

Zwischen den Fraktionen a) und b) bestehen keine nennenswerten Differenzen.

Von den chemischen Eigenschaften seien vorläufig nur die glatte Abspaltung von Wasser beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat und die Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff bei ein wenig erhöhter Temperatur erwähnt.

Ebenso wie Crotonaldehyd habe ich auch Tiglinaldehyd und Methyl-äthyl-acrolein umgesetzt; auch beidiesen Reaktionen wurden Alkohole erhalten, die noch weiter untersucht werden, und zur Synthese von 1.3.5-Trienen verwendet werden sollen.

Ich bin mit der Fortführung der Synthesen dieser Substanzen weiter beschäftigt und bitte, mir dieses Gebiet noch einige Zeit überlassen zu wollen.

Haag, im November 1915.

19. A. Hantzsch und A. Schwiete: Über die Isomerie der Benzil-*o*-carbonsäuren und ihrer Derivate.

(Eingegangen am 6. Dezember 1915.)

Im Anschluß an die Untersuchung des einen von uns über die Chromoisomerie der farblosen und gelben Dioxytterephthalsäure-Derivate, die als eine Phenol-Enol-Isomerie erwiesen worden ist¹⁾, haben wir die schon von C. Graebe und seinen Mitarbeitern nachgewiesenen farblosen und gelben Formen der Benzil-*o*-carbonsäuren und ihre Derivate genauer untersucht, auch hier eine Chromoisomerie nachgewiesen und diese als eine Keton-Oxylacton-Isomerie erkannt, womit die Annahme C. Graebes bestätigt wurde, daß die gelben Formen Derivate der echten Benzil-carbonsäuren und die farblosen Formen die isomeren Oxylacton-Derivate sind.

Von Hrn. C. Graebe, dem wir für die freundliche Übersendung einiger seiner Präparate bestens danken, sind bereits beschrieben worden die beiden Modifikationen der Monocarbonsäure, und von der farblosen Dicarbonsäure, der sogenannten Diphthalsäure, teils farblose, teils gelbe Salze; ferner neben den gelben Dialkylestern auch farblose Ester, die allerdings nach den Befunden von Juillard²⁾ und namentlich von Hönigsberger³⁾ für Monoalkylester gehalten wurden. Da aber diese farblosen Ester von uns doch als Dialkylester und gleich den gelben Estern als monomolar erwiesen werden konnten,

¹⁾ B. 48, 797 [1915].

²⁾ A. 242, 224.

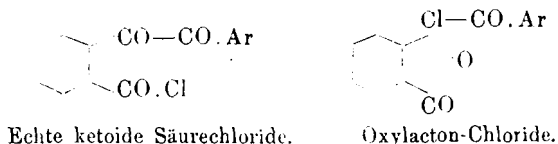
³⁾ A. 311, 266.

war damit gegenüber dem Versuch¹⁾, die oben erwähnten, in Lösung identisch werdenden Formen der Monocarbonsäure für dimorph zu halten, die Isomerie der gelben und farblosen Formen erwiesen. Außer den zwei Estern wurden auch zwei isomere, allerdings in beiden Formen farblose Säurechloride von sehr verschiedener Reaktionsfähigkeit und endlich bisweilen auch farblose und gelbe Formen ein und desselben Salzes isoliert. Danach existieren also Säuren, Salze, Ester und Chloride dieser Gruppe in zwei strukturisomeren Reihen:

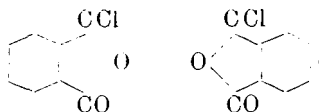
Chromoisomere Säuren, Salze und Ester:



Nicht chromoisomere (farblose) Säurechloride:



Von der Dicarbonsäure und ihren Derivaten könnten sich drei isomere Reihen ableiten: erstens echte diketoide Formen, zweitens ketoid-lactoiden Formen und drittens dilactoiden Formen. Indessen sind alle bisher untersuchten Formen nur entweder diketoid oder dilactoid; so besitzt z. B. das stabile Chlorid der Dicarbonsäure die dilactoiden Formel:



Die Isomerie der Benzil-*o*-carbonsäuren und ihrer Derivate ist danach nur ein Spezialfall der durch Hans Meyers vorzügliche Untersuchungen nachgewiesenen Strukturisomerie von Estern und Chloriden der Benzophenon-*o*-carbonsäure (*o*-Benzoyl-benzoesäure) und ihrer Verwandten; er ist aber ein besonders ausgezeichneter Spezialfall, weil er wegen der Farbigkeit der meisten echten Benzil-Derivate und der Farblosigkeit aller Oxylacton-Derivate für die Säuren, Salze und Ester zu einer Chromoisomerie führt, und weil deshalb auch verschiedene, meist tautomer reagierende ionisierbare Derivate, also freie

¹⁾ Journ. Phys. Chim. **2**, 376 [1898].

