

sich qualitativ und quantitativ genau so. Mehrere Schmelzen ergaben dasselbe Resultat.

Die Untersuchung dauert an.

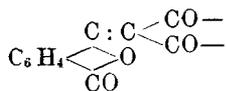
Brünn, Institut für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

**103. Johannes Scheiber und Georg Hopfer:
Über die Konstitution des Phthalyl-malonesters und seiner
Artgenossen.**

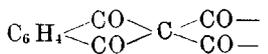
[Mitt. aus dem Labor. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 26. März 1920.)

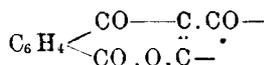
Die Frage nach der Konstitution des Phthalyl-malonesters und seiner Artgenossen ist schon oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen¹⁾. Hierbei hat sich ergeben, daß die anfangs als allein berechtigt anerkannte Formel I. zu streichen und durch die Symbole II. und III. zu ersetzen ist.



I.



II.



III.

Die Verteilung der im Laufe der Zeit aufgefundenen Vertreter der zur Diskussion stehenden Stoffklasse auf diese beiden Formeln ergibt sich aus der folgenden Übersicht:

II.	III.
Phthalyl-malonester	—
Phthalyl-acetessigester, Schmp. 124°,	Phthalyl-acetessigester, Schmp. 96 —97°,
Phthalyl-benzoyl-aceton, Schmp. 175°,	Phthalyl-benzoyl-aceton, Schmp. 102°,
Phthalyl-cyan-essigester, Schmp. 190—192°,	Phthalyl-cyan-essigester, Schmp. 140—141°,
Phthalyl-dibenzoyl-methan	—
—	Phthalyl-acetyl-aceton.

¹⁾ Joh. Wislicenus, A. **242**, 23 ff. [1887]; E. Fischer und H. Koch B. **16**, 651 [1883]; C. Bülow, A. **236**, 184 [1886]; B. **38**, 1906 [1905]; Dissert. P. Volkmann, Leipzig 1888; Dissert. O. Hüthig, Leipzig 1900; P. Th. Müller, A. ch. [7], **1**, 477 [1894]; C. Bülow und B. Koch, B. **37**, 577 [1904]; C. Bülow und M. Deseniß, B. **37**, 4379 [1904]; J. Scheiber, A. **389**, 153 [1912].

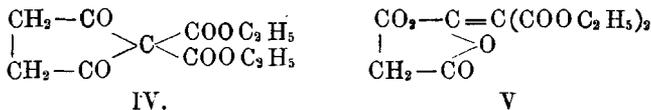
Gegen diese, durch den einen von uns vor einigen Jahren ausführlich begründete Auffassung¹⁾ sind in jüngster Zeit durch K. v. Auwers und Elisabeth Auffenberg²⁾ insofern Einwände erhoben worden, als auf Grund spektrochemischer Beobachtungen die Überzeugung ausgesprochen wurde, daß Phthalyl-malonester, ebensowenig wie andere diacylierte Malonester, ein Di-C-, sondern ein O-C-Derivat sei. Mithin könne seine Konstitution nicht durch die Formel II. zum Ausdruck gebracht werden. Obwohl zwischen den beiden verbleibenden Symbolen I. und III. spektrochemisch nicht unterschieden werden könne, müsse doch die alte Formulierung gemäß I. als die wahrscheinlichste bezeichnet werden.

Hiermit also war die Frage nach der Konstitution des Phthalyl-malonesters von neuem aufgerollt.

Infolge privater Vereinbarung mit Hrn. v. Auwers ist deshalb das Problem einer nochmaligen Prüfung unterworfen worden. Hierbei wurde als Kriterium das Verhalten gegenüber Ozon benutzt.

Infolge der Zeitverhältnisse wurde die neue Untersuchung nach Möglichkeit beschränkt. Berücksichtigt wurden außer Phthalyl-malonester noch die beiden Formen des Phthalyl-acetessigesters und des Phthalyl-benzoyl-acetons, sowie das Phthalyl-acetyl-aceton.

Außerdem aber wurde noch der Succinyl-malonester in die Untersuchung einbezogen, da v. Auwers und Fr. Auffenberg auch für diese Substanz O-C-Struktur gemäß V. vor der von dem einen von uns seinerzeit aufgestellten Diketofomel IV. bevorzugten³⁾.



Die nochmalige Diskussion der Gründe, welche zur Ablehnung der Formel I. für die Gruppe des Phthalyl-malonesters geführt haben, erübrigt sich an dieser Stelle. Es mag genügen, wenn erklärt wird, daß die seinerzeitigen Argumente in ihren wesentlichen Punkten auch heute noch aufrecht erhalten werden. Und dies um so mehr, da die nachfolgend mitgeteilten Ergebnisse der Ozon-Spaltung die früheren Annahmen, mit ganz geringen Ausnahmen, nur bestätigen haben.

Das gilt zunächst für den

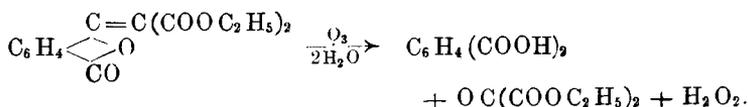
¹⁾ J. Scheiber, l. c.

²⁾ B. 51, 1106 [1918].

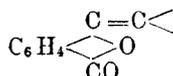
³⁾ J. Scheiber, B. 42, 1320 [1909]; 44, 2422 Anm. [1911].

Phthalyl-malonester.

Ein gemäß I. gebautes Produkt sollte durch Ozon-Spaltung glatt-
auf in Phthalsäure und Mesoxalester zerfallen:



Denn wie der Verlauf der gleichen Reaktion beim Benzal-
phthalid beweist, reagiert der Komplex



völlig normal.

