-4-chlorbenzoesäure



und ihre Derivate.

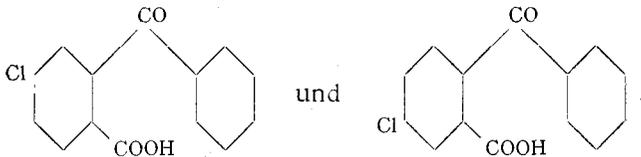
Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der letzteren Säuren diente das Einwirkungsprodukt von Hypochloriten auf Phtalsäure, das Auerbach¹ zuerst erhalten hat und das nach Beilstein wahrscheinlich die 3-Chlorphtalsäure sein soll.

¹ Chemikerzeitung, 25, 407 (1880).

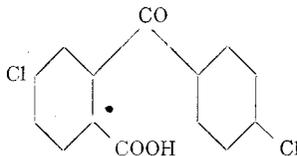
Wir konnten beweisen, daß dieses Produkt entgegen den Literaturangaben als 4-Chlorphtalsäure anzusprechen ist, und haben die Darstellungsweise verbessert sowie ungenaue Angaben über die Eigenschaften der Säure und ihres Anhydrids richtigstellen können.

Der Konstitutionsbeweis für die Säure konnte leicht durch Kondensieren derselben mit Benzol und Überführen der so erhaltenen Chlorbenzoylbenzoesäure in das zugehörige β -Chloranthrachinon erbracht werden.

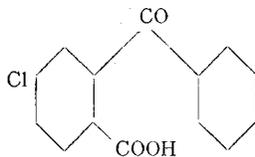
Für die Benzoylchlorbenzoesäure sind zwei Formeln möglich:



Da nun die analog aus Chlorbenzol und 4-Chlorphtalsäure entstehende Benzoylbenzoesäure bei der Ringschließung 2,6-Dichloranthrachinon liefert, muß sie die Konstitution



besitzen und der Benzoylchlorbenzoesäure ist die Formel



zuzuerteilen.

Daß sich Phtalsäureanhydrid mit Dichlorbenzol kondensieren läßt, ist bemerkenswert und unerwartet; ist doch das ebenfalls negative Nitrobenzol einer solchen Reaktion nicht zugänglich. Noch bemerkenswerter aber ist, daß die chlorsubstituierten Phtalsäureanhydride noch wesentlich leichter mit

Chlorbenzol und Dichlorbenzol reagieren als das nicht substituierte Anhydrid.

Überführung des Benzoylbenzoesäure- ψ -methylesters in den normalen Methylester.

Wird Benzoylbenzoesäure mittels Thionylchlorid in das Säurechlorid verwandelt, letzteres nach dem Entfernen der Hauptmenge des unverbrauchten Reagens unter Kühlung in Methylalkohol gegossen und entweder sofort oder nach kurzem Stehenlassen in der Kälte durch Zusatz von überschüssiger Soda und Ausschütteln mit Chloroform extrahiert, so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute den von einem von uns zuerst dargestellten, bei 80° schmelzenden Pseudoester.

Kocht man aber das Reaktionsgemisch kurze Zeit oder läßt man einige Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man an Stelle des leicht und schön krystallisierenden Pseudoesters ein unkrystallisierbares Öl oder, wenn die Reaktion weiter fortgeschritten war, eine nach einiger Zeit erstarrende Masse, die sich durch Umkrystallisieren in den reinen, niedrigschmelzenden, normalen Ester verwandeln läßt.

Das gleiche Resultat erhält man, wenn man den mit etwas Thionylchlorid angefeuchteten reinen Pseudoester einige Minuten mit Methylalkohol kocht oder seine Lösung in Methylalkohol mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt und zum Sieden bringt. Der entstandene normale Ester ist vollkommen rein, wie aus Schmelzpunkt (52), Mischungsschmelzpunkt und Schwefelsäurereaktion hervorgeht.

Die isomeren Äthylester der Benzoylbenzoesäure.

Gegenüber dem Pseudomethylester, dessen Darstellung auch gelingt, wenn man ohne besondere Vorsicht arbeitet, zeigt der homologe Ester eine viel größere Neigung, sich in den normalen Ester umzuwandeln, so daß es uns erst nach längerem Bemühen gelang, ihn in reinem Zustand zu erhalten.