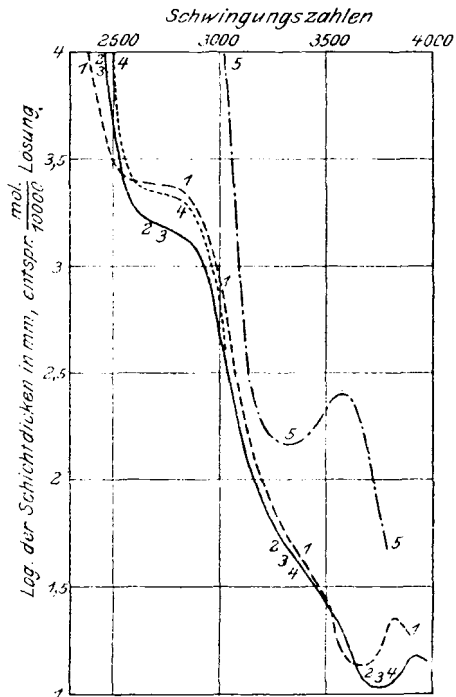
Säuren und Salze, in zwei verschiedenen (farblosen und gelben) Formen nachgewiesen werden konnten, die sich eben — bisher wenigstens — nur dem Auge gegenüber verschieden verhalten, da sie schon in Lösung identisch werden. Danach werden aber wahrscheinlich auch die stets farblosen freien *o*-Benzoyl-benzoesäuren und ihre Salze in zwei Strukturisomeren existieren, die nur deshalb, weil beide Reihen farblos sind, sich dem direkten Nachweise durch das Auge entziehen.

Die Konstitution der beiden chromoisomeren Reihen ist sowohl optisch als auch chemisch bestimmt worden.

Zur optischen Konstitutionsbestimmung gehen wir von den auf Tafel I dargestellten Absorptionsverhältnissen der strukturisomeren Ester der *o*-Benzoyl-benzoesäure (Benzophenon-*o*-carbonsäure) aus. Überaus ähnlich dem Benzophenon absorbieren die ketoiden Ester, die mit ihnen optisch identischen Salze und auch die freie Säure, die danach auch optisch sämtlich der ketoiden Formel $C_6H_5.CO.C_6H_4.COO(H, Na, CH_3)$ entsprechen¹⁾, während der nach Hans Meyer lactoide Ester viel schwächer und einfacher absorbiert.

Ganz ähnlich erweist sich nun die gelbe Reihe der Benzil-*o*-monocarbonsäure und Dicarbonsäure durch ihre große optische Ähnlichkeit mit Benzil als diketoid im Sinne der Formeln $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4.COOR$

Tafel I.
o-Benzoyl-benzoesäure-Derivate.

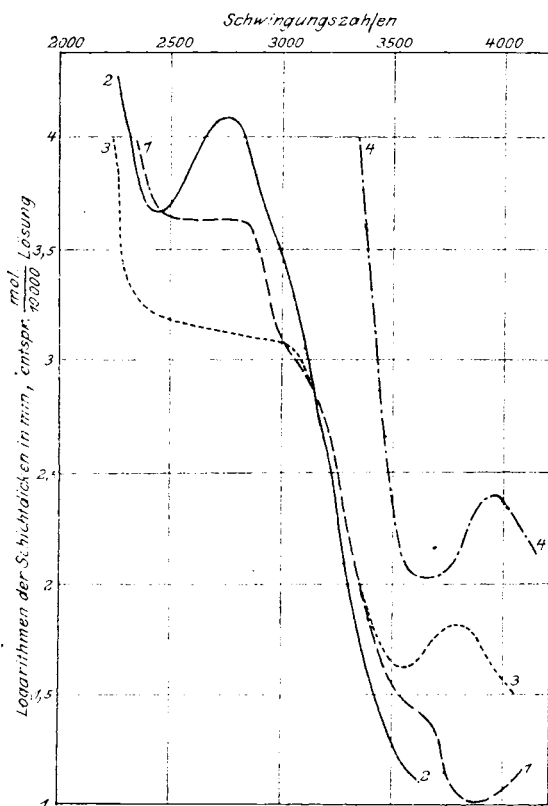


1. Benzophenon $Ar.CO.Ar$ in Alkohol.
2. Keto-Ester $Ar.CO.Ar.COOR$ in Alkohol.
3. Benzoyl-benzoesäure Salze in verd. Alkali.
4. Benzoyl-benzoesäure in Alkohol und Eisessig.
5. Oxy-lactonester in Alkohol.

¹⁾ Für die freie Säure gilt dies allerdings wegen der etwas anderen Lage ihrer Kurve wahrscheinlich nur annähernd, worauf später nochmals Bezug genommen werden wird.

und $\text{COOR} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOR}$, was der Übersichtlichkeit halber auf Tafel II nur für die strukturell unveränderlichen Ester

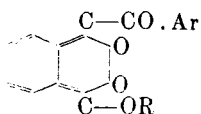
Tafel II.
Benzil-*o*-carbonsäuren und ihre Ester.



