

Zur Kenntnis der *o*-Benzoylbenzoesäure

von

Dr. Hans Meyer.

(Mit 2 Textfiguren.)

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

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

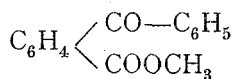
Haller und Guyot haben¹ in einer sorgfältig durchgeführten Untersuchung die Methylierung der *o*-Benzoylbenzoesäure nach fünf verschiedenen Methoden ausgeführt:

1. Durch Stehenlassen der freien Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure;
2. durch Kochen des in Benzol aufgeschwemmten Silber-salzes mit Jodmethyl am Rückflußkühler;
3. durch Erhitzen von in Alkohol suspendiertem Benzoylbenzoesäureanhydrid mit der berechneten Menge Natriummethylat;
4. durch Kochen von Acetylbenzoylbenzoesäure mit Alkohol und Natriummethylat;
5. durch Einwirkenlassen von (mittels Phosphorpentachlorid dargestelltem) Säurechlorid auf Methylalkohol.

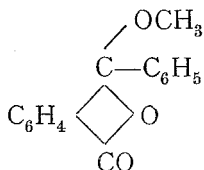
Die beiden Forscher erhielten dabei in allen Fällen den zuerst von Plaskuda² beschriebenen, bei 52° schmelzenden Methylester. Sie schließen daraus, daß: »comme le procédé de préparation, décrit en 2. exclut, dans une certaine mesure, l'existence d'une forme lactonique du composé benzoylbenzoïque mis en jeu, il faut admettre, ou bien que les deux formes d'éther n'existent pas et que, seule, la forme

¹ Comptes-rendus, 129, 1215 (1899). — Bull. (3) 25, 54 (1901).

² Berl. Ber., 7, 987. (1874).



est susceptible de prendre naissance, ou bien que la seconde forme



n'est pas stable et se transporte aussitôt formée».

Graebe, der ebenfalls ohne Erfolg bemüht war,¹ den zweiten Ester der Säure darzustellen, ist desgleichen geneigt, dem Alkylderivate die Ketonsäureformel zu Grunde zu legen, während er für die Benzoylbenzoesäure selbst die Laktonformel verteidigt.

Nach den Ergebnissen der angeführten Untersuchungen war zu vermuten, daß der so vielfach vergeblich gesuchte Ester, falls er überhaupt existenzfähig sein sollte, sehr labil sein müßte. Das ist nun nicht der Fall: der zweite Ester, welcher, wenn man die zu seiner Darstellung geeigneten Methoden anwendet, mit größter Leichtigkeit erhalten werden kann, ist überaus beständig und konnte auf keinerlei Weise umgelagert werden.

Bevor indessen die Darstellung dieses Derivates geschildert werden soll, seien noch, im Anschlusse an die Arbeiten von Haller und Guyot, einige weitere Methoden angegeben, nach denen auch ausschließlich der Ester von Plaskuda erhalten wird.

6. Einwirkung von Dimethylsulfat auf benzoylbenzoesaures Natron.

Die Säure wurde in überschüssiger fünfprozentiger Sodalösung aufgenommen und mit einem kleinen Überschuß von Dimethylsulfat andauernd geschüttelt. Nachdem das Reagens verschwunden ist, trübt sich die Lösung wieder und die ausgeschiedenen Öltröpfchen erstarren plötzlich zu reinem, bei 51 bis 52° schmelzendem Methylester.

¹ Berl. Ber., 33, 2026, (1900).

7. Einwirkung der molekularen Menge Alkohol auf die in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Substanz.

Wie ich vor kurzer Zeit mitgeteilt habe,¹ werden die meisten Säuren in weitgehendem Maße und außerordentlich rasch esterifiziert, wenn man zu ihrer Lösung in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure die berechnete Menge Alkohols zufügt. Die Benzoylbenzoesäure liefert nach diesem Verfahren ausschließlich den Ester von Plaskuda.

8. Einwirkung von Jodmethyl auf trockenes benzoylbenzoesaures Silber in der Kälte.

Dieser Versuch verlief in sehr bemerkenswerter Weise. Das Silbersalz wurde aus viel heißem Wasser umkrystallisiert und so in schönen, langen Nadeln erhalten, welche, ohne Veränderung zu erleiden, bei 100° getrocknet wurden. Sie wurden zerrieben, mit einer kleinen Menge frisch geglühter Magnesia vermischt und mit überschüssigem, vollkommen reinem Jodmethyl übergossen.