Ferner sind an sich wenig aktive Doppelbindungen gegenüber
Ozon durchaus reaktionsfähig, wie sich aus der Tatsache der leichten
Spaltbarkeit von gegenüber Brom indifferenten Stoffen wie Benzal-
malonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:C}(\text{COOH})_2$, und α Cyan-zimtsäureester, C_6H_5
 $\text{CH:C}(\text{CN})(\text{COOR})$, ergibt. Es darf daher sicher angenommen wer-
den, daß auch die in einem Phthalyl-malonester gemäß I. vorhandene
Doppelbindung, trotz ihrer Besetzung mit negativen Gruppen, nor-
males Verhalten zeigen muß.

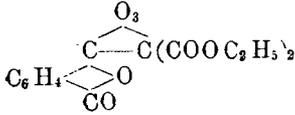
Für die Berechtigung dieser letzteren Annahme hat sich übrige-
ns insofern ein direkter Beweis erbringen lassen, als das niedrig
schmelzende Phthalyl-benzoyl-aceton sich als Vertreter des Formel-
typs I. hat erkennen lassen. Trotzdem addiert es aber Ozon quan-
titativ und liefert hierbei ein Ozonid, dessen Spaltung mittels kalten
Wassers nicht die geringsten Schwierigkeiten bietet.

Wenn also der Phthalyl-malonester der Einwirkung des Ozons
einen bemerkenswerten Widerstand entgegengesetzt, so ist das bereits
als Hinweis auf einen von der Formel I. abweichenden Bau zu
deuten. Hieran ändert auch der Umstand nichts, daß unter den bei
der Ozon-Spaltung erhältlichen Produkten tatsächlich gewisse Mengen
Phthalsäure und Mesoxalester vorhanden sind.

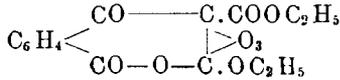
Als Hauptprodukt der Ozon-Einwirkung wurde in einer Ausbeute
von gegen 80 % eine ölige, gegenüber Wasser bemerkenswert indif-
ferente Substanz erhalten. Einige Präparate erstarrten nach längerer
Aufbewahrung unter Wasser zu einer unscharf bei 48° schmelzenden,
weißen Verbindung. Versuche, diese durch Umkrystallisieren zu rei-
nigen, lieferten zunächst immer wieder ölige Produkte, so daß die
beabsichtigte Analysenreinheit nicht erzielt werden konnte.

Immerhin ließ sich aus den Elementaranalysen und Molekular-
gewichtbestimmungen mit Sicherheit entnehmen, daß ein durch Eintritt
von 2 oder 3 Sauerstoffatomen veränderter Phthalyl-malonester vorlag.

Von vornherein mußte die Möglichkeit des Vorliegens von Phthalyl-malonester-Ozonid berücksichtigt werden. Für ein solches kommen indes nur zwei Formeln in Betracht, VI. und VII., die sich von den Konfigurationen I. und III. ableiten:



VI.



VII.

Gegen diese Annahme spricht indes entschieden die große Indifferenz der Verbindung gegenüber kaltem und selbst warmem Wasser.

Läge ein Ozonid VI. vor, so müßte dieses, gerade so wie das dem gleichen Typ zugehörige Ozonid des niedrig schmelzenden Phthalyl-benzoyl-acetons (s. u.) glatt auf innerhalb 24 bis längstens 48 Stdn. durch kaltes Wasser zerfallen. Dies trifft aber nicht zu, so daß Formel VI. abgelehnt werden muß.

Ebensowenig kann es sich aber um ein Ozonid VII. handeln. Dieses würde den tatsächlich erhältlichen Ozoniden des niedrig schmelzenden Phthalyl-acetessigesters und des Phthalyl-acetyl-acetons entsprechen. Wie diese beiden müßte es dann auch leicht in Berührung mit Wasser zerfallen, was eben durch das tatsächliche Verhalten der Substanz widerlegt wird.

Daher muß auch Formel VII. ausscheiden und hiermit überhaupt die Deutung der Verbindung als Ozonid.

Erkennt man aber dieses an, so muß man auch zu dem Resultat kommen, daß der Phthalyl-malonester weder gemäß I. noch gemäß III. gebaut sein kann.

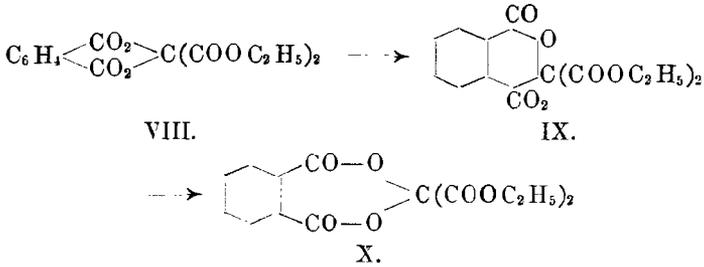
Es fragt sich nun, ob die Formel II. eine plausible Erklärung der vorliegenden Sauerstoff-Verbindung zuläßt. Dies trifft in der Tat zu.