Man hat also zu seiner Darstellung das möglichst von überschüssigem Thionylchlorid befreite Benzoylbenzoesäurechlorid unter Kühlung in absolutem Alkohol, von dem man einen großen Überschuß nimmt, einzutragen und sofort mit

gekühlter Sodalösung zu übersättigen. Die weitere Aufarbeitung bildet dann keine Schwierigkeiten.

Der Pseudoäthylester ähnelt in seinen Löslichkeitsverhältnissen und in seiner Neigung, übersättigte, beziehungsweise überschmolzene Lösungen zu bilden, den anderen bekannten Estern dieser Gruppe. Aus Petroläther läßt er sich in schönen glänzenden Krystallen (dreiseitigen Täfelchen) erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 51 bis 53°.

Die Analyse lieferte die erwartete Äthoxylzahl.

0·2641 g gaben 0·2395 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C ₂ H ₅ O.....	17·7	17·4

Der normale Benzoylbenzoesäureäthylester, der schon in der Literatur beschrieben ist,¹ wurde mit allen ihm zugeschriebenen Eigenschaften durch Behandeln des Silber-salzes der Säure mit Jodäthyl aus dem Kaliumsalz mit Dimethylsulfat, aus der Säure mit Schwefelsäure und Alkohol und mittels Diazomethan erhalten. Er krystallisiert nach den Messungen des Herrn Thoma in rhombischen Tafeln.

Achsenverhältnis: $a : b : c = 1 \cdot 9725 : 1 : 1 \cdot 2167$.

Beobachtete Flächen

$$\begin{aligned} b &= 010, \\ m &= 110, \\ n &= 011. \end{aligned}$$

Gemessene Winkel:

$$\begin{aligned} m : b &= 26^\circ 53', \\ n : b &= 39^\circ 26'. \end{aligned}$$

Den Habitus der Krystalle zeigt Fig. 1.

Außerdem entsteht er sehr leicht und ganz rein, wenn man nach dem Eintragen des Benzoylbenzoesäurechlorids in den Äthylalkohol noch einige Zeit stehen läßt oder ganz kurze Zeit hindurch kocht.

¹ Plaskuda, Berl. Ber., 7, 987 (1874).

Während der Pseudoester mit Schwefelsäure die zitronengelbe Färbung gibt, die auch die freie Säure liefert, löst sich der normale Ester farblos auf und wird nur langsam verseift, wobei dann natürlich auch die Gelbfärbung sich einstellt.

Überführung der beiden Benzoylbenzoesäuremethylester in den normalen Äthylester.

Kocht man einen der isomeren Methylester einige Zeit lang mit Äthylalkohol und etwas Thionylchlorid oder konzentrierter Schwefelsäure, so wird er vollständig in den normalen Äthylester umgewandelt. Die Reaktionsdauer ist für den Pseudoester wenige Minuten, für den normalen Ester wenige Stunden; nach achtstündigem Erhitzen kann man jedenfalls sicher sein, auch größere Mengen des normalen Methylesters vollkommen umgelagert zu haben. Dies festgestellt zu haben ist für das Folgende von Wichtigkeit.

Umlagerung der isomeren Äthylester der Benzoylbenzoesäure in den normalen Methylester.

Während der Pseudoäthylester beim Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure oder Thionylchlorid sehr rasch, jedenfalls aber vor Ablauf von 8 Stunden vollständig in den normalen Methylester umgewandelt wird, ist der normale Äthylester nach dieser Zeit noch nicht weitgehend verändert, was sich aus dem nicht wesentlich modifizierten Schmelzpunkt, der durch Zusatz von Äthylester nicht stark herabgedrückt wird, ersichtlich ist.

Erst nach 50stündigem Kochen ist auch hier die Umwandlung vollendet.

Der Ester schmilzt nunmehr bei 52° und gibt, mit der gleichen Menge Äthylester gemischt, eine Depression von 10° .

Dieser letzte Versuch zeigt mit Sicherheit, daß dem Austausch der Alkylgruppen nicht eine Umlagerung des Pseudo-

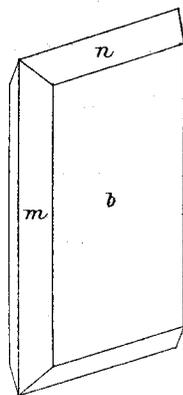


Fig. 1.