1. Benzil.
2. Ketoester der Benzil-*o*-monocarbonsäure.
3. Ketoester der Benzil-*o*-dicarbonsäure.
4. Lactonester » » »

Sämtlich in Alkohol.

angeführt worden ist. Hiermit ist also für die gelbe Reihe die an sich auch diskutable chinoide Formel:

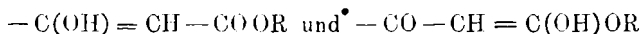


ausgeschlossen.

farblosen Ester, von denen allerdings nur die der Dicarbonsäure dargestellt wurden, absorbieren nun so ähnlich den lactoiden Estern der *o*-Benzoyl-benzoesäure, daß ihre lactoide Natur dadurch festgestellt ist.

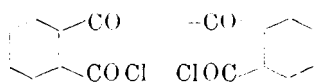
Hiernach sind also auch die gelben freien Säuren und die gelben Salze echte ketoide Benzil-Derivate, dagegen die farblose Form der Monocarbonsäure und die farblosen Salze Oxylacton-Derivate.

Die Chromoisomerie der farblosen und gelben Reihe der Benzil-*o*-carbonsäuren ist danach ganz anderer Art als die der farblosen und gelben Dioxy-terephthalsäure-Derivate. Letztere sind einander optisch sehr ähnlich, und fast nur durch die verschiedene Lage ihrer Absorptionskurven verschieden. Die chromoisomeren Benzilcarbonsäure-Derivate sind einander optisch ganz unähnlich, also nicht nur durch die verschiedene Lage, sondern auch durch die verschiedene Form ihrer Absorptionskurven verschieden. Dem entspricht die chemische Verschiedenheit der beiden Chromoisomeren; die farblosen und gelben Dioxy-terephthalsäure-Derivate sind als Phenol-Enol-Isomere mit den beiden chemisch sehr ähnlichen Gruppen

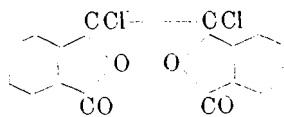


auch optisch einander sehr ähnlich, die farblosen und gelben Benzilcarbonsäuren dagegen als Oxylacton-Keton-Isomere von einander sehr wesentlich, und etwa in gleichem Grade verschieden wie die auch optisch von einander sehr stark verschiedenen Keto-Enol-Isomeren z. B. des Acetessigesters.

So läßt sich auch hier die Konstitution dieser Oxylacton-Keton-Isomeren chemisch beweisen und damit das Ergebnis der optischen Methode bestätigen. Am schärfsten gelingt dies für die zwei isomeren Säurechloride der Benzil-*o*-dicarbonsäure, bei denen gerade der optische Beweis versagt, weil beide farblos sind und auch im Ultraviolett nur wenig verschieden absorbieren. Das eine Chlorid der Dicarbonsäure reagiert mit Wasser und Alkoholen wie ein echtes Säurechlorid, das andere ist so indifferent, daß es aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden kann. Schon danach ist ersteres das echte Säurechlorid (1) und letzteres das Oxylactonchlorid (2), entsprechend den Formeln:

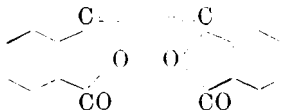


1. Echtes Säurechlorid.



2. Oxylactonchlorid.

Dies wird auch dadurch bewiesen, daß das indifferente Chlorid, das aus der Dicarbonsäure durch Thionylchlorid entsteht, auch aus Diphthalyl:



durch Addition von Chlor mit Hilfe von Phosphorpentachlorid gebildet wird, d. i. mit dem längst bekannten Diphthalylchlorid identisch ist¹⁾ und demnach nur der obigen Oxlacton-Formel (2) entsprechen kann.

Weiterhin erweisen sich die gelben Salze dadurch, daß sie auch in alkalischer Lösung bestehen bleiben, als Salze der echten Keton-säuren, da bekanntlich alle Lactone und Oxlactone durch Alkalien aufgespalten werden.

Dagegen ist die Ketonnatur der gelben Ester, die optisch als echte Benzilderivate erwiesen werden konnten, chemisch nach den üblichen Methoden nicht direkt zu erbringen, da sie wie die meisten anderen einfacheren *o*-Ketonsäureester²⁾ mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin unter den üblichen Bedingungen nicht reagieren. Chemisch verschieden reagieren aber die farblosen und gelben Ester; denn letztere werden als echte Carbonsäureester durch Alkalien viel rascher verseift als die farblosen Oxlactonester.

Außerdem sind die nach Hans Meyer³⁾ tiefer schmelzenden Ketoformen auch die stärker absorbierenden Isomeren, die höher schmelzenden Oxlactonformen also die schwächer absorbierenden Verbindungen.