Aus den Arbeiten v. Baeyers mit V. Villiger¹⁾, sowie aus den Untersuchungen Harries' und seiner Schule²⁾ ist bekannt, daß Stoffe mit Carbonylgruppen Tendenz zum Übergang in Peroxyde aufweisen. Hiernach würde ein Phthalyl-malonester der Formel II. ohne weiteres Entstehung eines Di-Peroxydes VIII. voraussehen lassen. Weiterhin lehren die angeführten Arbeiten, daß solche Peroxyde Neigung zum Übergang in anhydrid- oder ester-artige Verbindungen be-

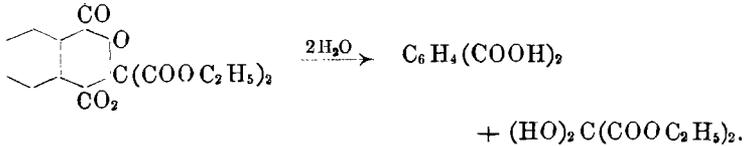
¹⁾ z. B. B. 32, 3625 [1899].

²⁾ z. B. Dissert. Neresheimer, Kiel 1907; Harries und Palmén, B. 43, 1432 [1910].

sitzen. Substanz VIII. könnte also unter den bei der Reaktion herrschenden Bedingungen in IX. oder X. umgewandelt werden:



Verbindung VIII. selbst scheidet aus, weil die Substanz nur ein gegenüber Jodwasserstoff aktives Sauerstoffatom enthält. Die hier nach in erster Linie zu diskutierende Formel IX. entspricht der eines Isocumarin-Derivates (Peroxyd des 4-Keto-3.4-dihydro-isocumarin-3.3-dicarbonsäureesters), von dem ohne weiteres eine ziemliche Indifferenz gegenüber Wasser angenommen werden kann. So weit sich eine Verseifung bewerkstelligen läßt, muß sie zu Phthalsäure und Mesoxalester führen:



Dies trifft in der Tat zu.

So weit unter den Reaktionsbedingungen ein Übergang von IX. in X. statt hat, mag er in letzterer Substanz einen wiederum erheblich leichter spaltbaren Komplex liefern. Die bis zu etwa 13 % beobachtete direkte Entstehung von Mesoxalester bei der Behandlung des durch Ozon-Einwirkung auf Phthalyl-malonester erhaltenen Produkts mit Wasser wird, wenigstens zum Teil, auf vorgängige Bildung von X. zurückzuführen sein.

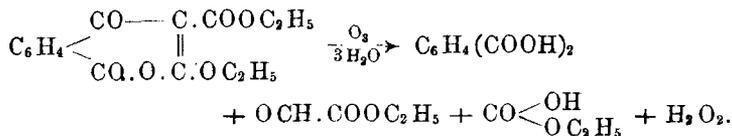
Jedenfalls kann nach Vorstehendem in dem Verhalten des Phthalyl-malonesters gegenüber Ozon lediglich ein Hinweis auf die »symmetrische« Konfiguration im Sinne von II. gesehen werden.

Immerhin bleibt noch die Tatsache zu erklären, daß die spektrochemischen Befunde mit dieser Formel nicht so ohne weiteres im Einklang stehen. Aber auch hierfür läßt sich eine plausible Deutung geben.

Es ist nämlich keineswegs von der Hand zu weisen, daß der Phthalyl-malonester in Lösung, wenigstens partiell, Umwandlung in Substanzen der Formel I. oder III. erfährt. Anzeichen für solche

Vorgänge sind mehrere vorhanden. So findet z. B. beim UmkrySTALLISIEREN des Esters stets eine geringfügige Zersetzung statt, die sich dadurch zu erkennen gibt, daß selbst die Mutterlauge ganz reiner Präparate beim Eindunsten ölige Bestandteile hinterläßt. Hingewiesen sei ferner auf die Beobachtungen P. Th. Mullers über den durch Lösungsmittel stark beeinflussbaren wechselseitigen Übergang der beiden Phthalyl-oyan-essigester. Auch die niedrig schmelzenden Modifikationen des Phthalyl-acetessigesters und des Phthalyl-benzoyl-acetons verdanken ihre Entstehung derartigen in Lösung stattfindenden Isomerisationen. Hiernach kann an der Möglichkeit eines Überganges von II. in I. oder III. jedenfalls kein Zweifel sein.

Soweit nun beim Phthalyl-malonester derartige Umwandlungen Platz greifen, werden sie zur Entstehung von Ozoniden VI. und VII. Veranlassung geben. Bei der Behandlung mit Wasser zerfallen diese beiden, das erstere unter Bildung von Phthalsäure und Mesoxalester, die ja tatsächlich auch festgestellt sind, das andere unter Entstehung von Phthalsäure, Glyoxylester und Kohlensäure-halbester:



Während der Glyoxylester unter den besonderen Verhältnissen der Reaktion nicht nachweisbar ist, deutet das Auftreten einer nicht unbedeutlichen Menge Kohlendioxyd unbedingt auf partielle Bildung eines Phthalyl-malonesters gemäß III. hin.

Muß man hiernach für die Lösungen des Phthalyl-malonesters derartige Isomerisationen zugeben, so trifft Analoges unbedingt auch für den Schmelzfluß zu. Da der Ester erst bei 74° schmilzt, kommt hier außerdem noch der für solche Umwandlungen außerordentlich günstige Temperaturkoeffizient in Betracht, so daß ohne weiteres zugegeben werden kann, daß geschmolzener und fester Ester verschiedene Konfigurationen aufweisen können. Als Hinweis hierauf mag vielleicht auch die Tatsache gedeutet werden, daß geschmolzener Phthalyl-malonester erst nach sehr langer Zeit wieder erstarrt.