äthylesters in den normalen vorangegangen sein kann, denn, wie oben gezeigt wurde, verläuft die Umwandlung des Pseudoäthylesters in den normalen Methylester mindestens sechs- bis siebenmal so rasch als die Methanolyse des normalen Äthylesters.

Daraus folgt die Richtigkeit der von uns aufgestellten Theorie, daß die Bildung der normalen Ester bei der Thionylchloridreaktion nicht durch eine Instabilität des Chlorids oder der Pseudoester, sondern durch die von den Wasserstoffionen katalysierte Anlagerung von Alkohol an die Lactonbindung und Wiederabspaltung eines Moleküls Alkohol vom Methan Kohlenstoff bedingt sei.

Umwandlung anderer Pseudoester.

Wir haben noch eine Anzahl anderer bereits bekannter Pseudoester in der beschriebenen Weise umgelagert, so den Toluybenzoesäure- ϕ -methylester und den Methoxybenzoylbenzoesäure- ϕ -methylester.

Bezüglich des normalen Methoxybenzoylbenzoesäureesters wäre zu erwähnen, daß sein Schmelzpunkt infolge eines Druckfehlers statt mit 83° mit 63° angegeben ist.¹ Die beiden bei 82° , respektive 83° schmelzenden Ester zeigen bei der Ausführung des Mischungsschmelzpunktes eine Depression von 20° .

Darstellung des ϕ -Methylesters der Naphtoylbenzoesäure.

Das auffallende Verhalten der Naphtoylbenzoesäure, aus der Goldschmiedt und Lipschitz seinerzeit mittels Thionylchlorid nur den normalen Ester erhalten hatten, ist jetzt durch die Empfindlichkeit des Pseudoesters gegen esterifizierende Mittel aufgeklärt. Wenn man mit der nötigen Vorsicht und Raschheit arbeitet, so erhält man ohne Schwierigkeit den bei 134° schmelzenden, von den genannten Forschern auf anderem Wege erhaltenen Ester, der durch kurzes Digerieren mit

¹ Hans Meyer und Turnau, Monatshefte für Chemie, 30, 486 (1909).

Methylalkohol und Schwefelsäure oder Thionylchlorid quantitativ in den normalen Ester übergeführt werden konnte.

Die Naphthoylbenzoesäure selbst haben wir nach dem vorzüglichen Verfahren von Heller¹ dargestellt.

Über die Chlorphtalsäure von Auerbach.

Vor mehr als 30 Jahren hat Auerbach² in einer kurzen Mitteilung die Darstellung einer Monochlorphtalsäure durch Einwirkenlassen von Chlor auf alkalische Phtalatlösungen beschrieben. Man löst die Phtalsäure in überschüssigem Alkali auf und leitet in der Kälte mehrere Stunden lang einen starken Chlorstrom hindurch. Nach kurzer Zeit scheiden sich weiße Krystalle aus und, wenn dieselben an Menge nicht mehr zunehmen, unterbricht man den Chlorstrom, filtriert und wäscht die Krystalle bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Man zersetzt das Salz mit verdünnter Schwefelsäure, erschöpft mit Äther und kocht nach dem Verdunsten des Äthers mit Benzol aus, welches aber nur einen Teil der Chlorphtalsäure vom Schmelzpunkt 149 bis 150° aufnimmt. Den Rest gewinnt man durch Destillieren, wobei ein bei 140 bis 143° schmelzendes Anhydrid entstehen soll, das aus Chloroform umkrystallisiert wird. Soweit Auerbach. Seither haben sich nur mehr Zincke und Schmidt³ mit dieser Säure beschäftigt. Sie bestätigen die Angaben Auerbach's, finden aber für die Säure den Schmelzpunkt bei 158° und den des Anhydrids bei 148°.

Mit dieser Beschreibung stimmt aber weder jene für die 3- noch jene für die 4-Chlorphtalsäure überein, die auf anderem Wege schon erhalten worden sind.⁴

Die 3-Chlorphtalsäure schmilzt bei 184°, ihr Anhydrid siedet bei 313°; die 4-Chlorphtalsäure schmilzt bei 150°, ihr Anhydrid siedet bei 297°. Das Anhydrid der ersteren Säure schmilzt bei 122°, das der letzteren bei 98°.

