

9-Methyl-dihydrobrucin.

0.2 g Dihydrobrucin-essigsäure-(9) erhitzte man kurz im evakuierten Saugröhrchen mit freier Flamme zum Schmelzen, nahm das Harz in Chloroform auf und schüttelte mit 5-n. NaOH durch. Den Chloroform-Rückstand löste man in 10 ccm n_{10} -HClO₄, kochte mit Tierkohle, engte auf dem Wasserbad ein und erhielt durch langsames Abkühlen 35—65 mg Quader, Säulen und Prismen, die man ebenso umlöste. Allmähliche Zersetzung von 240—280°.

Verlust bei 100°/Hoch-Vak.: 3.4, 3.0%.

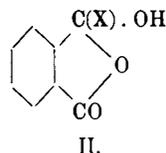
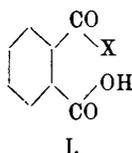
C₂₄H₃₀O₄N₂, HClO₄ (510.5). Ber. C 56.4, H 6.1. Gef. C 56.2, H 6.2.

85. K. W. F. Kohlrausch und R. Seka: Raman-Effekt und Konstitutionsprobleme, XXII. Mittel.: Über die Struktur aromatischer *o*-Ketocarbonsäuren und ihrer Derivate.

[Aus d. Physikal. Institut und d. Institut für Organ. Chemie und Organ.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 19. Juni 1944.)

Aromatische *o*-Ketocarbonsäuren können grundsätzlich in zwei verschiedenen Formen auftreten, in der monocyclischen Form I der echten Ketosäure oder in der bicyclischen Oxylactonform II:



Da die Ester einzelner Vertreter solcher Säuren tatsächlich in zwei isomeren Formen gewonnen werden konnten, so haben sich verschiedene Forscher bemüht, die Zuordnung zu den Konstitutionsformeln I und II sicherzustellen. Dies ist in mehrfacher Weise gelungen. So haben z. B. H. Meyer und seine Mitarbeiter¹⁾ diese Zuordnung auf Grund des chemischen Verhaltens durchgeführt und dabei vor allem die Halochromieerscheinung beim Lösen in konz. Schwefelsäure, die Verseifungsgeschwindigkeit und die Tatsache der einseitigen Umlagerungsrichtung der Oxylactonform in die offene Ketoform als Kriterium herangezogen.

Hantzsch und Schwiete²⁾ zeigten, daß *o*-Benzoyl-benzoesäure sowie deren Salze und ketoiden Ester, die entsprechend Struktur I mit X = C₆H₅ als Abkömmlinge des Benzophenons aufgefaßt werden können, durch die große Ähnlichkeit der Ultraviolet-Absorptionskurven mit jener des Benzophenons charakterisiert sind, während die lactoiden Ester viel schwächer und einfacher absorbieren.

Auch die Ergebnisse spektrochemischer Untersuchungen³⁾ stehen mit dieser Zuordnung in Übereinstimmung. Die isomeren Ester unterscheiden

¹⁾ H. Meyer, *Monatsh. Chem.* 25, 475, 491 [1904]; G. Egerer und H. Meyer, *ebenda* 34, 69 [1913]; St. Jaroschy, *ebenda* 34, 1 [1913].

²⁾ A. Hantzsch und A. Schwiete, *B.* 49, 213 [1916].

³⁾ K. v. Auwers und A. Heinze, *B.* 52, 584 [1919].

sich hinsichtlich der an der Molekularrefraktion additiv beteiligten Atomrefraktionen zunächst dadurch, daß in Struktur I 2 Carbonylsauerstoffe (O'') und ein Äthersauerstoff ($O<$), in Struktur II aber umgekehrt ein O'' und zwei $O<$ auftreten; somit sollte aus diesem Titel die n -Form I eine um $R(O'') - R(O<) = 2.211 - 1.643 = 0.568$ höhere Molrefraktion M_D (ber. für die D-Linie) aufweisen, als die ψ -Form II. Dazu kommt allerdings noch als weiterer und nicht ohne weiteres voraussagbarer Unterschied jener in den Exaltationen infolge einfacher Konjugation $C:C:C:O$ bei II und gehäufte Konjugation $O:C:C:C:O$ bei I. Glücklicherweise scheint nach den umfassenden Untersuchungen von K. von Auwers und A. Heinze³⁾ der letztgenannte Unterschied den ersteren nicht aufzuheben oder gar umzukehren, so daß die Struktur I an ihrer höheren Molrefraktion erkennbar bleibt; die gemessenen Differenzen $M_I - M_{II}$ betragen beim Phthalaldehydsäure-methylester ($X=H$) 1.03, beim Propiophenon-carbonsäure-methylester ($X=C_2H_5$) 0.55, beim Benzoyl-benzoessäure-äthylester ($X=C_6H_5$) 1.81. Immerhin haftet jedoch diesem Verfahren eine gewisse grundsätzliche Unsicherheit an.