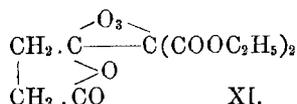
Da also jedenfalls die spektrochemische Untersuchung des geschmolzenen Esters unter ganz anderen Bedingungen vorgenommen ist als die bei -20° durchgeführte Ozonisation, so braucht es nicht zu überraschen, wenn die Ergebnisse verschiedene sind. Der feste Ester entspricht der Formel II.; in Lösung und im Schmelzfluß findet mehr oder weniger weitgehende Umwandlung in die Formen I. und III. statt.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führte die Untersuchung des Verhaltens von

Succinyl-malonester

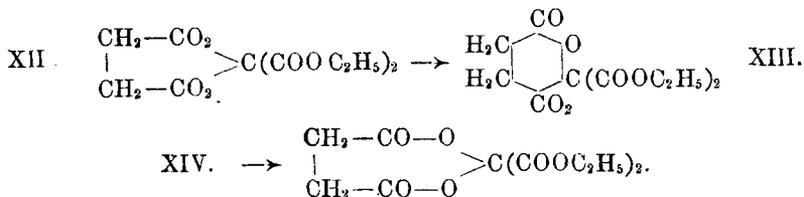
gegenüber Ozon. Neben untergeordneten Mengen Bernsteinsäure und Mesoxalester resultierte als Hauptprodukt der Umsetzung wiederum eine ölige und gegenüber Wasser sehr beständige Substanz, aus deren analytischer Untersuchung sich mit Sicherheit nur so viel entnehmen ließ, daß ein durch Eintritt von 2 oder 3 Sauerstoffatomen veränderter Succinyl-malonester vorlag.

Gegen die eventuelle Ozonid-Natur der Substanz spricht ganz entschieden ihre Beständigkeit gegen Wasser, die aus der infolge Fehlens von Kohlendioxyd unter den Spaltprodukten der Reaktion allein in Betracht kommenden Formel XI:



nicht erklärt werden kann. Das schließt natürlich nicht aus, daß sich infolge Isomerisation von IV. in V. trotzdem ein Ozonid XI. bildet. Es wird aber durch die nachfolgende Behandlung mit Wasser zersetzt werden und liefert dann Bernsteinsäure und Mesoxalester, deren Entstehung, wenigstens partiell, in dieser Weise ungezwungen erklärt werden kann.

In der Hauptache bildet sich aber auch hier ein Di-peroxid XII., das dann weiter in das sechsgliedrige und sicher gegenüber Wasser sehr beständige cyclische Halbanhydrid XIII. und den durch Wasser wieder leichter spaltbaren Komplex XIV. übergeben kann:



Tatsächlich entspricht die erhaltene ölige Substanz in ihren Eigenschaften der Verbindung XIII, indem sie ein gegenüber Jodwasserstoff in Aktion tretendes Sauerstoffatom aufweist und bei der nur schwierig zu bewerkstelligen Verseifung Bernsteinsäure und Mesoxalsäure als einzige Produkte liefert.

Der von den Ergebnissen der chemischen Prüfung abweichende spektrochemische Befund ist wiederum mit einer im Schmelzfluß durch die hierbei herrschende Temperatur von über 68° (Schmelzpunkt

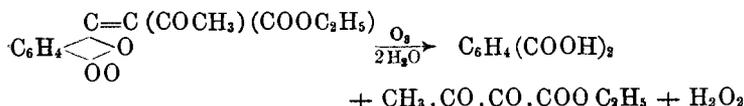
des Succinyl-malonesters) begünstigten Umlagerung von IV. in V. zu erklären. Für diese Annahme mag als weitere Stütze die Angabe dienen, daß sich Succinyl-malonester in Lösung noch viel unbeständiger verhält als Phthalyl-malonester. Auch die gegen die Entstehung eines Succinyl-acetessigesters bestehenden Widerstände passen in diese Vorstellungen¹⁾.

Hinsichtlich der Konfigurationsauffassung der beiden

Phthalyl-acetessigester

hat die Untersuchung des Verhaltens gegenüber Ozon ebenfalls nur eine Bestätigung früherer Schlußfolgerungen erbracht.

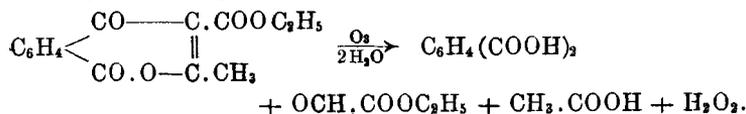
An sich war ja für die Deutung dieser beiden Ester die Annahme einer im Sinne des Formeltyps I. stattfindenden Stereoisomerie das nächstliegende. Weshalb von dieser unter Ablehnung des Typs I. seinerzeit zu gunsten der Symbole II. und III. abgesehen worden ist, mag in der darüber erschienenen Mitteilung nachgelesen werden. Wären nun die früheren Argumente nicht stichhaltig gewesen, so hätte das sich bei der Ozon-Spaltung der Ester durch Auftreten von α, β -Diketo-buttersäureester unbedingt erkennen lassen müssen. Denn ein nach I. gebauter Phthalyl-acetessigester kann nur im Sinne der Gleichung:



durch Ozon gespalten werden. Der charakteristische und leicht nachweisbare Diketoester war aber weder mit dem einen noch dem andern Phthalyl-acetessigester erhältlich. Damit scheidet Formel I. endgültig aus.

Das Ergebnis der Ozon-Spaltung war qualitativ das gleiche in beiden Versuchsreihen: Entstehung von Phthalsäure, Essigsäure und Glyoxylester. Der hochschmelzende Ester lieferte diese Produkte, gemessen am Glyoxylester, zu etwa 60 %; der andere Ester setzte sich quantitativ um.

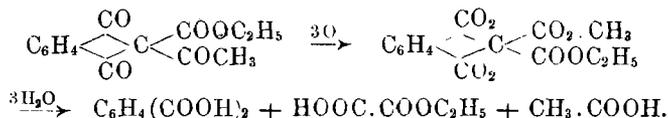
Für den letzteren erklärt sich der Spaltungsverlauf zwanglos unter Zugrundelegung der Formel III. gemäß:



Damit dürfte diese Konfiguration bewiesen sein.