¹ Berl. Ber., 41, 3631 (1908).

² Chemikerzeitung, 25, 407 (1880).

³ Th. Zincke und W. Schmidt, Berl. Ber., 27, 741 (1894).

⁴ Villiger, Berl. Ber., 42, 3532 (1909).

Mit einer dieser beiden Säuren müßte die Auerbach'sche Substanz identisch sein; Beilstein und M. M. Richter teilen ihr unter Vorbehalt die Formel der 3-Chlorphtalsäure zu.

Wir haben zunächst die Versuche von Auerbach wiederholt und die Ausbeute sehr dadurch verbessert, daß wir in das Filtrat von der ersten Fällung auf Zusatz weiterer Kalimengen von neuem Chlor einleiteten und das Waschen der ausgeschiedenen sauren Salze tunlich einschränkten, da sich sonst ein großer Teil des Niederschlages wieder löst. Da sich auch uns die Extraktion des mit Äther erhaltenen Rohproduktes mit Benzol als nicht expeditiv erwies, haben wir mit heißem Chloroform erschöpfend behandelt und dadurch die unverändert gebliebene Phtalsäure abgetrennt. Der Chloroformrückstand wurde geschmolzen, vom ausgeschiedenen Wasser getrennt und fraktioniert destilliert, erwies sich aber als fast konstant bei 290 bis 295° siedend. Das im Kühlrohr erstarrte Destillat bildet eine rein weiße, krystallinische Masse. Es wurde nochmals destilliert und ging ganz unzersetzt bei 291 bis 295° über. Das Destillat schmolz nach dem Erstarren bei 80 bis 85°. Die Chlorbestimmung ergab nahezu stimmenden Wert.

0·0985 g lieferten 0·0907 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	20·1	19·5

Bei der Titration wurde ebenfalls die erwartete Zahl erhalten.

0·2765 g verbrauchten 30·3 cm^3 n_{10} Lauge. Berechnet 30·3 cm^3 .

Krystallisiert man das Anhydrid aus ganz reinem wasser- und alkoholfreiem Äther um, so steigt der Schmelzpunkt auf 90 bis 94° und bleibt dann konstant. Die Titration zeigt den erwarteten Wert.

0·3475 g verbrauchten 38·3 cm^3 n_{10} Lauge. Berechnet 38·0 cm^3 .

Beim Liegen an der Luft nimmt das Anhydrid nur sehr langsam Wasser auf und ändert auch seinen Schmelzpunkt

nicht. Krystallisiert man es aber aus nicht getrocknetem Äther um, so steigt der Schmelzpunkt rasch auf den der Säure.¹ Dieses Verhalten erklärt, wie so dem Anhydrid irrthümlich der hohe Schmelzpunkt erteilt wurde.

Das in üblicher Weise aus dem Anhydrid mit Ammoniak erhaltene Imid siedet unzersetzt bei 325° und schmilzt bei 211°, so wie das von Rée² beschriebene 4-Chlorphtalimid. Daß die Auerbach'sche Säure wirklich die 4-Chlorphtalsäure ist, wie dies aus der Übereinstimmung der Konstanten hervorgeht, geht mit Sicherheit aus der weiter unten beschriebenen Überführung in β -Chloranthrachinon hervor.

Benzoyl-4-Chlorbenzoesäure.

30 g Chlorphtalsäureanhydrid wurden in 400 g Benzol gelöst und partienweise 50 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Dieser Überschuß an Aluminiumchlorid ist hier wie bei allen anderen Kondensationen, die zu chlorierten Benzoylbenzoesäuren führen sollen, zur Erzielung einer guten Ausbeute notwendig. Nach dreistündigem Kochen wurde die entstandene Säure in üblicher Weise isoliert, durch zweimaliges Auskochen mit Wasser, in dem sie übrigens auch etwas löslich ist, von unveränderter Chlorphtalsäure befreit und aus Xylol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der durch wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren gereinigten Substanz liegt ebenso wie jener einer Säure, die aus ihrem Ester durch Verseifen regeneriert worden war, bei 180·5°.

Die Analyse ergab:

0·3374 g lieferten 0·1810 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	13·3	13·6

¹ Auf diese Beobachtung soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Hans Meyer und Schlegel zurückgekommen werden.

