

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, während er sich in allen organischen Lösungsmitteln spielend löst. Doch sind diese Lösungen meistens nicht lange haltbar und verfärben sich schnell, mit Ausnahme der Lösung in Ligroin und Petroläther, die wir auch dazu benutzten, um größere Mengen des Pyrrolderivates aufzubewahren. Die reine Substanz dagegen ist als solche nicht haltbar, und zersetzt sich meist unter starkem Verpuffen im Laufe von wenigen Stunden. Das Öl gibt kein Pikrat. Über weitere Umsetzungen, sowie die Darstellung von α -Brom- und α -Jod-pyrrol, die wir analog dem Chlorpyrrol erhalten haben, wird bald berichtet.

209. W. Dieckmann: Zur Kenntnis der Homophthalsäure.

[Mitteil. aus d. Chem. Institut. der Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. April 1914.)

Die Methylengruppe des Homophthalsäureesters erweist sich, wie früher gezeigt wurde¹⁾, weniger reaktiv als die des analog konstituierten Glutaconsäureesters, und daraus folgt, daß die Benzolbindung weniger reaktivierend wirkt oder die reaktivierende Wirkung der Carbonylgruppe weniger zu übertragen vermag als die Äthylen-doppelbindung. Diese geringere Reaktivität zeigte sich darin, daß der Homophthalsäureester im Gegensatz zum Glutaconsäureester durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Halogenalkyl in alkoholischer Lösung nicht alkylierbar ist und mit Diazobenzol nicht kuppelt.

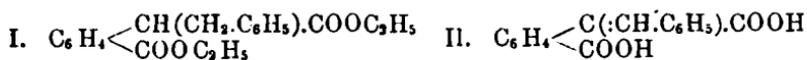
Ein Vergleich des Homophthalsäureesters mit dem Phenylessigester läßt jedoch deutlich hervortreten, daß die orthoständige Carboäthoxylgruppe dennoch die Reaktivität der Methylengruppe in nachweisbarem Grade erhöht. Im Gegensatz zum Phenylessigester vermag der Homophthalester isolierbare, wenn auch sehr leicht hydrolysierbare und alkoholysierbare Salze zu bilden.

Während diese Salzbildung in alkoholischer Lösung nur an der intensiven Gelbfärbung erkennbar ist, die auf Zusatz von Natriumalkoholat zu der alkoholischen Lösung des Homophthalsäureesters eintritt, gelingt es unter geeigneten Bedingungen — am besten durch Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung — das Kaliumsalz des Homophthalsäureesters zu isolieren. Durch Einwirkung von Benzylbromid wird dieses Kaliumsalz glatt in Benzyl-homophthalsäureester (I) übergeführt, und damit ist der Nachweis erbracht,

¹⁾ Dieckmann und Meiser, B. 41, 3253 [1908].

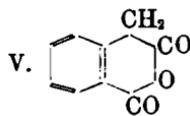
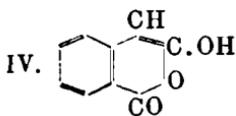
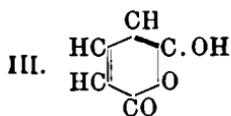
daß der Homophthalsäureester unter geeigneten Bedingungen analog dem Glutaconsäureester alkylierbar ist. Das früher festgestellte Ausbleiben der Alkylierung in alkoholischer Lösung findet seine Erklärung durch eine unter diesen Bedingungen zu weitgehende Alkoholyse der Alkalisalze.

Eine Erhöhung der Reaktivität durch die orthoständige Carbäthoxylgruppe tritt ferner darin hervor, daß sich der Homophthalester im Gegensatz zum Phenylessigester mit Benzaldehyd unter der Einwirkung von Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung leicht und glatt kondensiert unter Bildung von Benzal-homophthalsäure (II). Durch Reduktion mit Natriumamalgam ist diese in Benzyl-homophthalsäure überführbar, wodurch eine einfache Darstellungsmethode für diese Säure gewonnen ist.