¹⁾ J. Scheiber, B. 44, 2422 [1911].

Beim andern Ester, für den jetzt nur noch Formel II zur Verfügung steht, kann die Entstehung der gleichartigen Spaltprodukte entweder unter Heranziehung der Peroxyd-Reaktion etwa im Sinne der Gleichung:

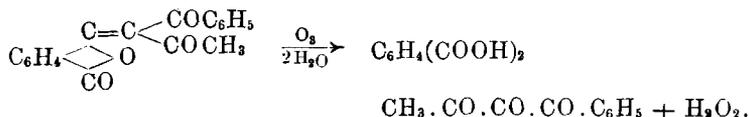


oder einer ähnlichen gedeutet werden; oder aber durch Annahme einer in Lösung stattgefundenen Umlagerung in III. ¹⁾). In jedem Falle kann jedenfalls der ungünstigere Ablauf der Reaktion nicht überraschen.

Bei den beiden

Phthalyl-benzoyl-acetonen

hat sich die frühere Annahme, derzufolge es sich um Produkte der Formeln II. und III. handelte, nicht voll aufrecht erhalten lassen, indem wenigstens für die niedriger schmelzende Modifikation das Symbol I. infolge glatter Entstehung von Methyl-phenyl-triketon das wahrscheinlichste ist:



Hingegen kommt für das hochschmelzende Isomere diese Formulierung nach wie vor nicht in Frage, womit auch die Deutung der beiden als Stereoisomere weiter ausgeschaltet bleibt.

Die äußeren Erscheinungen bei der Einwirkung von Ozon auf die beiden Phthalyl-benzoyl-acetone waren in Übereinstimmung hiermit grundverschieden. Beim niedrig schmelzenden verriet schon die Färbung der ozonisierten Lösung, welche intensiv gelbrot war, etwas Außergewöhnliches. Hingegen boten die bei der Ozonisation des andern Produktes auftretenden Erscheinungen das gewöhnliche Bild.

Auf die Bedeutung, welche die normal durchführbare Spaltung eines gemäß I. gebauten Komplexes für die Frage nach der Konstitution des Phthalyl-malonesters hat, ist schon früher hingewiesen.

Ob man dem hochschmelzenden Phthalyl-benzoyl-aceton die bisherige Formel II. oder die nunmehr frei gewordene Formel III. zuzuteilen hat, ließ sich einwandfrei nicht entscheiden. Die Schwierigkeit der Ozon-Einwirkung spricht aber für das erstere.

¹⁾ Es ist natürlich nicht zu entscheiden, ob die in der Zersetzungsflüssigkeit nachweisbare Oxalsäure lediglich primär gebildetem Glyoxylester ihre Entstehung verdankt oder ob gleich Oxalsäurehalbester entsteht.

Es erscheint übrigens nicht ausgeschlossen, daß auch die Isomerie der beiden

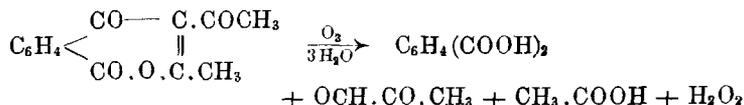
Phthalyl-cyan-essigester

durch Formeln gemäß I. und II. besser als durch solche gemäß II. und III. zu deuten ist. Versuche hierüber sind nicht angestellt.

Was endlich das

Phthalyl-acetyl-aceton

angeht, so hat sich für dieses zweifellos die Berechtigung der ihm seinerzeit zuertheilten Formel III. dartun lassen. Die Spaltstücke der glatt durchführbaren Ozon-Einwirkung sind Phthalsäure, Methylglyoxal und Essigsäure, wie sie entsprechend der Gleichung:



zu erwarten waren.

Versuche.

Sämtliche Ozonisationen erfolgten unter Benutzung der früher beschriebenen Apparatur¹⁾. Zur Umsetzung kam in der Regel jedesmal 1 g Substanz. Die Dauer der Ozon-Beladung betrug ca. 2 Stdn. Als Lösungsmittel wurde nach Möglichkeit Tetrachlorkohlenstoff verwandt. In manchen Fällen mußten Chloroform, Chloräthyl und Essigester benutzt werden. Die Substanz wurde bei Zimmertemperatur gelöst. Die Ozon-Beladung selbst erfolgte bei -20° . Die Aufarbeitung erfolgte durch Vertreiben des Lösungsmittels unter Vermeidung von Feuchtigkeit und bei niedriger Temperatur. Zur Zersetzung der resultierenden Rückstände wurde kaltes Wasser benutzt.

Soweit Bestimmungen von Kohlendioxyd erforderlich waren, erfolgten sie in der gleichfalls schon früher angegebenen Weise.

I. Ozonisation von Benzal-phthalid.

Die Ozonisation ließ sich in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ohne Schwierigkeiten durchführen. Die Zersetzung mit Wasser lieferte die erwarteten Spaltstücke, Phthalsäure und Benzaldehyd.

II. Ozonisation von Benzal-malonsäure.

Als Lösungsmittel diente Essigester. Die normal verlaufende Reaktion lieferte Benzaldehyd bezw. Benzoesäure und Mesoxal-

¹⁾ J. Scheiber, A. 405, 314, 327 [1914].

säure. Der Nachweis der letzteren erfolgte durch Überführung in das in Essigsäure schwer lösliche Calciumsalz und dessen Analyse.

0.1190 g bei 180° getr. Salzes: 0.0420 g CaO.

