

2. Fraktion 0,65 g,  $[\alpha]_D^{20} = -23,60^{\circ} \pm 1^{\circ}$  ( $c = 2,054$  in 6,3-n. HCl).

0,2054 g Subst. zu 10 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{20} = -0,484^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

N Ber. 9,39% N Gef. 9,37% (*Kjeldahl*).

Die optische Reinheit des gewonnenen D(+)-Methionins ist befriedigend, und der Drehwert in 6-n. HCl kann mit den Werten von *K. Vogler* und *F. Hunziker*<sup>1)</sup> verglichen werden. Die Reinausbeute beträgt 2,37 g, d. h. 47,3%, bezogen auf das angesetzte D,L-Methionin.

Wissenschaftliche Laboratorien der *Aligena Aktiengesellschaft*.

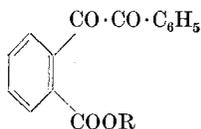
## 56. Über die Anhydride der Benzil-o-carbonsäure und der o-Benzoylbenzoesäure

von H. Schmid, M. Hochweber und H. v. Halban †.

(12. I. 48.)

Benzil-o-carbonsäure (I) und o-Benzoylbenzoesäure (IV) können als  $\gamma$ -Ketosäuren in zwei tautomeren Formen auftreten (a, b). Sowohl von der offenen n-Form als auch der cyclischen  $\psi$ -Form leiten sich eine Reihe von Derivaten ab, unter denen die Ester, Amide, Anilide<sup>2)3)</sup> u. a. m. genauer untersucht und in ihrer Konstitution sichergestellt sind. Die Anhydride hingegen sind bisher nur wenig erforscht worden. Als Beispiele für diese Gruppe haben wir die gemischten Anhydride der oben angeführten Säuren mit Essigsäure näher untersucht und berichten im folgenden darüber.

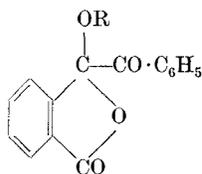
Das gemischte  $\psi$ -Benzil-o-carbonsäure-essigsäureanhydrid (IIb) vom Smp. 137–138° entstand beim Erwärmen des nach *A. Hantzsch* und *A. Schwiete*<sup>3)</sup> bereiteten  $\psi$ -Säurechlorids mit Silberacetat in Äther. Auch aus dem n-Säurechlorid bildete sich unter gleichen Bedingungen dasselbe Anhydrid. Da dieses Anhydrid farblos ist, Derivate der n-Benzil-o-carbonsäure (Ia) aber gelb gefärbt sind, steht seine



Ia R = H

IIa R = COCH<sub>3</sub>

IIIa R = CH<sub>3</sub>



Ib R = H

IIb R = COCH<sub>3</sub>

<sup>1)</sup> *K. Vogler* und *F. Hunziker*, *Helv.* **30**, 2013 (1947).

<sup>2)</sup> *H. Meyer*, *M.* **34**, 69 (1913); *M.* **28**, 1211, 1231 (1907) und frühere Arbeiten.

<sup>3)</sup> *B.* **49**, 213 (1916).

Struktur fest. Das isomere *n*-Anhydrid IIa liess sich aus dem Silbersalz der Benzil-*o*-carbonsäure und Acetylchlorid in Form eines gelben Öles gewinnen. Seine Verseifung führte zur Ausgangssäure. Das UV-Absorptionsspektrum von IIa weist mit demjenigen des gelb gefärbten *n*-Methylesters IIIa eine grosse Ähnlichkeit auf, unterscheidet sich aber charakteristisch vom Spektrum des *ψ*-Anhydrids IIb (Fig. 1).

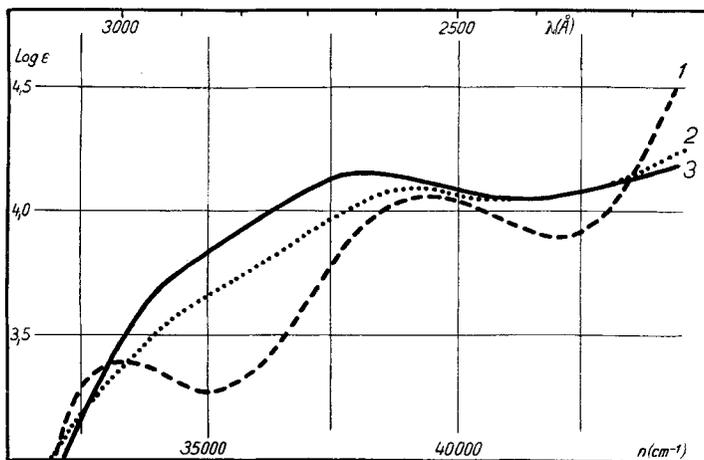


Fig. 1.