Beim Umschütteln löst sich das Silbersalz momentan auf und die Flüssigkeit wird (bis auf den geringfügigen Bodensatz von Magnesia) vollkommen klar. Nach wenigen Minuten beginnt dann aber eine reichliche Abscheidung von Jodsilber. Filtriert man nach einer halben Stunde, so hinterläßt die Flüssigkeit nach dem im Vakuum vorgenommenen Abdunsten des Jodmethyls einen farblosen Sirup, der rasch zu einem steinharten Kristallkuchen von vollkommen reinem Methylester erstarrt. Der Versuch wurde, mit gleichem Erfolge, ohne Magnesiazusatz wiederholt. Auf die Bedeutung dieses Experimentes wird noch weiter unten eingegangen werden.

Darstellung des zweiten Methylesters der o-Benzoylbenzoesäure.

In einer Abhandlung über Chloridbildungen mittels Thionylchlorid² habe ich eines ölförmigen Körpers Erwähnung getan,

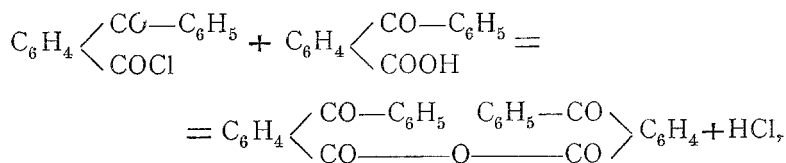
¹ Monatshefte für Chemie, 24, 840 (1903). — Weitere Mitteilungen über diese Methode sollen in Kürze erfolgen.

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

der bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Benzoylbenzoesäurechlorid entstanden war. Auf Grund einer Methoxylbestimmung und ihrer chemischen Eigenschaften habe ich in dieser Substanz den, wenn auch verunreinigten, gesuchten Ester vermutet.

Es hat sich seither ergeben, daß diese Annahme richtig war: man erhält tatsächlich durch Überführung der Benzoylbenzoesäure in das Chlorid mittels SOCl_2 und nachfolgende Behandlung mit Methylalkohol den zweiten Ester, und zwar als ausschließliches Reaktionsprodukt.

Daß seinerzeit ein Gemisch der beiden Ester erhalten wurde, ist daraus zu erklären, daß das benutzte Benzoylbenzoesäurechlorid, dessen eminente Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit mir damals noch unbekannt war, bei dem langen Verweilen in der Kältemischung zum Teile nach der Gleichung:¹



in Anhydrid übergegangen war; daher zeigte das Chlorid auch, wie ich damals hervorhob, einen ganz unscharfen Schmelzpunkt (100 bis 125°). Das Anhydrid besitzt den Schmelzpunkt 127°.

Es empfiehlt sich daher, behufs Darstellung des neuen Esters, das Säurechlorid nicht vollständig von jeder Spur Thionylchlorid zu befreien, sondern nach der bei etwa 30 bis 35° vorgenommenen Lösung der Säure den Überschuß des Reagens an der Pumpe rasch abzusaugen, während man das Rohr mit der Säurechloridlösung in warmes Wasser taucht und den zurückbleibenden, farblosen Sirup sofort mit überschüssigem Alkohol zu übergießen. Man läßt nunmehr eine halbe Stunde stehen und gießt in stark verdünnte Sodalösung. Da das ausfallende Öl in der Regel nicht kristallisiert, nimmt man mit Äther oder Chloroform auf, dampft auf dem Wasserbade ein und verrührt den Rückstand mit 80prozentigem

¹ Die Ketonsäureformel ist hier nur willkürlich angenommen.

Methylalkohol, wobei rasche Kristallisation einzutreten pflegt. Zur vollständigen Reinigung löst man nochmals in absolutem Methylalkohol und fällt vorsichtig mit Wasser aus. Besonders schöne Kristalle erhält man beim langsamen Verdunsten einer Lösung in gleichen Mengen Äther und leicht flüchtigem Petroläther, der man noch wenige Tropfen Chloroform zugesetzt hat. Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 80 bis 81°.