Ber. für C_3O_3Ca : 0.0427 g.

III. Ozonisation von α -Cyan-zimtsäureester.

Die in Tetrachlorkohlenstoff leicht durchführbare Spaltung lieferte Benzaldehyd und Benzoesäure sowie ein Produkt, das mit Phenylhydrazin unter Abscheidung einer bei 181° schmelzenden Substanz reagierte, die in seideglänzenden Blättchen erschien. Obwohl nahe lag, in dieser das Phenylhydrazon des erwarteten Mesoxalesterhalbnitrils zu vermuten, wurde doch vorgezogen, das Halbnitril zu verseifen und die gebildete Mesoxalsäure in Form des Calciumsalzes zur Abscheidung zu bringen.

0.3060 g bei 180° getr. Salzes: 0.1040 g CaO.

Ber. für C_3O_3Ca : 0.1099 g.

IV. Einwirkung von Ozon auf Phthalyl-malonester.

Die in Tetrachlorkohlenstoff vorgenommene Einwirkung von Ozon auf Phthalyl-malonester ergab folgendes Bild: Das Ozon wirkte nur sehr langsam ein. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels hinterblieb eine weiße, halb feste Masse. Aus dieser konnte bei der Zersetzung mit Wasser in manchen Fällen bis zu 85 % unveränderten Phthalyl-malonesters wiedergewonnen werden. Bei anderen Versuchen hingegen resultierte eine ölige, farblose Substanz, die bisweilen, nach mehrtägigem Stehen mit Wasser, halbfest erhalten wurde. Nach dem Abpressen auf Ton ergab sich der ungefähre Schmp. 48°. Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol lieferte stets anfangs ölige Abscheidungen, so daß Analysen-Reinheit auf diese Weise nicht mit Sicherheit zu erzielen war.

Die Substanz verpuffte beim Erhitzen auf über ihrem Schmelzpunkt liegende Temperaturen und schied aus angesäuerter Jodkaliumlösung sofort Jod ab.

0.0814 g Sbst.: 0.1574 g CO_2 , 0.0266 g H_2O . — 0.0694 g Sbst.: 0.1330 g CO_2 , 0.0290 g H_2O . — 0.0994 g Sbst.: 0.1960 g CO_2 , 0.0516 g H_2O .

Molekulargewichtsbestimmung: Kryoskopische Methode: Benzol 17.5 g; K 51.

0.1692 g Sbst.: Depress. 0.154°. — 0.3018 g Sbst.: Depress. 0.267°. — 0.4010 g Sbst.: Depress. 0.351°.

$C_{15}H_{14}O_8$. Ber. C 55.9, H 4.4, M 322.

$C_{15}H_{14}O_9$. » » 53.3, » 4.2, » 338.

Gef. » 52.7, 52.3, 53.8, » 3.6, 4.6, 5.7, » 321, 329, 333.

Es kann sich hiernach um die eine oder die andere Substanz handeln.

Der Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat berechnet sich für die von 0.1000 g bewirkte Jodabscheidung unter Zugrundelegung der beiden erwähnten Formeln auf 6.2 bzw. 5.9 ccm für je ein aktives Sauerstoffatom.

Gefunden wurden bei $\frac{1}{4}$ - und 5-stündigem Stehenlassen der Reaktionslösung 6.4 bzw. 6.7 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat.

Die Substanz bleibt beim Stehen mit kaltem Wasser völlig unzersetzt. Zwecks Verseifung mußte tagelang mit Wasser und stundenlang mit Lauge erhitzt werden. Einzige Verseifungsprodukte waren Phthalsäure und Mesoxalsäure.

Die beim Stehenlassen des ozonisierten Phthalyl-malonesters mit Wasser resultierende wäßrige Lösung reagierte sauer und gab mit Phenylhydrazin nur geringfügige Trübungen, die außerdem schnell verbarzten.

Nach kurzem Erhitzen dieser wäßrigen Zersetzungsflüssigkeit mit Lauge und nachfolgendem Ansäuern mit Essigsäure ließ sich ein feinpulveriges Calciumsalz abscheiden, das sich als Mesoxalat erwies.

Das bei 150° getrocknete Salz wurde analysiert:

0.0410 g Sbst.: 0.0132 g CaO.

C_3O_3Ca . Ber. CaO 0.0147. $C_3H_2O_6Ca$. Ber. CaO 0.0132 g.

Es handelte sich also um dioxymalonsaures Salz.

Die Dauer der Ozonisation hat auf die Menge des durch direkte Spaltung erhaltlichen Mesoxalesters nur geringen Einfluß. So lieferten je 1 g Phthalyl-malonester bei 3-, 6- und 10-stündiger Ozon-Einwirkung unter vollkommen gleichen Bedingungen 11, 12 und 13% der theoretischen Menge dieses Esters.

Zwecks Nachweises von Kohlendioxyd als Spaltprodukt wurde erst in einem Blindversuch die Zulässigkeit des Verfahrens geprüft. Hierbei ergaben 0.5876 g Phthalyl-malonester eine Zunahme von nur 0.0044 g, wenn die mit Wasser überschichtete Tetrachlorkohlenstoff-Lösung 15 Stunden lang mit Sauerstoff behandelt wurde.

Der Hauptversuch lieferte folgende Zahlen:

0.5476 bzw. 0.5876 g wurden 2 Stunden ozonisiert. Zunahmen 0.0050 und 0.0045 g. Die anschließende Zersetzung mit Wasser hingegen ergab nach 12 bzw. 23 Stunden Zunahmen von 0.0138 und 0.0108 g. Es entspricht das 16.5 und 12.1% der Theorie.