Daß aber die bloße An- oder Abwesenheit der Körperfarbe nicht genügt, alle gelben Formen als Benzil-Derivate und alle farblosen Formen als Oxlacton-Derivate anzusehen, zeigt sich schon an der Farblosigkeit des echten Benzildicarbonsäurechlorids und ebenso am Verhalten der Keton- und Lactonformen gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Denn genau wie nach Hans Meyer (l. c.) von den *o*-Benzoylbenzoesäure-Derivaten sich die lactoiden Formen in Schwefelsäure gelb und die ketoiden Formen anfangs farblos lösen, um sich erst allmählich unter Gelbfärbung zu lactonisieren, so lösen sich die farblosen Lactonester der Benzildicarbonsäure ebenso wie die farblose lactoide

¹⁾ Ador, A. 164, 246.

²⁾ Hantzsch und Miolati, Ph. Ch. 11, 747 [1893]; Hans Meyer, M. 20, 353 [1899].

³⁾ M. 28, 1236 [1907].

freie Säure gelb, dagegen die gelben ketoiden Ester farblos in Schwefelsäure. Somit bilden nur die Lactonformen unter Halochromie gelbe Oxoniumsulfate. Bemerkenswert ist auch, daß diese Lösung des Lactonesters, der anfangs durch Wasser unverändert gefällt werden kann, mit der der freien Säure in SO_4H_2 optisch identisch ist.

Daß die alkali-stabilen Ketoformen in Schwefelsäure instabil sind, also darin zu Lactonsulfaten isomerisiert werden, läßt sich dadurch am einfachsten zeigen, daß sich die anfangs farblose Lösung der gelben Ketoester allmählich unter Verseifung in die gelbe Lösung der farblosen lactoiden Säure verwandelt.

Die Isomeren der Säuren und Salze sind, wie überhaupt bei Elektrolyten, auf den festen Zustand beschränkt, verschwinden also in Lösung und tragen daher nur den Charakter von verschiedenfarbigen Modifikationen.

Während die Benzil-*o*-monocarbonsäure, wie erwähnt, schon von Graebe¹⁾ in einer gelben und einer farblosen Form erhalten worden ist, gelang es auch uns nicht, von der Dicarbonsäure diese zwei Chromoisomeren zu isolieren, also das einzig bekannte farblose Oxylacton, die sogenannte Diphthalylsäure in die echte gelbe Benzildicarbonsäure umzuwandeln. Daß die Salze der beiden Säuren in gelben und farblosen Formen vorkommen, zeigen folgende Beispiele: Die meist nur glasig-amorph zu erhaltenden Alkalisalze der Monocarbonsäure sind ebenso wie das krystallisierbare Calciumsalz gelb, das gleichfalls krystallisierende Silbersalz aber farblos. Von den meist gut krystallisierenden Salzen der Dicarbonsäure hat schon Graebe (l. c.) gelbe und farblose Repräsentanten erhalten. Hier sind z. B. die Salze der Alkalien, sowie Barium- und Silbersalz farblos, während das Calciumsalz gelb ist.

Da nach den Nachweisen des einen von uns alle Alkali- und Erdalkalisalze ein und derselben Säure optisch nicht merklich verschieden sind, so bedeutet die Verschiedenfarbigkeit derartiger Salze einen indirekten Nachweis von Chromoisomerie. Doch läßt sich die Chromoisomerie auch bisweilen direkt nachweisen, da von ein und demselben Salz manchmal eine gelbe und eine farblose Form erhalten werden kann. So werden die bei gewöhnlicher Temperatur farblosen Alkalisalze der Dicarbonsäure bei etwa 130° , ohne zu schmelzen, gelb — was sich besonders schön beim Lithiumsalz beobachten läßt —, bleiben dann auch bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit gelb und werden erst sehr langsam wieder farblos.

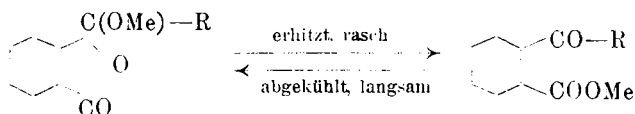
Der Einwand, daß die gelbe Farbe nur durch Temperaturerhöhung hervorgebracht werde, erledigt sich dadurch, daß weder das farblose

¹⁾ B. 23, 1344 [1890].

Bariumsalz oder die farblose Säure noch die farblosen Lithiumsalze an sich diese Erscheinung zeigen. Die farblosen Salze sind also Oxylactonsalze, die gelben echte benzilcarbonsaure Salze.

Umlagerungen zwischen den beiden isomeren Reihen.

Für die isomeren Salze gilt nach den eben mitgeteilten Beobachtungen das Umlagerungsschema:



Farblose lactoide Salze.

Gelbe ketoide Salze.