² Annalen, 233, 238 (1886).

Überführung der Benzoylchlorbenzoesäure in β -Chloranthrachinon.

1 g Chlorbenzoylbenzoesäure wurde in 20 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 140° erhitzt, wobei die anfangs rotgelbe Farbe der Lösung in Dunkelrot überging. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, filtriert, der Rückstand wiederholt mit Lauge ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert. Er bildet dann gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 205 bis 206° . Rée fand¹ für β -Chloranthrachinon den Schmelzpunkt 204° . Man kann dieses Chloranthrachinon auch rascher und in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man das Benzoylchlorbenzoylchlorid trocken erhitzt. Das Anthrachinon sublimiert dann in schönen langen Nadeln.

Wir haben, um auf diese Weise das Chloranthrachinon darzustellen, das Benzoylchlorbenzoylchlorid in reinem Zustand dargestellt. Es bildet, aus Petroläther umkrystallisiert, schöne, zu Drusen vereinigte lange Nadeln vom Schmelzpunkt 114 bis 117° .

Pseudomethylester. Aus dem oben beschriebenen reinen Chlorid der Benzoylchlorbenzoesäure erhalten, bildet der Ester, aus Petroläther umkrystallisiert, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 68.5 bis 69.5° .

0.1644 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0.1410 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	11.3	11.3

Normaler Methylester. Mittels Schwefelsäure und Methylalkohol und durch Umlagerung des Pseudoesters erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther lag der Schmelzpunkt konstant bei 102 bis 104°

0.2997 g lieferten bei der Methoxylbestimmung 0.2485 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	11.0	11.3

¹ Annalen, 233, 240 (1886).

Die von Herrn Thoma ausgeführte krystallographische Untersuchung ergab Folgendes: »Krystalssystem: monoklin.

Achsenverhältnis: $a : b : c = 1 \cdot 8252 : 1 : 0 \cdot 6078$.

$$\beta = 76^\circ 59' 40''.$$

Beobachtete Flächen:

$$a = 100,$$

$$b = 010,$$

$$m = 110,$$

$$n = 011,$$

$$v = \bar{1}01,$$

außerdem ein Querdoma *hol* und eine in der Zone (*ub*) liegende Pyramide, beide Flächen gerundet und nicht meßbar.

Gemessene Winkel:

$$u : u' = 61^\circ 16',$$

$$u : v = 46^\circ 41',$$

$$u : m = 57^\circ 23',$$

$$m : b = 29^\circ 21'.$$

Die Fläche (100) findet sich nur an wenigen Krystallen. Der gewöhnliche Habitus der Substanz wird durch Fig. 2 angegeben.«

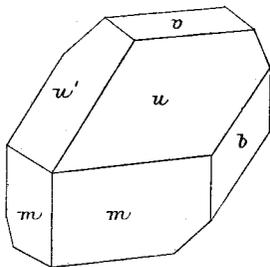


Fig. 2.

Verseifung des Esters. $1\frac{1}{2}$ g des Esters wurden mit 5 g Ätzkali, 10 g Wasser und 50 g Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, dann in Wasser gegossen, die entstandene Säure unter Abkühlen mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und aus Chloroform umkrystallisiert. Sie zeigte den Schmelzpunkt $180 \cdot 5^\circ$ und war, wie der Pseudoester, in konzentrierter Schwefelsäure mit zitronengelber Farbe löslich.

Kondensation der 4-Chlorphtalsäure mit Chlorbenzol.

Zum guten Gelingen der Kondensation war es auch hier notwendig, einen beträchtlichen Überschuß von Aluminiumchlorid anzuwenden. Die siedende Lösung von 30 g Chlorphtalsäureanhydrid in 400 g Chlorbenzol wurde nach und nach mit 75 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und 3 Stunden lang gekocht.

Die in üblicher Weise isolierte Benzoylbenzoesäure wird am besten aus Xylol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der reinsten Säure, wie man sie auch durch Verseifen ihrer Ester erhält, liegt bei $195 \cdot 5^\circ$.

0·2345 g gaben 0·21 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	22·2	22·2

Mit Thionylchlorid liefert die Säure ein schön krystallisierendes Chlorid, das aus Petroläther in Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 120° erhalten wird.