Hiernach muß angenommen werden, daß sich in den Lösungen des Phthalyl-malonesters mehrere gegenüber Ozon verschiedenartig reagierende Komplexe befinden. Der Hauptsache nach handelt es sich dabei um eine Verbindung vom Typ II.; diese liefert das schwer zersetzliche Öl. Die beiden anderen Typen I. und III. sind neben II. in einer je 10% übersteigenden Menge sicher vorhanden.

V. Einwirkung von Ozon auf Succinyl-malonester.

Der Succinyl-malonester reagierte in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung nur langsam mit Ozon. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine farblose, ölige Substanz, die mit Wasser nur wenig verändert wurde.

Die Zersetzung lieferte in erster Linie, zu etwa 80 %, ein gegenüber Wasser sehr beständiges Öl. Dieses wurde in Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und dann im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet.

Das so erhaltene farblose Präparat zeigte keinerlei Neigung zum Erstarren. Aus angesäuertem Jodkalium-Lösung schied es sofort Jod ab. Beim tagelangen Kochen mit Wasser, schneller beim Erhitzen mit Lauge, erfolgte Zersetzung unter Bildung von Bernsteinsäure und Mesoxalsäure.

0.2010 g Sbst.: 0.3326 g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 0.2222 g CO₂, 0.0632 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₈. Ber. C 48.18, H 5.11.

C₁₁H₁₄O₉. » » 45.6, » 4.83.

Gef. » 45.12, 45.22, » 4.98, 5.22.

Außerdem schieden 0.0312 g eine 2.43 ccm ⁿ/₁₀-Thiosulfat entsprechende Menge Jod ab. Ber. 2.28 bzw. 2.15 ccm pro 1 aktives Sauerstoffatom.

Es liegt also ein durch Eintritt von 2 oder 3 Sauerstoffatomen veränderter Succinyl-malonester mit 1 aktivem Sauerstoffatom vor.

Die bei der Behandlung des ozonisierten Esters mit Wasser direkt erhältliche Lösung reagierte sauer und zeigte reduzierende Eigenschaften. Beim Eindampfen wurde Bernsteinsäure erhalten. Nach dem Verseifen der Lösung mit Lauge ließ sich ein in Essigsäure schwer lösliches Calciumsalz abscheiden, das als Dioxymalonat erkannt wurde.

0.0488 g des getr. Salzes: 0.0142 g CaO.

C₃H₂O₆Ca. Ber. CaO 0.0144 g.

Kohlendioxyd war nicht nachweisbar.

VI. Einwirkung von Ozon
auf die beiden Phthalyl-acetessigester.

Sowohl bei der Ozonisation des bei 124°, wie des bei 96—97° schmelzenden Phthalyl-acetessigesters resultierten weiße Massen, die im ersteren Falle derbere krystallinische Beschaffenheit aufwiesen, während sie beim niedrig schmelzenden Isomeren aus feinen Nadelchen bestanden. Bei der nachfolgenden Zersetzung mit Wasser ergaben sich farblose Lösungen, die keine Spur von α,β-Diketo *n*-buttersäureester enthielten.

Vom hochschmelzenden Ester wurden nach 2-stündiger Ozonisation ungefähr 45 %, vom anderen ca. 65 % umgesetzt. Im übrigen reagierten die in beiden Fällen erhaltenen Lösungen sauer, zeigten reduzierende Eigenschaften und gaben mit Phenylhydrazin geringe, bald verharzende Trübungen.

Dieses allgemeine Bild wurde auch durch eine Verlängerung der Ozonisation nur unwesentlich geändert. Beim Einengen der wäßrigen Lösungen resultierten reichliche Mengen Phthalsäure. Des weiteren ließ sich Oxalsäure nachweisen, die ihre Entstehung einer Oxydation und nachfolgenden Verseifung von Glyoxylester verdankt. Der Nachweis geschah derart, daß die in der alkalisierten und dann mit Essigsäure versetzten Lösung durch Calciumchlorid bewirkte feinpulverige Fällung gesammelt, bei 100° getrocknet und dann analysiert wurde.

Ester, Schmp. 124°: 0.0776 g Salz: 0.0286 g CaO. — Ester, Schmp. 96—97°: 0.1972 g Salz: 0.0774 g CaO.

$C_9O_4Ca + H_2O$. Ber. CaO 0.0297 g und 0.0757 g.

Diese Feststellung wurde dazu benutzt, um über den Umfang der unter Glyoxylester-Bildung verlaufenden Reaktion Aufschluß zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde die aus einer bekannten Menge Phthalyl-acetessigester erzeugte Glyoxylestermenge oxydiert, verseift und als Calciumoxalat zur Abscheidung gebracht.

Ester, Schmp. 124°: 1.1050 g wurden 12 Stunden ozonisiert. Umgesetzt 0.8130 g. Erhalten 0.2818 g Calciumoxalat, die beim Glühen 0.1114 g CaO zurückließen. Festgestellter Umsatz: 63.5 %. — Ester, Schmp. 96—97°: 0.7462 g wurden 11 Stunden ozonisiert. Umgesetzt 0.4742 g. Erhalten 0.2458 g Calciumoxalat, die beim Glühen 0.1008 g CaO zurückließen. Festgestellter Umsatz: 98.7 %.

Zwecks Nachweises des dritten der erwarteten Spaltstücke, Essigsäure, wurde die wäßrige Zersetzungsflüssigkeit der Destillation unterworfen. Das Destillat reagierte stark sauer. Es wurde neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der verbleibende Rückstand gab die Kakodylreaktion in ausgezeichneter Weise. Dieses Ergebnis war unter Verwendung beider Ester das gleiche.