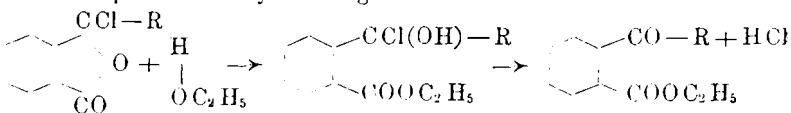
Ähnlich verhalten sich auch die zwei isomeren Benzil-monocarbonsäuren insofern, als die farblose Lactonform bei tiefer, die gelbe Ketonform bei höherer Temperatur das stabilere Isomere ist. So wird die farblose Säure vom Schmp. 125—130° nach C. Graebe beim Erhitzen in die gelbe Säure vom Schmp. 141.5° verwandelt; und obgleich die Umkehrung bei der gelben festen Säure durch Abkühlen nicht gelungen ist, krystallisiert doch aus allen Lösungen nur bei mittlerer Temperatur ein Gemenge der beiden Säuren, aber beim starken Abkühlen stets nur die farblose und über 40° stets nur die gelbe Form.

Die echte gelbe Dicarbonsäure konnte aber unter keinen Bedingungen aus der längst bekannten, farblosen, dilactoiden Form erhalten werden.

Einseitig ist die Umlagerung der isomeren Chloride. Während die der *o*-Benzoyl-benzoesäure nach Hans Meyer (l. c.) wechselseitig in einander übergeführt werden können, ist nur das leicht lösliche echte Säurechlorid der Benzil-monocarbonsäure in das schwerer lösliche lactoide umzuwandeln, und das echte Dicarbonsäurechlorid überhaupt nur sehr schwer rein zu erhalten. Die echten Säurechloride sind also hier die labilen, die Chloride der Oxylactone die stabilen Isomeren. Wieder umgekehrt folgt aus dem Übergang der isomeren Ester die größere Stabilität der ketoiden Formen. An sich sind zwar beide Ester aus allen Medien auch beim Erhitzen unverändert umzukrystallisieren; jedoch konnte aus dem lactoiden Dicarbonsäure-diäthylester in alkoholischer Lösung bei 200° der ketoide Ester erhalten werden.

Vielleicht hängt es auch mit der Labilität der lactoiden Ester zusammen, daß die der Monocarbonsäure überhaupt nicht erhalten werden konnten, sondern nach allen Methoden nur die bereits bekannten gelben ketoiden Ester entstanden.

Endlich bilden sich aus den lactoiden Chloriden beider Säuren durch Alkohol auch nicht die lactoiden, sondern die ketoiden Ester. Auch hier wird danach das Chlor nicht direkt durch OC_2H_5 substituiert, sondern es wird zuerst durch Addition des Alkohols im Sinne der Gleichung der Lactonring gesprengt und ein spontan Salzsäure absaltendes Oxychlorid gebildet:



Verhalten der isomeren Säuren und Salze in Lösung.

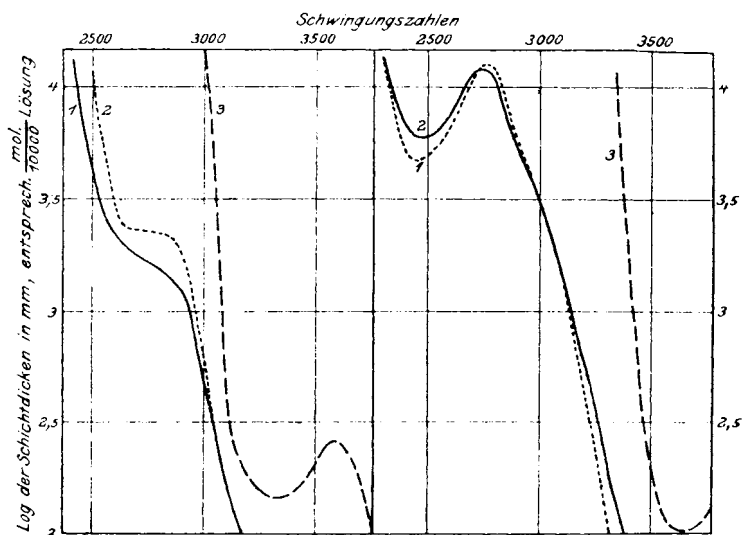
Während die isomeren Ester und Säurechloride als Nicht-Elektrolyte von Lösungsmitteln natürlich (abgesehen von der Zersetzung der echten Säurechloride durch Alkohole und Wasser) unverändert gelöst werden, gehen die Elektrolyte beim Lösungsvorgang im allgemeinen in einander über und bilden Lösungsgleichgewichte, die von beiden Seiten mit unmeßbarer Geschwindigkeit erreicht werden. Praktisch liegen sie stets sehr weitgehend auf der Seite der gelben echten Ketoformen.

Dies zeigt vielfach schon der Augenschein: alle farblosen lactoiden Salze der Mono- und Dicarbonsäure geben ebenso wie die freie farblose Monocarbonsäure sofort gelbe Lösungen, die mit denen der gelben Salze und der gelben Säure optisch identisch sind. Bei der farblosen Dicarbonsäure kann dieser Vorgang nur wegen ihrer minimalen Löslichkeit praktisch nicht verfolgt werden.