Daß die Reaktivität der Methylengruppe im Homophthalsäureester relativ gering ist, zeigt sich auch darin, daß die Kondensation mit Benzaldehyd sich nicht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bewirken läßt, während Malonester sich mit Benzaldehyd schon bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid in sehr glatter Reaktion zu Benzal-malonester (Sdp. 190°/20 mm) kondensiert.

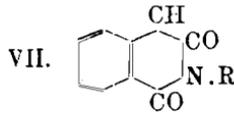
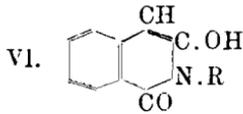
Deutlicher noch als in diesen Reaktionen tritt die Analogie der Homophthalsäure mit der Glutaconsäure im Verhalten der Anhydride hervor. Das Glutaconsäure-anhydrid bildet, wie Bland und Thorpe¹⁾ gezeigt haben, ein neutral reagierendes, intensiv gelb gefärbtes Alkalisalz, das als Salz des 6-Oxy- α -pyrons (III) aufzufassen ist. Ebenso wird das Homophthalsäure-anhydrid durch Alkali in ein intensiv gelb gefärbtes, neutral reagierendes Salz übergeführt, das sich von der Enolform des Homophthalsäure-anhydrids (β -Oxy-isocumarin oder 6-Oxyphen- α -pyron) (IV) ableitet.



Im Gegensatz zum Glutaconsäure-anhydrid zeigt das Homophthalsäure-anhydrid keine deutliche Eisenchlorid-Reaktion und nimmt in kalter alkoholischer Lösung Brom nur langsam auf; es ist demnach in freier Form wohl nicht als β -Oxy-isocumarin, sondern als normales Anhydrid (V) aufzufassen.

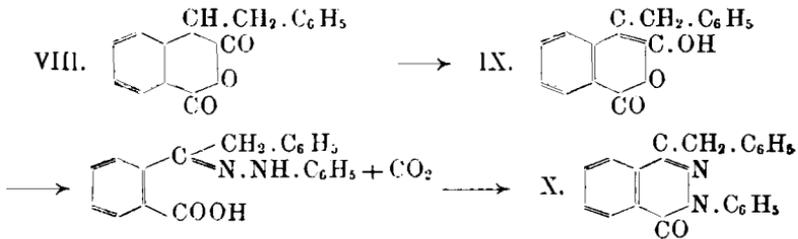
¹⁾ Soc. 101, 863 [1912].

Die gleiche Fähigkeit zur Salzbildung zeigt sich, wie schon Gabriel¹⁾ und seine Mitarbeiter beobachtet haben, auch beim Imid und den Alkyl- resp. Arylimiden der Homophthalsäure in ihrer Löslichkeit in Alkali und Kupplungsfähigkeit mit Diazobenzol. In Ergänzung der darüber vorliegenden Angaben wurde festgestellt, daß sich Homophthalimid und -benzylimid und ebenso das bisher noch nicht beschriebene Homophthalsäure-anil bei der Titration wie einbasische Säuren verhalten und ohne Ringspaltung neutrale Salze der Enolform (β -Oxy-isocarbostyryl) (VI) bilden.



Da diese Imidderivate in freier Form im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten der Glutaconsäure keine Eisenchlorid-Reaktion zeigen und in gekühlter, alkoholischer Lösung Brom nicht aufnehmen, sind sie als normale Imide (VII) zu betrachten. Sie werden ebenso wie das Homophthalsäure-anhydrid im Gegensatz zu den korrespondierenden Verbindungen mit offener Kette — Homophthalsäure, -amidsäure usw. — von Permanganat — besonders bei Zusatz von etwas Alkali — momentan angegriffen.