Angeichts dieser Verhältnisse schien es uns von Wert, ein etwas schärferes physikalisches Kriterium zur Bearbeitung des vorliegenden Strukturproblems heranzuziehen. Die mehr oder minder „integralen“ Methoden der Absorptions- bzw. Refraktionsmessung, bei denen der spezifische Beitrag eines bestimmten Molekülteiles oder (in Mischungen) einer bestimmten Molekülgattung durch die Summierung über die Beiträge der gesamten durchstrahlten Materie stark verwischt wird, sind überdies nur in recht beschränktem Maße zur Beantwortung von Reinheitsfragen geeignet. Dagegen stellt die von uns gehandhabte „Methode der Schwingungsspektren“ bei nur einigermaßen günstigen Verhältnissen in den sog. „charakteristischen Frequenzen“ bestimmter funktioneller Gruppen oder Bindungen ein Erkennungsmittel zur Verfügung, das innerhalb der Empfindlichkeitsgrenzen unmittelbar über Fehlen oder Vorhandensein gewisser Konfigurationen entscheiden kann. Die Hoffnung, diese Methode auch im vorliegenden Fall mit Erfolg anwenden zu können, beruhte einerseits auf der gelegentlichen Feststellung, daß die vermutete Ausbildung lactoider Strukturen vom Auftreten anomal erhöhter Frequenzen der Carbonylgruppe — z. B. beim malein⁴⁾ oder citraconsauren⁵⁾ Dimethyl, beim Bernsteinsäure⁶⁾ und Phthalsäurechlorid⁷⁾ — begleitet erscheint, andererseits auf der Kenntnis von der entsprechenden Erhöhung der CO-Frequenz im geschmolzenen Phthalid⁸⁾, als dessen Abkömmlinge die Strukturen II angesehen werden können.

Zur Sicherung des letztgenannten Befundes und auch, da fast alle hier untersuchten Stoffe im kristallinen Zustand spektroskopiert werden

⁴⁾ A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, *Monatsh. Chem.* **60**, 205 [1932].

⁵⁾ L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, *Ztschr. Elektrochem.* **43**, 285 [1937].

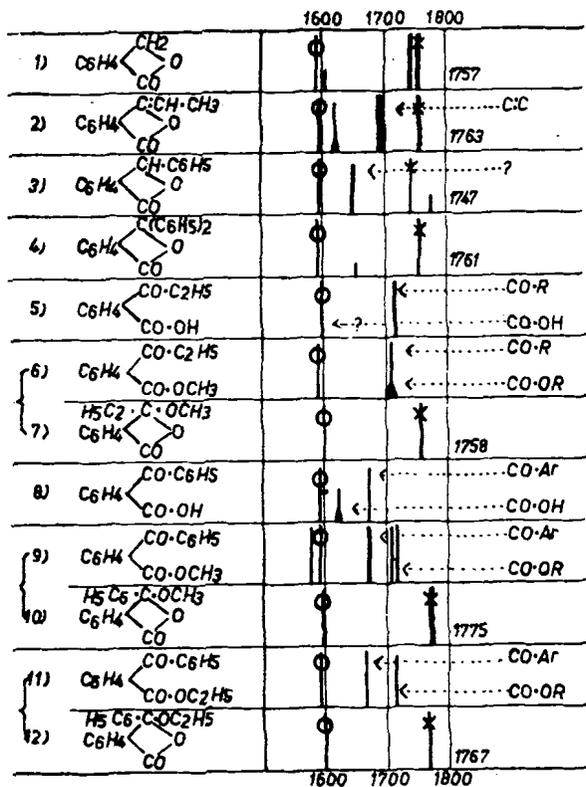
⁶⁾ K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz und R. Seka, *Monatsh. Chem.* **70**, 213 [1937].

⁷⁾ K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz und W. Stockmair, *Monatsh. Chem.* **67**, 104 [1935]; L. Kahovec, *Proc. Indian Acad. Sci.* **8**, 330 [1938].