Zwei Methoxylbestimmungen ergaben die erwarteten Zahlenwerte:

- I. 0·294 g lieferten 0·274 g Jodsilber,
 II. 0·201 g lieferten 0·1935 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
CH ₃ O	12·9	12·4	12·7

Herr Prof. Dr. Pelikan hatte die große Freundlichkeit, Kristalle dieses Esters, sowie des isomeren bei 52° schmelzenden Körpers in seinem Institute durch Herrn Franz Bier untersuchen zu lassen. Es ergab sich vollständige Verschiedenheit der beiden Produkte.

Die Kristalle des hochschmelzenden Esters (Fig. A) sind kurz säulenförmig; vorhandene Flächen sind: $m = (110)$, $b = (010)$ und $c = (001)$. Die Kristallform ist monoklin mit dem Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0\cdot52426:1:?$$

Der Winkel β des Achsenkreuzes beträgt 84° 57' 35" (nach hinten).

Die vorgenommenen Messungen ergaben als Mittelwerte folgende Winkel:

$$\begin{aligned} m:m_1 &= 110:1\bar{1}0 = 55^\circ 9' \\ m:b &= 110:010 = 62^\circ 26' \\ m:c &= 110:001 = 85^\circ 32'. \end{aligned}$$

Die Kristalle des niedriger schmelzenden Esters (Fig. B) sind tafelförmig ausgebildet und zeigen die Flächen: $o = (011)$, $m = (110)$ und $b = (010)$. Die Reflexe dieser Sub-

stanz waren ziemlich undeutlich, weshalb auch die Winkelwerte der gemessenen Kristalle einige Differenzen zeigten, die

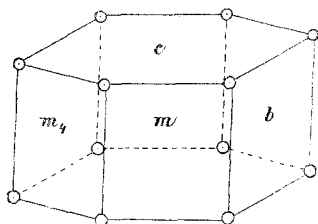


Fig. A.

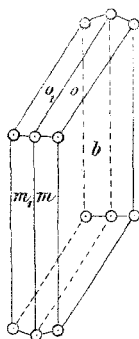


Fig. B.

jedoch, da das optische Verhalten der Kristalle auf einen monoklinen Aufbau hinwies, ausgeglichen und der Berechnung der höchst wahrscheinlich monoklinen Kristalle zu Grunde gelegt wurden.

Die mittleren ausgeglichenen Werte der gemessenen Winkel sind folgende:

$$\begin{array}{ll} o : b = 80^\circ 51' & m : b = 71^\circ 5' \\ o : o_1 = 18^\circ 18' & m : m_1 = 37^\circ 50' \\ & o : m = 67^\circ 50'. \end{array}$$

Der aus diesen Werten gerechnete Achsenwinkel β beträgt $69^\circ 35'$, das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0.36568 : 1 : 0.16107.$$

Der neue Benzoylbenzoesäureester ist leicht löslich in den Alkoholen, Äther, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser. Wenn er über seinen Schmelzpunkt erhitzt worden war, bleibt er oft lange Zeit flüssig und kristallisiert auch nach dem Impfen nur langsam aus.

Er ist bei Atmosphärendruck nahezu unzersetzt destillierbar, der (unkorrigierte) Siedepunkt liegt bei 345 bis 348° . Auch der Plaskuda'sche Ester ist ohne merkliche Veränderung flüchtig, sein Siedepunkt liegt etwas höher, bei 350 bis 352° .

In beiden Fällen wurden Destillate erhalten, die keine Spur einer Verunreinigung mit dem resp. Isomeren erkennen

ließen. Dieser Befund erscheint von Bedeutung, denn er läßt erkennen, daß die beiden Ester außerordentlich stabil sind und keinerlei Neigung besitzen, sich umzulagern.¹

Da nach Haller und Guyot aus dem mittels Phosphor-pentachlorid erhaltenen Benzoylbenzoesäurechlorid der niedrig schmelzende Ester erhalten wird,² muß es von Wichtigkeit erscheinen, das Säurechlorid noch auf eine andere Weise darzustellen, es ergab sich dabei eine

zweite Darstellungsmethode für den hochschmelzenden Ester.