Daß in allen Salzlösungen nur die Salze der echten Ketocarbonsäuren enthalten sind, zeigt sich am deutlichsten bei den stets farblosen Lösungen der *o*-Benzoyl-benzoesäure, da die Lösungen ihrer Salze in Wasser und auch in Alkohol mit der Alkohollösung des ketoiden Esters optisch identisch sind (s. Tafel I). Und da auch die gelben wäßrigen Salzlösungen der Benzil-monocarbonsäure und die der farblosen und gelben Salze der Dicarbonsäure durch Alkaliüberschuß optisch nicht verändert werden, sind alle diese Salze nur als Ketoformen gelöst.

Von den Lösungen der freien Säuren gilt dies nicht mit gleicher Sicherheit. Sowohl die *o*-Benzoyl-benzoesäure als auch die Benzil-*o*-monocarbonsäure zeigen nach Tafel III in Alkohol bzw. Eisessig zwar durchaus den Ketontypus; jedoch weichen ihre beiden Kurven von denen der Ketoester etwas im Sinne der viel schwächer absorbierenden Lactonester ab, und deuten daher darauf hin, daß die Säurelösungen ein sehr weit nach der Ketonseite verschobenes Gleichgewicht: Ketonsäure \rightleftharpoons Oxylacton enthalten. Dem entspricht es auch, daß aus den Lösungen der Benzil-monocarbonsäure beide Isomeren, wie oben er-

Tafel III.

A. *o*-Benzoyl-benzoesäure. B. Benzil-*o*-monocarbonsäure.

1. Ketoester der Benzoyl-benzoesäure.
2. Freie *o*-Benzoyl-benzoesäure.
3. Lactonester der Säure.
1. Ketoester der Benzil-monocarbonsäure.
2. Freie Benzil-monocarbonsäure.
3. Lactonester der Benzil-dicarbonsäure.

Sämtlich in Alkohol.

wähnt, bei gewöhnlicher Temperatur Gemische von farbloser und gelber Säure auskristallisieren.

Den Schluß dieser Charakteristik bilde eine

Übersicht über die Isomeren und ihre Übergänge.

(Nicht bekannte Formen sind eingeklammert.)

Ketoide Reihe.		Lactoide Reihe.	
Gelb		Farblos	
Ester der Dicarbonsäure	← $\xrightarrow[\text{in } C_2H_5O]{\text{ca. } 200^\circ}$	Ester der Dicarbonsäure	[Ester der Monocarbonsäure]
Ester der Monocarbonsäure		Freie Dicarbonsäure	
[Freie Dicarbonsäure]	← $\xrightarrow[\text{erhitzt}]{\text{ca. } 130^\circ}$	Freie Monocarbonsäure	Silbersalz
Freie Monocarbonsäure		der Monocarbonsäure	
Alkali- und Erdalkali-Salze	← $\xrightarrow[\text{gew. Temp.}]{\text{ca. } 130^\circ}$	K, Na, Li, NH ₄ , Ag-Salz	der Dicarbonsäure
der Monocarbonsäure			
K, Na, Li, Ag-Salz	← $\xrightarrow[\text{gew. Temp.}]{\text{ca. } 130^\circ}$		
der Dicarbonsäure			
Ca-Salz bei gew. Temp. u. erhitzt	← $\xrightarrow[\text{gew. Temp.}]{\text{ca. } 130^\circ}$	Ba-Salz bei gew. Temp. u. erhitzt	
Farblos		Farblos	
Labile echte Säurechloride	← $\xrightarrow[\text{gew. Temp.}]{\text{ca. } 130^\circ}$	Stabile Oxy lactonchloride	
Farblos		Gelb	
Lösungen der Ketoformen	← $\xrightarrow[\text{gew. Temp.}]{\text{ca. } 130^\circ}$	Lösungen der Lactonformen	
in konzentriertes SO ₂ H		in konzentriertes SO ₂ H	

Experimentelles.

I. Benzil-*o*-monocarbonsäure bezw. ihre gelbe und farblose Form ist von C. Graebe¹⁾ so gut charakterisiert worden, daß den oben bereits mitgeteilten Ergänzungen nichts Neues hinzugefügt zu werden braucht. Nur ist zu erwähnen, daß die mit den beiden »Modifikationen« ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen im gelösten Zustande nicht, wie l. c. S. 1345 angegeben wird, dartun, daß beide dasselbe Molekulargewicht besitzen; denn da alle Lösungen der farblosen Säure (sogar die Chloroformlösung bei -40°) sofort gelb und optisch identisch mit den Lösungen der gelben Säure werden und nach ihren Absorptionskurven (s. Tafel IIIa) ganz überwiegend die gelbe Ketonsäure enthalten, ist der Molekularzustand der farblosen Säure überhaupt nicht zu bestimmen. Der wichtige Beweis der Isomerie beider Reihen wird erst nachher, und zwar direkt nur bei den Dicarbonsäure-estern geliefert werden.