1. *ψ*-Benzil-*o*-carbonsäure-essigsäure-anhydrid (IIb).
2. *n*-Benzil-*o*-carbonsäure-essigsäure-anhydrid (IIa).
3. *n*-Benzil-*o*-carbonsäure-methylester (IIIa).

Von der farblosen *o*-Benzoylbenzoesäure (IV) ist bisher nur ein gemischtes Essigsäureanhydrid vom Smp. 114° erhalten worden<sup>1</sup>). Auch eigene Versuche zur Gewinnung des Tautomeren führten nicht zum Ziel. Über die Konstitution des Anhydrids vom Smp. 114° (*n*- oder *ψ*-Form?) sind bisher nur Vermutungen geäussert worden<sup>2</sup>). Auch die polarographische Methode, die kürzlich von *S. Wawzonek*, *H. A. Laitinen* und *S. J. Kwiatkowski*<sup>3</sup>) zur Unterscheidung von *n*- und *ψ*-Derivaten einiger aromatischer  $\gamma$ -Ketocarbonsäuren erfolgreich herangezogen wurde, ermöglichte in diesem Falle keinen Entscheid.

Auf Grund der an den Anhydriden der 2,5-Diphenyl-3-benzoylfurancarbonsäure-(4) gemachten Erfahrungen<sup>4</sup>) konnte erwartet werden, dass sich diese Frage spektrographisch lösen lassen würde, wenn zum Vergleich ähnlich gebaute Abkömmlinge der *o*-Benzoylbenzoesäure herangezogen werden. Wie aus den in Fig. 2 wiedergegebenen Absorptionsspektren hervorgeht, liegt dem untersuchten Anhydrid ein sehr ähnliches, für die Absorption verantwortliches

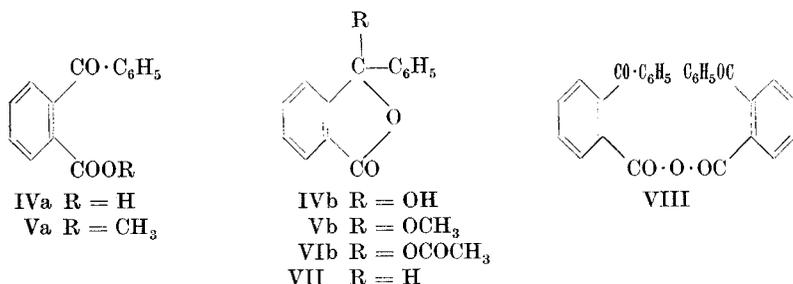
<sup>1</sup>) *H. v. Pechmann*, B. **14**, 1865 (1881).

<sup>2</sup>) *C. Graebe*, B. **33**, 2026 (1900).

<sup>3</sup>) *Am. Soc.* **66**, 827 (1944).

<sup>4</sup>) *Helv.* **30**, 1135 (1947).

Schwingungssystem zu Grunde, wie dem nahe verwandten Phenylphthalid (VII), wobei die Absorption des letzteren erwartungsgemäss etwas nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben ist. Ein ganz anderes Verhalten zeigt dagegen der *n*-*o*-Benzoylbenzoesäuremethylester (Va), während die Absorptionskurve des *ψ*-Methylesters Vb wieder mit den Kurven des Phenylphthalids (VII) und des untersuchten Anhydrids verwandt ist. Dem letzteren muss daher die Konstitution VIb eines *ψ*-Anhydrids zukommen.



Für den *ψ*-Methylester Vb wird von *H. Meyer*<sup>1)</sup> und von *M. S. Newman* und *C. D. McCleary*<sup>2)</sup> der Smp. 81° angegeben. Unser Präparat schmolz dagegen bei 58° und wies im Gemisch mit dem *n*-Methylester Va eine starke Schmelzpunktserniedrigung auf. Da unser Ester die für die *ψ*-Ester charakteristische gelbe Farbreaktion mit Schwefelsäure gab und bei der Verseifung die berechnete Menge *o*-Benzoylbenzoesäure lieferte, steht seine Struktur (Vb) fest. Es dürfte sich bei den zwei verschiedenen schmelzenden *ψ*-Methylestern um dimorphe Formen handeln.