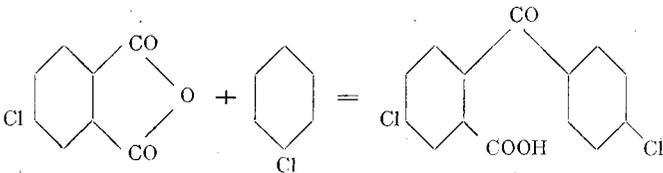
Der Pseudomethylester konnte bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden. Der normale Methylester, mittels Schwefelsäure und durch Umwandlung des ψ -Esters dargestellt, löst sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure und bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 98° .

0·2930 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2161 g Jodsilber.

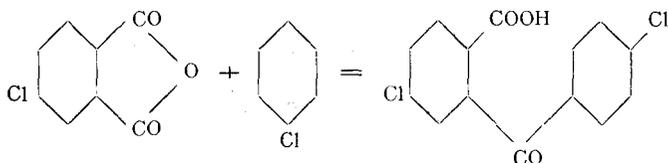
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	9·7	10·0

Die Konstitution der Säure ist nicht von Anfang an eindeutig, da die Kondensation nach zwei Richtungen verlaufen kann:



und



Jedenfalls entsteht aber nur die eine der beiden möglichen Ketonsäuren in größerer Menge, da beim Fraktionieren außer noch unveränderter Chlorphtalsäure nur die oben erwähnte Substanz isoliert werden konnte und bei der Anthrachinonbildung aus dem Rohprodukt sogleich ein fast reines, einheitliches Kondensationsprodukt entsteht.

Darstellung des Dichloranthrachinons aus *p*-Chlorbenzoylchlorbenzoesäure.

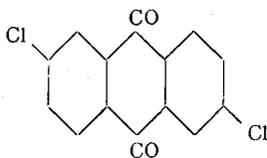
Die Wasserabspaltung aus der Benzoylbenzoesäure verläuft bei halbstündigem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure fast quantitativ und ohne Verharzung.

Das in bekannter Weise isolierte Anthrachinon wurde aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert und bildet dann schöne gelbe Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 278°. Es ist identisch mit dem 2,6-Dichloranthrachinon, für das der Schmelzpunkt 280 bis 282° angegeben ist.

In den Mutterlaugen findet sich in geringer Menge ein bei 206 bis 225° schmelzendes Produkt, das 2,7-Dichloranthrachinon enthalten könnte, welches leichter löslich ist als das 2,6-Derivat und bei 208 bis 210° schmilzt. Zu einer näheren Untersuchung war die Menge des Produktes zu gering.

Es entsteht also bei dieser Kondensation fast ausschließlich 2,6-Dichloranthrachinon und damit ist die Konstitution der Chlorbenzoylchlorbenzoesäure und die der Benzoylchlorbenzoesäure, wie schon weiter oben ausgeführt wurde, eindeutig bewiesen.

Die Analyse des 2,6-Dichloranthrachinons



ergab den erwarteten Wert.

0·1537 g lieferten 0·1568 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	25·7	25·6

Ester der *p*-Chlorbenzoylbenzoesäure.

Die zu der Darstellung der Ester notwendige Säure wurde ohne Schwierigkeit nach den Angaben des D. R. P. 75288 gewonnen.

Pseudomethylester. Dieser Ester wurde in der beschriebenen Weise durch vorsichtiges Umsetzen des Chlorids mit Methylalkohol erhalten. Er bildet, aus Petroläther, hübsche Krystalle, die sich in konzentrierter Schwefelsäure wie die freie Säure mit hellgelber Farbe lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 101 bis 102·5°.

0·2256 g lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·1858 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O.....	10·9	11·3

Normaler Methylester. Durch Einwirkung von Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure auf die Säure gewonnen. Schmelzpunkt 109 bis 110°.

Derselbe Ester entsteht, wenn man den Pseudoester 20 Minuten lang mit etwas Thionylchlorid und Methylalkohol kocht. Der Mischungsschmelzpunkt beider Ester zeigt eine Depression von 25°. Der normale Ester löst sich farblos in Schwefelsäure. Aus Petroläther erhält man gut ausgebildete

Krystalle, die nach den Messungen des Herrn Thoma dem monoklinen Krystallsystem angehören.