Alle Salze der Alkalien und Erdalkalien sind gelb, aber mit Ausnahme des beim Erhitzen in seinem Krystallwasser schmelzenden Calciumsalzes meist nur in anfangs sirupösen, allmählich glasartig erhärtenden Massen zu erhalten.

Farblos ist einzig das in üblicher Weise krystallinisch ausfallende Silbersalz, das sich aber auch mit gelber Farbe in warmem Wasser und in Acetonitril löst.

$C_{15}H_9O_4Ag$. Ber. Ag 29.9. Gef. Ag 30.1.

Säurechloride. Das Lactonchlorid entsteht durch etwa achtstündiges Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid auf 80° unter Ausschluß von Feuchtigkeit, bis die anfangs gelbe Lösung fast farblos geworden ist; es scheidet sich beim Verdunsten im Vakuum in schönen farblosen Krystallen vom Schmp. 128° aus und kann nicht nur aus Benzol, sondern auch aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt werden, ist also ungemein beständig.

$C_{15}H_9O_3Cl$. Ber. Cl 13.0. Gef. Cl 12.8.

Das echte Säurechlorid entsteht durch Erwärmen der in reinem Schwefelkohlenstoff gelösten Säure mit überschüssigem Phosphorpentachlorid; nach etwa 5 Stunden destilliert man das Lösungsmittel und das Phosphoroxychlorid bei etwa 90° im Vakuum ab und verreibt den öligen Rückstand mit tief siedendem Petroläther, bis er erstarrt. Durch Umlösen aus kaltem Chloroform oder Benzol erhält man auch das ketoide Säurechlorid in farblosen Krystallen, die etwas unscharf

¹⁾ B. 23, 1344 [1890]

von 61—63° schmelzen; es zeigt alle Reaktionen der echten Säurechloride und wird beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren, unter Bildung von Anthrachinon total zersetzt.

$C_{15}H_9O_3Cl$. Ber. Cl 13.0. Gef. Cl 12.7.

Die Umwandlung des echten in das lactoide Chlorid läßt sich am besten durch längeres Erhitzen der Chloroformlösung des rohen, noch öligen Chlorids bewerkstelligen. Beim nachherigen Eindampfen bezw. nach Zusatz von Petroläther bilden sich in der öligen Fällung kleine Krystalle, die allmählich die Öltropfen aufzuzehren scheinen und sich dann durch den Schmp. 128° als Lactonchlorid erweisen.

Ester. Bereits beschrieben ist der gelbe ketoide Äthylester; der gelbe Methylester schmilzt bei 117°. Die farblosen lactoiden Ester konnten wir ebensowenig wie Graebe erhalten. Auch das lactoide Chlorid lieferte durch Kochen mit berechneten Mengen Natrium-Methylat und -Äthylat in alkoholischer oder indifferenter Lösung zwar gelegentlich zuerst ein fast farbloses Öl, das aber bei der Reinigung immer zu den gelben Estern führte. Auch das farblose Silbersalz lieferte an sich oder in Acetonitril-Lösung durch Umsetzung mit Jodalkylen nicht die farblosen Lactonester, sondern die gelben Ketonester.

II. Benzil-*o*-dicarbonsäure wird zweckmäßig aus der durch Reduktion von Phthalsäureanhydrid leicht erhältlichen Diphthalyl-lactonsäure¹⁾ durch Oxydation mit Permanganat gewonnen. Die in den üblichen Lösungsmitteln kaum lösliche Säure wird am besten aus heißem Phenol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 273°. Ebenso schmilzt auch die nach Verseifung ihres Esters mit konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser ausgefällte Säure. Alle Versuche, dieses farblose Oxlacton in die gelbe wahre Dicarbonsäure umzuwandeln, waren erfolglos. Es waren nicht einmal gelbe Lösungen zu erhalten.

Die Alkali- und Erdalkali-Salze sind, wie erwähnt, mit Ausnahme des gelben Calciumsalzes bei gewöhnlicher Temperatur farblose Oxlactonsalze; die der Alkalien werden durch Erhitzen zu den gelben Ketonen isomerisiert und dann bei gewöhnlicher Temperatur erst sehr langsam wieder farblos. Gelb sind auch ihre Lösungen. Die thermische Umwandlung ist am besten zu beobachten beim

Lithiumsalz. Wird durch längeres Schütteln der Säure mit der molekularen Menge von Lithiumcarbonat in wäßriger Suspension erhalten und krystallisiert aus dem eingedampften Filtrat vollkommen farblos, wird aber bei 130° ohne Gewichtsverlust intensiv gelb.

$C_{16}H_8O_6Li_2$. Ber. Li 4.5. Gef. Li 4.2, 4.1.

¹⁾ Reissert, B. 46, 1484 [1913].

Das farblose Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen nur die reine Säure vom Schmp. 273°.

$C_{16}H_8O_6(NH_4)_2$. Ber. NH_3 10.3. Gef. NH_3 10.4.