VI. Einwirkung von Ozon auf die beiden Phthalyl-benzoyl-acetone.

Der Verlauf der Reaktion war bei den beiden Isomeren ein völlig verschiedener, was seine Erklärung nur in einer Strukturisomerie finden kann.

A. Hochschmelzendes Phthalyl-benzoyl-aceton, Schmp. 175°.

Die Ozon-Anlagerung, die in Chloroform vorgenommen werden mußte, fand nur schwierig statt. Mindestens 70 % des Ausgangs-

produktes traten innerhalb 2 Stunden überhaupt nicht in Reaktion. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende Substanz war schwach gelblich und lieferte neben großen Mengen unveränderten Phthalyl-benzoyl-acetons bei der Zersetzung mit Wasser eine stark reduzierende Substanz. Methyl-phenyl-triketon, auf das besonders gefahndet wurde, war nicht vorhanden. Mit Semicarbazid ließ sich überhaupt keine Abscheidung erzielen. Die mit Phenylhydrazin bewirkte Verharzung sehr schnell. Jedenfalls dürfte die Vermutung zutreffen, daß im wesentlichen Phenyl-glyoxal in der Lösung vorhanden ist. Der Nachweis von Phthalsäure machte keine Schwierigkeiten. Benzoesäure konnte nicht aufgefunden werden.

B. Niedrig schmelzendes Phthalyl-benzoyl-aceton,
Schmp. 102°.

Die in Chloräthyl vorgenommene Ozon-Anlagerung führte in Abweichung von allen bisherigen Feststellungen zu einer intensiv orangefarbenen Lösung, die beim Abdunsten eine orangefarbene, ölige Substanz lieferte. Diese zersetzte sich beim Stehen mit Wasser rasch unter vorübergehender Entfärbung. Unverändertes Ausgangsprodukt wurde nicht wieder erhalten. Die wäßrige Zersetzungsflüssigkeit enthielt eine sehr stark reduzierende Substanz. Sogar Kupferacetat wurde bereits in der Kälte verändert. Hingegen rötete sich fuchsin-schweflige Säure nur ganz allmählich.

Dieses ganze Verhalten deutete unverkennbar auf das Vorliegen eines Triketons hin. Ein solches, und zwar Methyl-phenyl-triketon, ließ sich denn auch in Form des hellgelben, in verfilzten Nadelchen erscheinenden Semicarbazons zur Abscheidung bringen, wenn man die wäßrige Lösung in Gegenwart von Natriumacetat mit Semicarbazid versetzte. Der Schmelzpunkt dieser Abscheidung lag bei 185°. F. Sachs und A. Röhmer¹⁾ gaben für Methyl-phenyl-triketon-Semicarbazon Schmp. 190° an.

Außer diesem Triketon wurde noch Phthalsäure nachgewiesen. Weitere Spaltprodukte sind höchstens in untergeordneter Menge vorhanden. Sie würden — hierauf deutet z. B. die auf Anwesenheit von Phenylglyoxal hinweisende langsame Rötung von fuchsin-schwefliger Säure — sehr wahrscheinlich einer partiellen Umwandlung des niedrig schmelzenden Phthalyl-benzoyl-acetons in das höher schmelzende ihre Entstehung verdanken können.

Versuche zur Anlagerung von Brom führten in Eisessig-Lösung nicht zum Ziel. Beim Aufarbeiten der Versuchslösung wurde an

¹⁾ B. 35, 3316 [1902]

Stelle des angewandten niedrig schmelzenden Produktes lediglich die hochschmelzende Modifikation gewonnen. Es hatte also keine Anlagerung, sondern eine Umlagerung stattgefunden.

VII. Einwirkung von Ozon auf Phthalyl-acetyl-aceton.

Die Ozonisation des Phthalyl-acetyl-acetons ließ sich in Chloroform-Lösung ohne Schwierigkeiten bewirken. Der Eindampfungsrückstand zersetzte sich leicht mit Wasser, wobei ca. 30 % unveränderter Substanz wieder gewonnen wurden. Die wäßrige Lösung enthielt reichliche Mengen Phthalsäure; außerdem war Essigsäure nachweisbar. Gegenüber Aldehyd-Reagenzien zeigte die wäßrige Lösung in mehrfacher Hinsicht positives Verhalten. Auffällig war vor allem eine intensive Rötung fuchsin-schwelliger Säure. Hingegen blieb Kupferacetat selbst in der Wärme intakt. Für Vorhandensein eines Triketons ließen sich keinerlei Anhaltspunkte gewinnen.

Mit Phenylhydrazin konnte ein gelbes, krystallinisches Produkt zur Abscheidung gebracht werden. Wenn es auch nicht gelang, den Schmelzpunkt desselben über 135° zu erhöhen, so muß doch Vorliegen von Methyl-glyoxal-Osazon (Schmp. 146°) zugegeben werden, da in Mischung mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunkts-erniedrigung erfolgte. Außerdem zeigte das Produkt die von F. Japp und F. Klingemann¹⁾ beschriebene Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure. Überdies gelang auch die Abscheidung eines Semicarbazons, das allerdings schon bei 235° schmolz, während Methyl-glyoxal-Semicarbazon den Schmp. 254° bzw. 257° aufweisen soll²⁾. Mit einem aus Methyl-glyoxal hergestellten Vergleichspräparat trat indes keine Depression des Schmelzpunktes ein.

¹⁾ B. 20, 3399 [1887].

²⁾ A. Wohl und Lange, B. 41, 3618 [1908] fanden Schmp. 254°, während Harries und Türk, B. 38, 1633 [1905], Schmp. 257° angegeben haben.