Die Kryställchen sind nadelförmig ausgebildet, oft zu radialstrahligen Büscheln vereinigt.

Achsenverhältnis: $a : b = 0.92461 : 1$.

$$\beta = 73^\circ 40'.$$

Das Verhältnis $b : c$ ist aus den vorhandenen Flächen nicht bestimmbar.

Beobachtete Flächen:

$$m = 110,$$

$$a = 100,$$

$$c = 001.$$

Gemessene Winkel:

$$a : m = 41^\circ 35',$$

$$a : c = 73^\circ 40',$$

$$m : c = 79^\circ 50'.$$

Methoxylbestimmung:

0.2248 g lieferten 0.1844 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	11.84	11.3

Normaler Äthylester. Aus beiden Methylestern mittels Schwefelsäure und Äthylalkohol. Schmelzpunkt 88°. In Schwefelsäure farblos löslich. Die Substanz ist anscheinend monoklin.

0.2153 g lieferten 0.1662 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
C ₂ H ₅ O	14.8	15.6

Kondensation der Phtalsäure mit Dichlorbenzol.

Man kann bei dieser Kondensation entweder geschmolzenes Dichlorbenzol oder Nitrobenzol als Verdünnungsmittel

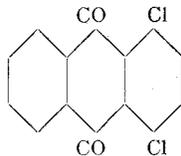
nehmen. Das Aluminiumchlorid wird zweckmäßig in zweieinhalb- bis dreifachem Überschuß angewendet. Man erhitzt 4 Stunden lang zum Sieden. Das Rohprodukt der Reaktion wird nach der Entfernung von in Soda unlöslichem Harz mittels Chloroform von unveränderter Phtalsäure befreit und auch aus Chloroform umkrystallisiert.

Die reine Säure krystallisiert in sternförmig gruppierten Nadelchen vom Schmelzpunkt $167\cdot5$ bis $168\cdot5^\circ$.

$0\cdot3005\text{ g}$ der Säure neutralisierten $18\cdot7\text{ cm}^3$ Lauge vom Index $0\cdot0542893$.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	296	296

Erhitzt man sie mit konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 140 bis 150° , so wird sie in guter Ausbeute in das von Ullmann und Billig¹ beschriebene 1,4-Dichloranthrachinon



vom Schmelzpunkte $187\cdot5$ bis 188° verwandelt.

Kondensation der 4-Chlorphtalsäure mit Paradichlorbenzol.

Angewendet wurden auf je 25 g Chlorphtalsäureanhydrid 250 g Dichlorbenzol und 55 g Aluminiumchlorid. Zur Reinigung empfiehlt sich auch hier die Anwendung von Chloroform. Die Trichlorbenzoylbenzoesäure schmilzt bei 157 bis 160° .

Von dieser Säure konnte nur der Pseudomethylester krystallisiert erhalten werden. Er schmilzt bei 115 bis 120° .

Das 1,4,7-Trichloranthrachinon wird aus der Säure beim $1\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 150° in sehr guter Ausbeute erhalten. Grüngelbe Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt 237° , wie in der Literatur² angegeben.

¹ Annalen, *381*, 15 (1911).

² D. R. P. 214714.

Zur Konstitutionsbestimmung der isomeren Benzoylbenzoesäureester.

Die Konstitutionsbestimmung der beiden Esterreihen hat der eine von uns¹ vor einiger Zeit auf chemischem Wege mit aller Sicherheit durchgeführt; immerhin erschien es wünschenswert, auch auf physikalischem Wege eine Bestätigung dieser Beweisführung zu erlangen.

Dies ist nun in zufriedenstellender Weise durch Bestimmung der Molekularrefraktionen der beiden Methylester gelungen.

Wie Eykman² gefunden hat, zeigen beide Modifikationen des Benzophenons eine beträchtliche Exaltation, die nach den neueren bestätigenden Messungen von Auwers und Eisenlohr³ für die *D*-Linie

bei der stabilen Form $+1.09$,

bei der labilen Form $+0.91$

für Zimmertemperatur beträgt.

Es war daher zu erwarten, daß die normalen Benzoylbenzoesäureester als Benzophenonderivate eine ähnliche Exaltation zeigen, die Pseudoester dagegen die der Oxylactonform entsprechenden Werte geben würden.