Die isomeren Säurechloride der Dicarbonsäure entstehen bei allen Darstellungsmethoden neben einander und können durch ihre verschiedene Löslichkeit von einander getrennt werden. Am besten wird die Säure mit überschüssigem Thionylchlorid 10 Stunden lang auf 130° erhitzt. Alsdann hat sich das Lactonchlorid, das stets vorwiegend entsteht, teilweise in farblosen, anscheinend rhombischen Krystallen vom Schmp. 250—253° abgeschieden; der Rest bleibt nach Verdunsten des Thionylchlorids beim Digerieren mit kaltem Benzol zurück und wird aus heißem Benzol umkrystallisiert.

$C_{16}H_8O_4Cl_2$. Ber. Cl 21.2. Gef. Cl 21.1, 21.3.

Als Lactonchlorid erweist es sich durch seine Identität mit dem von Ador¹⁾ aus Diphtalyl und Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorid. Es ist so beständig, daß es stundenlang mit Alkohol gekocht werden kann, ohne in den Ester überzugehen.

Das ketoide echte Säurechlorid, das im Benzolextrakt des primären Rückstandes enthalten ist, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 194—196°, konnte aber stets, z. B. auch mit Hilfe von Phosphorchloriden, aus der Säure nur in sehr geringer Menge erhalten werden. So beschränkten wir uns darauf, seine Konstitution dadurch festzulegen, daß es durch heißes Wasser in die ursprüngliche Säure und durch Alkohole in die gelben Keto-Ester überging.

Isomere Ester. Die gelben, echten Keto-Ester erhält man nicht nur leicht nach Graebe aus dem Silbersalz der Säure durch Erwärmen mit Jodalkylen, sondern auch aus dem echten Säurechlorid und merkwürdigerweise sogar, wie oben bereits erwähnt, aus dem Lactonchlorid. Gibt man nämlich zu dem in heißem Methylalkohol aufgeschlemmten Lactonchlorid tropfenweise verdünnte Natriummethylatlösung unter Schütteln so lange hinzu, bis es sich unter Gelbfärbung gerade gelöst hat, so erhält man beim Erkalten den gelben Dimethylester in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 192—193°.

Die farblosen Lactonester werden aus der Säure durch Esterifikation mit Alkoholen und Chlorwasserstoff erhalten und sind identisch mit den bereits von Graebe in Gemeinschaft mit Juillard²⁾ und Hönigsberger³⁾ dargestellten Produkten, so daß wegen der

¹⁾ A. 168, 236.

²⁾ A. 242, 229.

³⁾ A. 311, 266.

Einzelheiten auf deren Vorschriften verwiesen werden kann. Von den genannten Autoren sind sie aber auf Grund zahlreicher Analysen für Monalkylester gehalten und wegen ihrer Farblosigkeit und Unlöslichkeit in Soda als halblactoiden Formen angesehen worden. Tatsächlich sind sie aber sicher Dialkylester; denn die in ätherischer Lösung mit Natron gewaschenen Ester, die hierbei übrigens ihre Schmelzpunkte (275° für den Dimethylester, 174° für den Diäthylester) nicht erhöhten, erwiesen sich schon durch die Analyse des Äthylesters, unzweideutig aber durch die Methoxylbestimmung des Methylesters als neutrale Dialkylester.

Analyse des Äthylesters, $C_{16}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$.

Monäthylester	Diäthylester	Gefunden	
C 66.2	67.8	67.1	67.3.
H 4.2	5.1	5.5	5.5.

Methoxylbestimmung des Methylesters, $C_{16}H_{18}O_6(CH_3)_2$.

Monomethylester	Dimethylester	Gefunden	
OCH_3 9.9	19.0	16.2	18.2.

Durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösungen auf etwa 200° , zweckmäßig bei Anwesenheit einer Spur Salzsäure, gehen diese dilactoiden Ester in die ketoiden Ester über. Schließlich erbrachte die Molekulargewichtsbestimmung der beiden Diäthylester den bisher noch nicht streng gelieferten Beweis, daß die gelben und farblosen Formen der Benzil-*o*-carbonsäuren echte Isomere sind:

Mol.-Gewicht der Diäthylester, $C_{20}H_{18}O_6$: Ber. 354.

» » des gelben Esters in Alkohol: Gef. 337.

» » des farblosen Esters in Eisessig: Gef. 330 und 345.

20. A. Hantzsch: Über die optische Anomalie der Fluoren- und Allochrysoketon-1-carbonsäure.

(Eingegangen am 6. Dezember 1916.)

Eigenartige Farbverschiedenheiten bestehen nach G. Goldschmiedt¹⁾ zwischen der Fluoren-1-carbonsäure und ihren einfachsten Derivaten (Salzen und Estern) sowie nach H. Stobbe²⁾ zwischen der ähnlich konstituierten Allochrysoketon-1-carbonsäure und deren entsprechenden Derivaten.

¹⁾ M. 23, 886 [1902] und 25, 1175 [1904].

²⁾ B. 40, 3384 [1907].