Auch das Anhydrid der Benzyl-homophthalsäure (VIII) bildet mit Alkali intensiv gelbe, neutrale Salze der zugehörigen Enolform (γ -Benzyl- β -oxy-isocumarin (IX). Bemerkenswerter Weise läßt es sich mit Diazobenzol glatt kuppeln, wobei die Kohlenstoffkette analog wie bei den Monoalkyl-acetessigestern und Monoalkyl-malonsäureestern zwischen dem reaktivem CH und der Carbonylgruppe gespalten wird und unter Ringschluß 1-Phenyl-3-benzyl-phthalazon (X) entsteht:



Experimentelles.

Benzyliebung des Homophthalsäure-äthylesters.

9.6 g Homophthalsäure-äthylester wurden zu einer aus 1.6 g Kalium nach W. Wislicenus²⁾ dargestellten Lösung von Kalium-

¹⁾ Gabriel, B. **20**, 1205 [1887]. Pulvermacher, B. **20**, 1205 [1887].

²⁾ B. **43**, 229 [1910].

äthylat in Äther-Alkohol gegeben und der in kürzester Zeit ausfallende, gelbe, krystallinische Niederschlag nach einigem Stehen unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und mit Äther gewaschen. Aus der abgesaugten, intensiv gelb gefärbten Mutterlauge wurden nach Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure etwa 6 g Homophthalester wiedergewonnen.

Das in absolutem Äther kaum lösliche, in absolutem Alkohol mit gelber Farbe leicht lösliche Kaliumsalz wird durch Wasser hydrolytisch gespalten, liefert bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure reinen Homophthalsäureester und erweist sich dadurch als Kaliumsalz des Homophthalsäure-äthylesters.

Es wurde in ätherischer Suspension mit einem geringen Überschuß an Benzylbromid gelinde erwärmt, wobei nach kurzer Zeit unter Entfärbung neutrale Reaktion eintritt. Das in üblicher Weise verarbeitete Reaktionsprodukt destillierte fast vollständig bei 220—230°/20 mm und erstarrte dann zu farblosen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 59—60° schmolzen und sich bei der Analyse als Benzyl-homophthalsäure-äthylester erwiesen.

0.1557 g Subst.: 0.4193 g CO₂, 0.0956 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₄. Ber. C 73.62, H 6.75.

Gef. » 73.45, » 6.82.

Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Ligroin. Die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Natriumalkoholat unter Salzbildung intensiv gelb gefärbt.

Die aus dem Ester durch Verseifung gewonnene Benzyl-homophthalsäure wurde durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure in farblosen Krystallen erhalten; sie zeigt den Schmp. 164° und löst sich in Alkali farblos auf.

Die abweichende Angabe Eichelbaums¹⁾, daß die Benzyl-homophthalsäure bei 154° schmilzt und sich mit etwas gelblicher Farbe in Alkali löst, ist, wie sich zeigte, durch einen Gehalt an Anhydrid bedingt, das sich sehr leicht — z. B. schon beim Eindampfen einer Eisessiglösung der Säure auf dem Wasserbad — bildet und intensiv gelb gefärbte Alkalisalze bildet.

Titration: 0.1450 g brauchen zur Neutralisation 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (ber. 10.6 ccm).

0.1246 g Subst.: 0.3255 g CO₂, 0.0583 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.11, H 5.18.

Gef. » 71.49, » 5.21.

Die Benzyl-homophthalsäure ist schwer löslich in Äther, sehr schwer in Benzol und Chloroform.

¹⁾ B. 21, 2682 [1888].

Leichter zugänglich ist sie durch Reduktion der Benzal-homophthalsäure mit Natriumamalgam.

Benzal-homophthalsäure scheidet sich in Form ihres Estersalzes beim Erwärmen eines molekularen Gemisches von Homophthalsäureester und Benzaldehyd mit Natriumalkoholat (1 Mol) in alkoholischer Lösung ab und wird nach Verseifen mit überschüssigem Alkali durch Ausäuern mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus 50-prozentiger Essigsäure in fast farblosen Krystallen erhalten, die bei 210° unter Wasserabspaltung schmelzen.