Das ist nun tatsächlich der Fall, und die Übereinstimmung der berechneten und der gefundenen Werte ist eine überraschend gute. Für die Benzoylbenzoesäure selbst läßt sich vorläufig aus den gefundenen Zahlen nichts Endgültiges sagen. Wir verschieben die Diskussion hierüber auf später und begnügen uns vorläufig damit, die erhaltenen Zahlen mitzuteilen, welche sehr zugunsten der Oxylactonformel sprechen. Der Rechnung wurden die Eisenlohr'schen Konstanten⁴ zugrunde gelegt.⁵ Die Bestimmungen wurden mit zirka zehnpromzentigen Benzollösungen

¹ Monatshefte für Chemie, 28, 1231 (1907).

² Rec., 14, 189 (1895).

³ J. pr. (2), 84, 69 (1911).

⁴ Z. phys., 75, 585 (1910).

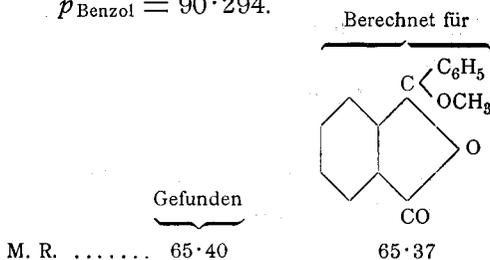
⁵ Für die Berechnung des Exaltationswertes diente das Mittel der von Auwers und Eisenlohr gefundenen Zahlen.

ausgeführt und auf die *D*-Linie des Natriums bezogen. Für das Benzol, welches für die ersten Versuche diente, wurde gefunden:

$$\begin{aligned}\alpha &= 37^\circ 56', \\ n &= 1.49989, \\ d_{\text{C}_6\text{H}_6} &= 0.87522 \text{ bei } t = 22.8^\circ.\end{aligned}$$

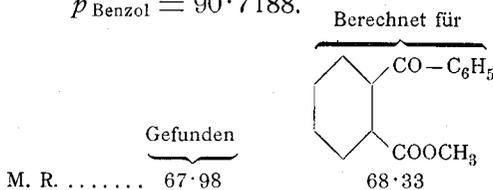
Benzoylbenzoesäure- ϕ -methylester.

$$\begin{aligned}\alpha &= 36^\circ 51' \text{ bei } t = 22.8^\circ, \\ d_{\text{Lösung}} &= 0.90075, \\ p_{\text{Ester}} &= 9.706, \\ p_{\text{Benzol}} &= 90.294.\end{aligned}$$



Benzoylbenzoesäure-*n*-methylester.

$$\begin{aligned}\alpha &= 37^\circ 6' \text{ bei } t = 23.8^\circ, \\ n &= 1.50457, \\ d_{\text{Lösung}} &= 0.89446, \\ p_{\text{Ester}} &= 9.3812, \\ p_{\text{Benzol}} &= 90.7188.\end{aligned}$$



Benzoylbenzoesäure.

Bei der Untersuchung der freien Säure gelangt eine andere Benzolprobe zur Verwendung, welche nachfolgende Konstanten hatte:

$$\begin{aligned}\alpha &= 37^\circ 57' \text{ bis } t = 22.2^\circ, \\ n &= 1.49979, \\ d_{\text{Benzol}} &= 0.87522.\end{aligned}$$

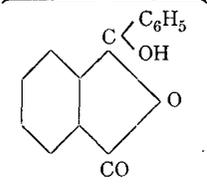
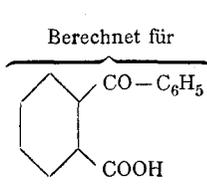
Die Säure ergab:

$$\alpha = 37^{\circ} 23',$$

$$d_{\text{Lösung}} = 0.88663,$$

$$p_{\text{Säure}} = 3.861,$$

$$p_{\text{C}_6\text{H}_6} = 96.139.$$

	Berechnet für	Berechnet für
		
Gefunden	CO	COOH
M. R.	61.13	60.63
		63.46

Herrn Prof. Dr. V. Rothmund, mit dessen freundlicher Unterstützung die spektrochemischen Untersuchungen ausgeführt wurden, und Herrn Assistenten Thoma, der die kristallographischen Messungen ausgeführt hat, schulden wir hierfür besten Dank.