Wie wir kürzlich gezeigt haben<sup>3)</sup>, erleiden die gemischten *ψ*-Anhydride der 2,5-Diphenyl-3-benzoylfurancarbonsäure-(4) mit Fettsäuren (IX) beim Erhitzen unter gleichzeitiger Umlagerung eine Disproportionierung, wobei das Fettsäureanhydrid und das *n*-Anhydrid (XI) der oben genannten Säure entstand. Auch das gemischte *n*-Essigsäureanhydrid X lieferte beim Erhitzen auf 210–220° die gleichen Stoffe. Analog verhält sich das *ψ*-Anhydrid VIb, wobei sich neben Essigsäureanhydrid das *n*-*o*-Benzoylbenzoesäureanhydrid (VIII) vom Smp. 120° bildet. Dass es sich um das *n*- und nicht um das *ψ*-Anhydrid handelt, geht aus der grossen Ähnlichkeit seines Spektrums mit demjenigen des *n*-Methylesters Va hervor (Fig. 2).

Für das *o*-Benzoylbenzoesäureanhydrid ist kürzlich von *S. Wawzonek* und Mitarb.<sup>4)</sup> die *ψ*-Form in Vorschlag gebracht worden, da es an der tropfenden Quecksilberelektrode etwa das gleiche Reduk-

<sup>1)</sup> M. 25, 475 (1904).

<sup>2)</sup> Am. Soc. 63, 1537 (1941).

<sup>3)</sup> Helv. 30, 1135 (1947).

<sup>4)</sup> S. Wawzonek, H. A. Laitinen und S. J. Kwiatkowski, Am. Soc. 66, 872 (1944).

tionspotential zeigte wie das 3,3'-Diphenyldiphtalidsulfid. Diese Ansicht erscheint jetzt unzutreffend.

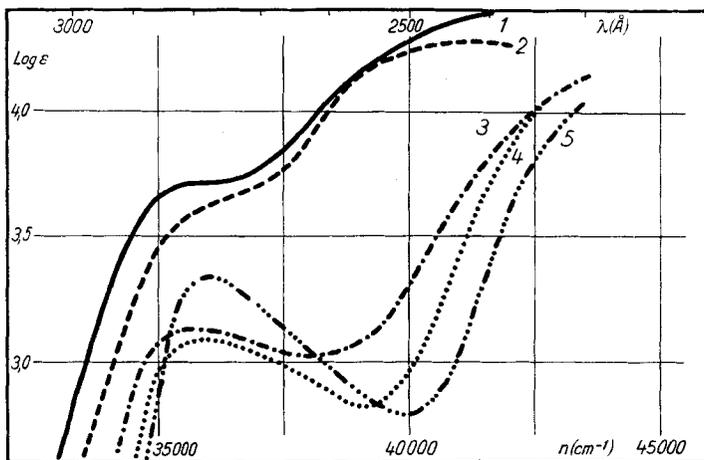
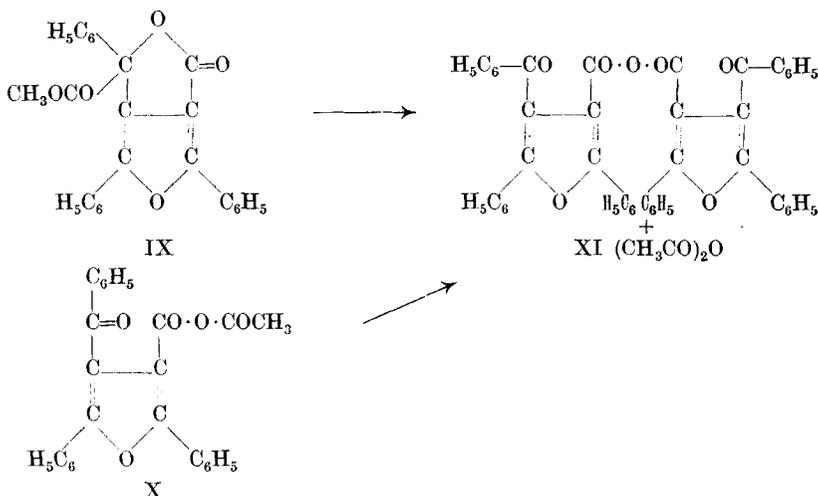


Fig. 2.