0.2708 g Sbst.: 0.7116 g CO₂, 0.1088 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 71.67, » 4.49.

Titration: 0.2212 g brauchen zur Neutralisation 16.5 ccm ⁿ/₁₀-Kalilauge (ber. 16.5 ccm).

Schwer löslich in Äther, sehr schwer in Chloroform und Benzol.

Das durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnene Benzal-homophthalsäure-anhydrid bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig lichtgelbe Krystalle vom Schmp. 135°. Durch Alkali wird es zu Benzal-homophthalsäure hydrolysiert, ohne daß intermediäre Färbung auftritt.

0.2156 g Sbst.: 0.6072 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₃. Ber. C 76.80, H 4.00.

Gef. » 76.81, » 4.01.

Das schon von W. Wislicenus¹⁾ beschriebene Homophthalsäure-anhydrid wird leicht durch kurzes Kochen von Homophthalsäure mit Essigsäureanhydrid, Abdampfen des überschüssigen Anhydrids auf dem Wasserbad und Umkrystallisieren aus Eisessig — zweckmäßig unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid — rein gewonnen. Seine Lösung in Alkohol oder Aceton zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion und wird durch Zusatz von Alkali oder auch Alkaliacetat intensiv gelb gefärbt. In alkoholischer oder besser noch Aceton-Lösung ist es mit Alkali als einbasische Säure scharf titrierbar und wird seiner Lösung in Äther oder Benzol durch Ausschütteln mit Sodalösung vollständig entzogen.

Titration: 0.2510 g brauchen zur Neutralisation 14.5 ccm ⁿ/₁₀-Kalilauge (ber. für C₉H₆O₃ 14.49 ccm).

Die so erhaltene Lösung kuppelt frisch dargestellt glatt mit Diazobenzolacetat zu dem früher beschriebenen Phenylhydrazon des Phthalonsäure-anhydrids²⁾, Schmp. 199°; durch Erwärmen mit überschüssigem Alkali wird sie unter Entfärbung zum Alkalisalz der

¹⁾ A. 233, 108. ²⁾ Dieckmann und Meiser, B. 41, 3259 [1908].

Homophthalsäure hydrolysiert. Bei längerem Stehen der neutralen Lösung entstand — vermutlich unter Kondensation — ein nicht näher untersuchtes Produkt, das bei der Kupplung mit Diazobenzol ein wesentlich höher schmelzendes Kupplungsprodukt lieferte.

Benzyl-homophthalsäure-anhydrid aus Benzyl-homophthalsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen, wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig in farblosen Krystallen vom Schmp. 112° erhalten. Zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie Homophthalsäure-anhydrid, bildet wie dieses intensiv gelb gefärbte neutrale Alkalisalze und läßt sich nicht ganz scharf als einbasische Säure titrieren.

0.1794 g Sbst.: 0.5012 g CO_2 , 0.0765 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 76.18, H 4.67.

Gef. » 76.19, » 4.77.

Titration: 0.1960 g brauchen zur Neutralisation 8.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (ber. 7.8 ccm).

Die so erhaltene neutrale Lösung des Benzyl-homophthalsäure-anhydrid-Salzes (Natriumsalz des γ -Benzyl- β -oxy-isocumarins), die durch überschüssiges Alkali unter Verbrauch eines weiteren Moleküls Alkali und schließlicher Entfärbung zum Alkalisalz der Benzyl-homophthalsäure hydrolysiert wird, kuppelt in frisch bereitetem Zustand leicht und glatt mit der molekularen Menge essigsaurer Diazobenzolacetat-Lösung unter Abscheidung farbloser Krystalle, deren Menge sich beim Erwärmen des Reaktionsgemisches vermehrt. Das durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 170° rein erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich als identisch mit dem von Ephraim¹⁾ aus Benzal-phthalid und Phenylhydrazin erhaltene 3-Phenyl-1-benzyl-phthalazon.