Feingepulverte Benzoylbenzoesäure wurde in auf 40° angewärmtes überschüssiges Phosphor-trichlorid eingetragen, wobei unter Salzsäureentwicklung rasch Lösung eintrat. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde der Röhreninhalt unter Schütteln mit Eiswasser gekühlt, wobei sich die entstandene phosphorige Säure an die Gefäßwand anlegte. Die klare farblose Lösung wurde nun in ein anderes Rohr übergefüllt, wieder auf 40 bis 50° erwärmt und das Phosphorchlorid im Vakuum abgedunstet. Der zurückbleibende farblose Sirup ergab nach dem Behandeln mit Methylalkohol sofort ganz reinen Ester vom Schmelzpunkt 79 bis 80°.

Umlagerungsversuche.

Wie bereits erwähnt, lassen sich die beiden Ester durch Erhitzen auf 350° nicht umlagern, ebensowenig wird eine Verwandlung durch Impfen angeregt.

Es wurde nun eine Lösung von Benzoylbenzoesäurechlorid, wie sie nach dem obigen Verfahren gewonnen wird, mit Phosphor-pentachlorid versetzt und gekocht. Nach zwei Stunden wurde auf Kristallsoda gegossen, mit Chloroform extrahiert u. s. f. Das Reaktionsprodukt war ausschließlich hoch schmelzender Ester.

Ebenso blieb dieser Ester beim Kochen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol unverändert.

¹ Über andere Umlagerungsversuche siehe weiter unten.

² Ich habe diesen Versuch mit gleichem Erfolge wiederholt.

Nunmehr wurde der hochschmelzende Ester in phosphor-pentachloridhaltigen Tetrachlorkohlenstoff eingetragen. Nach einstündigem Kochen war der Ester noch intakt.

Die analogen Versuche wurden mit niedrig schmelzendem Ester gemacht, welcher außerdem noch mit Phosphortrichlorid gekocht wurde, ohne sich umzulagern. Endlich wurde das mit Thionylchlorid erhaltene sirupförmige Chlorid einige Zeit lang zum Sieden erhitzt und dann mit dem Alkohol zur Reaktion gebracht. Es resultierte ein zwar dunkelgefärbter, aber ausschließlich der hochschmelzenden Modifikation entsprechender Ester.

Es sind also vorläufig alle Bemühungen, die Ester zu isomerisieren, vergeblich geblieben.

Einwirkung von Ketonreagentien auf die Ester.

Beim zweistündigen Kochen ihrer methylalkoholischen Lösungen mit salzsaurem Hydroxylamin wurden die isomeren Ester durchaus nicht angegriffen.

Ebensowenig konnte eine Einwirkung konstatiert werden, nachdem die beiden Substanzen drei Stunden lang mit überschüssigem freien Phenylhydrazin und Methylalkohol auf dem Wasserbade erhitzt worden waren.

Unter den gleichen Bedingungen lassen sich aus Benzophenon Kondensationsprodukte erhalten.

Verhalten der Ester gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Goldschmiedt und Lipschitz haben ¹ ein verschiedenartiges Verhalten der beiden isomeren Methylester der *o*-Fluorenoylbenzoesäure gegen konzentrierte Schwefelsäure konstatiert. Der eine der beiden Ester löste sich mit der blauvioletten Farbe der freien Karbonsäure, während der andere eine zuerst gelbe, dann rote Lösung ergab.

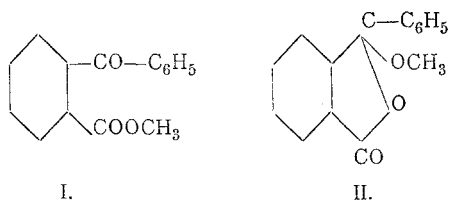
Auch die beiden Benzoylbenzoesäureester verhalten sich beim Übergießen mit reiner Schwefelsäure verschieden. Der hochschmelzende löst sich mit zitronengelber Farbe, während

¹ Berl. Ber., 36, 4038 (1903).

die Lösung des niedrigschmelzenden Esters farblos ist und erst nach mehreren Stunden gelb wird. Freie Benzoylbenzoesäure wird mit orangegelber Farbe gelöst. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß der höher schmelzende Ester von konzentrierter Schwefelsäure rascher verseift wird.