1. *n*-*o*-Benzoylbenzoesäure-anhydrid (VIII).
2. *n*-*o*-Benzoylbenzoesäure-methylester (Va).
3. *ψ*-*o*-Benzoylbenzoesäure-essigsäure-anhydrid (VIb).
4. *ψ*-*o*-Benzoylbenzoesäure-methylester (Vb).
5. Phenylphtalid (VII).

Bemerkenswerterweise wird weder das *ψ*-Anhydrid I**II**b noch das *n*-Anhydrid I**II**a beim Erhitzen auf 210–220° im geringsten verändert.



Zusammenfassend kann man aus den wenigen bisher untersuchten Beispielen schliessen, dass die thermische Zersetzung ge-

mischter Anhydride von Fettsäuren und aromatischen  $\gamma$ -Ketocarbonsäuren, soweit diese überhaupt eintritt, unabhängig von der Struktur des Anhydrids stets zum Fettsäureanhydrid und dem *n*-Anhydrid der Ketosäuren führt.

### Experimenteller Teil.

Gemischtes  $\psi$ -Anhydrid aus Benzil-*o*-monocarbonsäure und Essigsäure (IIb).

Man erwärmte 3,0 g der farblosen  $\psi$ -Benzil-*o*-carbonsäure mit 10 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Thionylchlorid 8 Stunden auf 80°. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum und zweimaligem Nachverdampfen mit trockenem Benzol haben wir das feste Säurechlorid in absolutem Äther aufgenommen und mit 2,5 g pulverisiertem Silberacetat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3½ Stunden am Rückflusskühler gekocht und über Nacht stehen gelassen. Man filtrierte, kochte den Rückstand zweimal mit Benzol aus und dampfte die vereinigten Lösungen im Vakuum ein. Aus einem Gemisch von Benzol-Petroläther schied sich zunächst 1,5 g unverändertes Säurechlorid aus. Aus der eingeeengten, mit Petroläther versetzten Mutterlauge liessen sich 0,75 g des im Titel genannten  $\psi$ -Anhydrids gewinnen, welches nach mehrfachem Umlösen aus Benzol-Petroläther farblose Krystalle vom Smp. 137—138° darstellte.

$C_{17}H_{12}O_5$ (296,27)	Ber. C 68,91	H 4,08%
	Gef. „ 68,82	„ 4,15%

Das Anhydrid erlitt beim Erhitzen auf 220—230° bei 14 mm keine Veränderung.

Gemischtes *n*-Anhydrid aus Benzil-*o*-monocarbonsäure und Essigsäure (IIa).

3,0 g Benzil-*o*-monocarbonsäure wurden in wenig Alkohol gelöst und mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Hierauf fügte man bis zur Entfärbung von Phenolphthalein verdünnte Essigsäure zu und versetzte mit der wässrigen Lösung von 2,2 g Silbernitrat. Nach längerem Stehen im Dunkeln saugte man ab und wusch das Silbersalz gut mit Wasser, Alkohol und Äther nach. Ausbeute 3,9 g.

Das Silbersalz wurde in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Äther aufgeschlemmt, die Suspension zum Sieden erwärmt und tropfenweise mit 1 cm<sup>3</sup> frisch über Dimethylanilin destilliertem Acetylchlorid in 20 cm<sup>3</sup> trockenem Äther versetzt. Unter Lichtausschluss wurde das Sieden noch 5 Stunden fortgesetzt und die dann gelb gefärbte Lösung von Unlöslichem abgetrennt. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft und das sirupöse, gelb gefärbte *n*-Säureanhydrid IIa durch dreimaliges Umfällen aus Äther-Petroläther gereinigt. Zur Analyse wurde bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{17}H_{12}O_5$ (296,27)	Ber. C 68,91	H 4,08%
	Gef. „ 68,37	„ 4,27%

Das Anhydrid wurde beim Erhitzen auf 220° nicht verändert.

*n*-Benzil-*o*-monocarbonsäuremethylester (IIIa).