0.2256 g Sbst.: 0.6672 g CO_2 , 0.1066 g H_2O . — 0.1022 g Sbst.: 8.4 ccm N (20° , 709 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 80.77, H 5.13, N 8.98.

Gef. » 80.71, » 5.29, » 8.91.

Homophthalimid ist mit Alkali als einbasische Säure scharf titrierbar.

Titration: 0.2714 g brauchen zur Neutralisation 13.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ 13.5 ccm).

Die intensiv gelb gefärbte, stark grün fluoreszierende Lösung des Alkalisalzes (Salz des β -Oxy-isocarbostyrils) kuppelt selbst nach mehrtägigem Stehen mit überschüssigem Alkali glatt mit Diazobenzol unter Bildung des Benzolazo-homophthalimids²⁾ (Phenylhydrazon des

¹⁾ B. 26, 1376 [1893].

²⁾ Gabriel, B. 20, 1205 [1887].

Phthalonsäure-imids) und erweist sich dadurch als sehr beständig gegen Alkali.

Homophthalsäure-anil wurde aus Homophthalsäure (1 Mol.) und Anilin (1 Mol.) durch Erhitzen auf 140—180° gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig rein erhalten.

Farblose Krystalle vom Schmp. 188°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

0.2656 g Sbst.: 0.7398 g CO₂, 0.1106 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₂N. Ber. C 75.95, H 4.64.

Gef. » 75.96, » 4.66.

Löst sich in Alkali mit intensiv gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz und ist als einbasische Säure (*N*-Phenyl- β -oxy-isocarbostyryl) scharf titrierbar.

Titration: 0.2034 g Sbst. brauchen zur Neutralisation 8.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (ber. für C₁₅H₁₁O₂N 8.58 ccm).

Mit Diazobenzol (1 Mol.) kuppelt es unter den gleichen Umständen wie Homophthalimid glatt unter Bildung von Benzolazo-homophthalanil (Phthalonsäureanil-phenylhydrazon), das sich momentan in gelben Blättchen abscheidet und durch Umkrystallisieren aus Eisessig in feinen, gelben Nadelchen vom Schmp. 240° rein erhalten wird.

0.1304 g Sbst.: 14.6 ccm N (18°, 709 mm).

C₂₁H₁₅O₂N₂. Ber. N 12.29. Gef. N 12.22.

Homophthalsäure-benzylimid¹⁾ löst sich in Alkali ebenso wie das Anil mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluorescenz und ist als einbasische Säure (*N*-Benzyl- β -oxy-isocarbostyryl) titrierbar.

Titration: 0.2070 g Sbst. brauchen zur Neutralisation 8.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (ber. für C₁₈H₁₃O₂N 8.24 ccm).

β -Phenyl-glutaconsäure-anhydrid²⁾ (4-Phenyl-6-oxy- α -pyron) wird durch Kupplung mit Diazobenzolacetat bei Gegenwart überschüssigen Alkaliacetats übergeführt in Benzolazo- β -phenyl-glutaconsäureanhydrid (β -Phenyl- α -keto-glutaconsäureanhydrid-phenylhydrazon). Gelbe Nadelchen aus wenig heißem Eisessig. Schmp. 201°.

0.1819 g Sbst.: 15.87 ccm N (19°, 717 mm).

C₁₇H₁₂O₂N₂. Ber. N 9.59. Gef. N 9.60.

Hrn. Dr. A. Süßner bin ich für eifrige Beihilfe bei diesen Versuchen zu bestem Dank verpflichtet.

¹⁾ Pulvermacher, B. 20, 2497 [1887].

²⁾ Bland und Thorpe, Soc. 101, 863 [1912].