Was nun die Frage nach der Konstitution der isomeren Ester anbelangt, so ist wohl im Hinblick auf die Beständigkeit der beiden Formen Dimorphie, wie sie bei der Stammsubstanz, dem Benzophenon selbst, beobachtet wurde, auszuschließen.

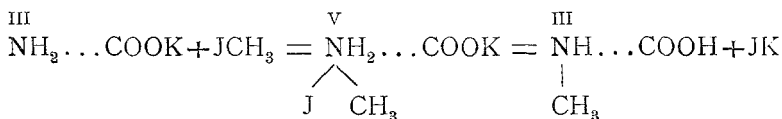
Welchem der Beiden indes die Ketonform I und welchem die Oxy-laktonform II zukommt,



läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

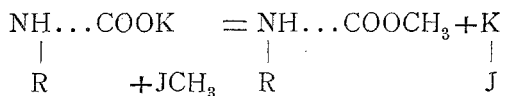
Dafür, daß der bei 80 bis 81° schmelzende Körper der Formel II entsprechend konstituiert sei, könnte man sein Verhalten gegen Schwefelsäure, die leichtere Verseifbarkeit und den höheren Schmelzpunkt anführen, doch sind dies keine sehr schwer wiegenden Beweisgründe. Dagegen ist man durchaus nicht berechtigt, aus der Bildungsweise des anderen Esters mittels des Silbersalzes für denselben die Formel I abzuleiten, wie aus folgenden Überlegungen hervorgeht.

Die Benzoylbenzoesäure, welche in ihrer Carbonylgruppe ein ungesättigtes Radikal besitzt, bietet ähnliche Verhältnisse wie die Aminosäuren, für welche ich gezeigt habe,¹ daß ihr Verhalten bei der Esterifikation von der Fähigkeit des Stickstoffs, in den fünfwertigen Zustand überzugehen, abhängig ist, dergestalt, daß im allgemeinen das Reaktionsschema:



¹ Monatshefte für Chemie, 24, 195 (1903).

Geltung besitzt, während in jenen Fällen, wo (infolge von Substitution der Amingruppe durch saure Reste oder durch sterische Behinderungen) das N-Atom unfähig ist, fünfwertig zu werden, die Reaktion nach der Gleichung:



verläuft.

Der Satz,¹ daß man aus der Konstitution eines Derivates nicht ohne weiters auf diejenige der Stammsubstanz schließen darf, beziehungsweise seine Umkehrung, welche im Spezialfalle dahin zu formulieren ist, daß man aus der Darstellungsweise eines Esters nicht ohne weiteres auf seine Konstitution schließen darf, falls das Molekül noch andere additionsfähige Gruppen enthält, hat unbedingt auch für Keton- und Aldehydsäuren Geltung.

Bei derartigen Substanzen sind als primäre Reaktionsprodukte additionelle Verbindungen des Ausgangsmateriales mit dem Alkylierungsmittel anzunehmen.

Ein solches Additionsprodukt bildet sich offenbar bei der Lösung des benzoylbenzoesäuren Silbers in Jodmethyl, die große Affinität von Jod und Silber macht aber die Beständigkeit desselben gering.

Dagegen sind Verbindungen von Methylalkohol und Äthylalkohol mit Ketonsäuren wiederholt isoliert worden.

So hat Jeiteles² beim Esterifizieren der β -Benzoylpikolinsäure mit Salzsäure und Methylalkohol eine derartige Doppelverbindung erhalten, wenn das Kochen nicht genügend lange fortgesetzt wurde und Haller und Guyot³ haben entsprechende Derivate aus 4'-Dimethyl- und Diäthylaminobenzophenonkarbonsäure-(2) mit Methyl- und Äthylalkohol analysiert.

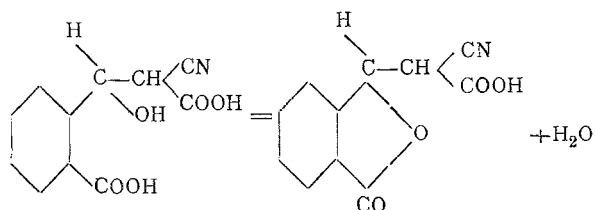
Auch analoge Substanzen, welche durch »Aufrichtung« des Aldehydsauerstoffs entstehen, sind beschrieben. So haben

¹ H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 21, 973 (1900) und 24, 195 (1903).