2 g der farblosen  $\psi$ -Säure wurden in 40 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst (im Gegensatz zu anderen Lösungsmitteln tritt hier keine sichtliche Umlagerung zur gelben *n*-Säure ein). Die Lösung blieb mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung längere Zeit bei -8° stehen. Vom Ungelösten (1,5 g unverändertes Ausgangsmaterial) wurde abgesaugt und aus dem eingedampften Filtrat durch Umlösen aus Methanol der gelb gefärbte *n*-Methylester IIIa vom Smp. 118—119<sup>1)</sup> erhalten (0,45 g).

*n*-*o*-Benzoylbenzoesäuremethylester (Va).

1,0 g *o*-Benzoylbenzoesäure wurde mit 15 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol und 0,5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure 3½ Stunden zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 0,8 g Natriumhydrogencarbonat und goss auf Eiswasser. Das ausgeschiedene

<sup>1)</sup> A. Hantzsch und A. Schwiete, B. 49, 213 (1916).

Produkt ergab nach der üblichen Aufarbeitung und dem Umlösen aus Methanol den im Titel genannten *n*-Methylester vom Smp. 50°. Bei der gleichen Temperatur schmolz auch der nach den Angaben von *M. S. Newmann* und *C. D. Mc. Cleary*<sup>1)</sup> bereitete *n*-Methylester.

#### *ψ*-*o*-Benzoylbenzoesäuremethylester (Vb).

Aus 3,0 g Benzoylbenzoesäure bereitete man nach den Angaben von *H. Meyer*<sup>2)</sup> zunächst das *ψ*-Säurechlorid. Dieses löste man in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol, das 2 g Calciumcarbonat enthielt, bei 0° auf. Die Reaktionsmischung liess man 20 Stunden bei – 8° stehen. Nach dem Versetzen mit 100 cm<sup>3</sup> Äther wurde filtriert und das Filtrat mit eiskalter Hydrogencarbonatlösung und Eiswasser gewaschen. Der nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum erhaltene ölige Rückstand ergab eine bei 150–155° (Luftbadtemperatur) und 0,3 mm destillierende Hauptfraktion, die nach längerem Stehen im Eisschrank krystallisierte. Zur Reinigung wurde nochmals bei 125–126° und 0,01 mm destilliert und aus Methanol und Äther-Petroläther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des *ψ*-*o*-Benzoylbenzoesäuremethylesters lag dann bei 58°. Beim Verreiben mit dem entsprechenden *n*-Methylester trat schon bei Raumtemperatur Schmelzen ein. Mit konz. Schwefelsäure trat eine gelbe Farbreaktion auf.

$C_{15}H_{12}O_3$ (240,25)	Ber. C 74,98	H 5,04	OCH <sub>3</sub> 12,92%
	Gef. „ 74,72	„ 4,88	„ 12,91%

*M. S. Newmann* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> sowie *H. Meyer*<sup>3)</sup> geben für den *ψ*-Ester einen Smp. von 81,4–82,4° an.

#### Verseifung des *ψ*-Methylesters Vb.

Man liess 0,3102 g des Esters, gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol, 20 Stunden mit 25 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Kalilauge bei 20° stehen. Gleichzeitig wurde eine Blindprobe angesetzt. Nachher titrierte man mit 0,1-n. Schwefelsäure zurück. Im Vergleich zur Blindprobe verbrauchte der Ester 12,95 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Schwefelsäure, woraus sich ein Äquivalentgewicht von 239,5 (Ber. 240,2) ergibt. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure liessen sich aus diesem Ansatz 0,296 g (88,5% der Theorie) *o*-Benzoylbenzoesäure vom Smp. 129° isolieren.

#### Gemischtes *ψ*-Anhydrid aus *o*-Benzoylbenzoesäure und Essigsäure (VIb).

Die Darstellung dieses Anhydrids erfolgte nach der Vorschrift von *H. von Pechmann*<sup>4)</sup> aus *o*-Benzoylbenzoesäure und Essigsäureanhydrid. Smp. 114–115°.