² Monatshefte für Chemie, 22, 846 (1901).

³ Bull., (3) 25, 168 (1901).

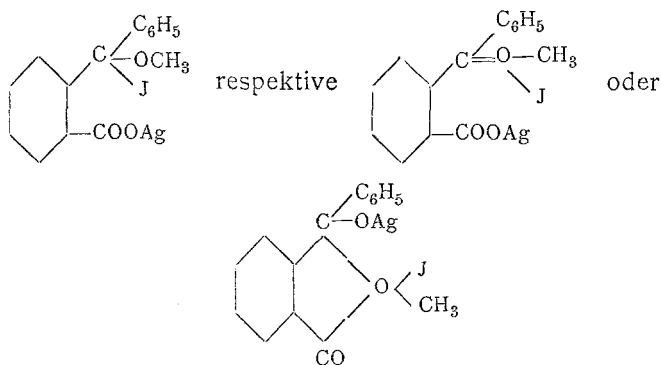
Bistrzycki und Wedel¹ eine aldolartige Verbindung von Cyanessigsäure und Phtalaldehydsäure gewonnen, welche sehr leicht nach der Gleichung:



in das Lakton übergeht.

Bistrzycki und Herbst nehmen denn auch² für die Erklärung der Bildung laktonartiger Derivate aus Mukobromsäure die primäre Bildung von Additionsprodukten an und verweisen dabei unter anderem auch auf die Bildung des Chloralalkoholates, das man ja übrigens als Derivat einer perchlorierten Glyoxylsäure auffassen kann.

Je nachdem man dem benzoylbenzoesauren Silber normale oder ϕ -Form zuerteilt, wird das labile Zwischenprodukt eine der Formeln:



besitzen.

Wenn man, wie das wohl näher liegt, dem Silbersalze normale Konstitution zuspricht, so dürfte wohl die Bildung von ϕ -Ester aus demselben plausibler erscheinen.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich für die in wässriger Lösung ausführbare Reaktion zwischen benzoylbenzoesaurem

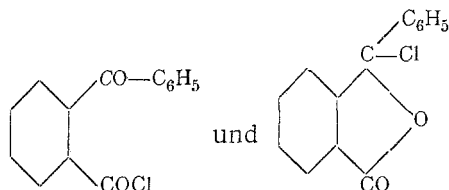
¹ Arch. d. sciences ph. et nat. (Genève), 1899, 390.

² Ber. Ber., 34, 1011 (1901), Stadler, Dissert., Berlin, p. 8 (1903).

Kalium und Dimethylsulfat anstellen. Die nähere Diskussion der angedeuteten Fragen sei einer späteren Mitteilung vorbehalten. Nur sei bereits jetzt betont, daß die Annahme der intermediären Anlagerungen die Möglichkeit der Existenz von isomeren Estern von Meta- (oder Para-) Keton- und Aldehydsäuren voraussehen läßt. Auch wird man sich die eventuelle Nichtbildung eines der Isomeren durch jene Umstände veranlaßt erklären können, welche der Bildung von Oxoniumsalzen, respektive der Sättigung der Doppelbindung entgegenwirken: höhere Temperatur, Substituenten in Orthostellung, Größe des einzuführenden Radikals. Beispiele hiefür ließen sich aus den Wegscheider'schen Arbeiten anführen.

Schließlich wäre noch die außerordentlich merkwürdige und ohne Analogie dastehende Tatsache hervorzuheben, daß mittels Thionylchlorid und Phosphortrichlorid einerseits und Phosphorpentachlorid anderseits Produkte entstehen, aus denen die isomeren Ester gebildet werden.

Hoffentlich wird es gelingen, die beiden möglichen Chloride:



in reiner Form zu isolieren und näher zu vergleichen.

Herrn Prof. Dr. Pelikan und Herrn Franz Bier danke ich bestens für die kristallographische Untersuchung der isomeren Benzoylbenzoesäureester.