$C_{16}H_{12}O_4$ (268,26)	Ber. C 71,63	H 4,51%
	Gef. „ 71,19	„ 4,75%

Das gleiche Anhydrid liess sich auch auf die folgende Weise gewinnen: 3,66 g aus Xylol umgelöste *o*-Benzoylbenzoesäure hat man mit 10 cm<sup>3</sup> reinem Thionylchlorid in üblicher Weise in das *ψ*-Säurechlorid übergeführt. Das Säurechlorid, welches durch mehrmaliges Abdampfen mit Benzol im Vakuum von Resten Thionylchlorid befreit worden war, löste man in 30 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol. Die Lösung hat man mit 3,0 g pulverisiertem Silberacetat versetzt und 10 Stunden im Sieden gehalten. Nach längerem Stehen wurde filtriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Aceton-Petroläther und Benzol-Petroläther umgelöst. Smp. 114–115°. Im Gemisch mit dem oben beschriebenen Säureanhydrid trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

Beim Umsatz des Silbersalzes der *o*-Benzoylbenzoesäure mit Acetylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln entstand neben kohlenstoffreicheren Ölen stets nur das Anhydrid vom Smp. 114–115°.

1) Am. Soc. **63**, 1537 (1941).

2) M. **25**, 475 (1904); vgl. *A. Haller* und *A. Guyot*, Bl. [3] **25**, 49 (1901).

3) M. **25**, 475 (1904).

4) B. **14**, 1865 (1881).

### Thermische Zersetzung des $\psi$ -Anhydrids VIb.

1 g  $\psi$ -Anhydrid hat man in einem Kugelhochchen bei 14 mm Druck langsam auf 220° (olbad) erhitzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten erhielt man nach dem Umlösen aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther 400 mg des bei 120°<sup>1)</sup> schmelzenden *n*-Anhydrids der *o*-Benzoylbenzoesäure (VIII).

### Thermische Zersetzung des *n*-Anhydrids aus 2,5-Diphenyl-3-benzoylfurancarbonsure-(4) und Essigsäure<sup>2)</sup> (X).

0,1578 g des im Titel genannten Anhydrids hat man wie oben angegeben erhitzt. Die beobachtete Gewichtsabnahme betrug 18,3 mg (berechnet für 0,5 Mol Essigsäureanhydrid 19,6 mg). Der Rückstand gab aus Aceton-Petroläther farblose, bei 174—175° schmelzende Krystalle, die im Gemisch mit dem *n*-Anhydrid der 2,5-Diphenyl-3-benzoylfurancarbonsure-(4)<sup>2)</sup> (XI) unverändert schmolzen.

### Zusammenfassung.

Von der Benzil-*o*-carbonsäure haben wir die gemischten *n*- und  $\psi$ -Anhydride mit Essigsäure hergestellt und ihre U.V.-Spektren aufgenommen. Beide Anhydride erleiden beim Erhitzen auf 200—220° keine Veränderung.

Dem einzigen bisher bekannten Essigsäure-Anhydrid der *o*-Benzoylbenzoesäure kommt auf Grund spektrographischer Untersuchungen die  $\psi$ -Struktur zu. Dieses Anhydrid wird beim Erhitzen ebenso wie die entsprechenden *n*- und  $\psi$ -Anhydride der 2,5-Diphenyl-3-benzoylfurancarbonsure-(4) in das *n*-Anhydrid der aromatischen  $\gamma$ -Ketocarbonsure und Essigsäureanhydrid gespalten.

Physikalisch-Chemisches Institut und Chemisches  
Institut der Universität Zürich.

## 57. Über Thiophanverbindungen IX.

### Das Thiophan-Analogon der Hydnocarpussure

von H. Schmid und E. Grob.

(12. I. 48.)

Substituierte Thiophan-3-one, deren Synthese in früheren Arbeiten beschrieben worden ist<sup>3)</sup>, stellen ein geeignetes Material zur Herstellung von 2-substituierten Abkommelingen des Thiophans selbst dar, wenn es gelingt, die 3-ständige Ketogruppe zu reduzieren. Nach den Erfahrungen, die wir bei anderen Reduktionen an Derivaten des Thiophan-3-ons gemacht haben<sup>4)</sup>, war das Gelingen dieser Reaktion

<sup>1)</sup> B. 14, 1865 (1881).

<sup>2)</sup> Helv. 30, 1135 (1947).

<sup>3)</sup> P. Karrer und H. Schmid, Helv. 27, 116, 124 (1944); P. Karrer und F. Kehrler, Helv. 27, 142 (1944); P. Karrer, R. Keller und E. Usteri, Helv. 27, 237 (1944).

<sup>4)</sup> H. Schmid, Helv. 27, 127 (1944); P. Karrer und H. Schmid, Helv. 27, 1275 (1944).