⁸⁾ K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz und R. Seka, *B.* **66**, 1 [1933].

mußten, der besseren Vergleichbarkeit wegen wurden die Raman-Spektren der Krystallpulver sowohl von Phthalid als von einigen seiner Derivate (Äthyliden-, Phenyl-, Diphenylphthalid) aufgenommen. Die „lactoide“ Carbonylgruppe ergab dabei charakteristische Frequenzen zwischen 1747 und 1763 cm^{-1} . Ferner wurden die n - und ψ -Formen des Propiophenon- o -carbonsäure-methylesters, des o -Benzoyl-benzoessäuremethyl- und äthylesters sowie die beiden zugehörigen Säuren selbst untersucht. Im Versuchsteil wird über die Darstellung der Verbindungen berichtet und das gewonnene Zahlenmaterial ausführlich mitgeteilt.

Der Typus der Spektren entspricht naturgemäß dem der o -substituierten Benzole, überlagert von den charakteristischen Doppelbindungsfrequenzen der Seitenkette; da eine befriedigende Analyse des linienreichen Frequenzgebietes unter 1600 cm^{-1} nicht gelungen und im vorliegenden Zusammenhang auch nicht nötig ist, wird im folgenden nur das Gebiet zwischen 1600 und 1800, in welchem die C:C- und C:O-Frequenzen auftreten, zur Diskussion herangezogen. Und zwar an Hand der Abbild., in der die Numerierung der Stoffe jener des Versuchsteiles entspricht.



Abbild.: Raman-Spektren. Die Linienbesetzung des Frequenzgebietes 1600—1800 cm^{-1} . Spektrum 6 wurde am flüssigen, alle anderen am kristallinen Zustand gewonnen. \circ ... „aromatische C:C“, \times ... „lactoide C:C“-Frequenz.

Zur leichteren Orientierung sind die zum aromatischen Ring gehörigen Linien (≈ 1600) durch das Zeichen \circ , die zur CO-Gruppe des Lactonringes gehörigen Linien (≈ 1760) durch das Zeichen \times kenntlich gemacht.

Die Abbildung spricht für sich und braucht kaum näher erläutert zu werden. Die Oxylactonformen Nr. 7, 10, 12 weisen entsprechend der Struktur II nur eine CO-Frequenz auf, die so wie in den Vergleichsbeispielen Nr. 1, 2, 3, 4 merklich erhöhte Werte (≈ 1758 bis 1775) besitzt. In den zugehörigen Ketoformen Nr. 6, 9, 11 sind entsprechend Struktur I zwei CO-Gruppen vorhanden, die im allgemeinen zu zwei verschiedenen — in Nr. 6 wird nur Linienverbreiterung gemessen — Linien mit den bekannten tieferen Frequenzwerten aromatischer Ester bzw. Ketone führen (vergl. die in der Abbild. eingetragene Zuordnung). An der Beweiskraft dieses so klaren und verständlichen experimentellen Befundes wird durch den Umstand nichts geändert, daß einige Einzelheiten daran nicht sicher gedeutet werden können: So die Frequenzverdoppelung in Nr. 1 und Nr. 9, zu deren Erklärung allerdings Resonanzaufspaltung herangezogen werden könnte, sowie das Auftreten der Linie um 1650 in Nr. 3 und das Fehlen einer CO.OH-Linie in Nr. 5 (vielleicht wegen Überdeckung mit der aromatischen C:C-Frequenz).

Dieses einfache Strukturkriterium kann nun auch zur Beantwortung von Reinheitsfragen dienen. Hantzsch und Schwiete²⁾ sprechen z. B. die Vermutung aus, daß bei Benzoylbenzoesäure in alkoholischer Lösung ein stark nach der Ketosäure verschobenes Gleichgewicht Ketosäure \rightleftharpoons Oxylacton vorläge. Nach unserem Befund ist dies bei der krystallinen Säure Nr. 8 innerhalb der Empfindlichkeitsgrenzen nicht der Fall, da die lactoide CO-Frequenz 1765 völlig fehlt. v. Auwers und Heinze³⁾ andererseits vermuten das gleiche bei der Schmelze der *o*-Propionylbenzoesäure, wofür wir aber beim krystallinen Zustand Nr. 5 gleichfalls keinerlei Anzeichen finden. Wohl aber zeigt sich bei dieser Verbindung, daß, wie im Versuchsteil ausgeführt wird, bei Hochvakuumsublimation Äthylidenphthalid rückgebildet wird — kenntlich am Auftreten der charakteristischen Linien 1687 (C:C) und 1762 (C:O) —, das durch bis zum Verschwinden dieser Linien fortgesetztes Umkrystallisieren wieder entfernt werden kann. Endlich erwies sich das nach den Angaben von v. Auwers und Heinze³⁾ dargestellte 3-Methoxy-3-äthyl-phthalid im flüssigen Zustand als nicht einheitlich — kenntlich am Auftreten der zur Ketoform gehörigen Frequenz 1723 — und wurde erst durch weitere Reinigung zu dem von der Ketoform, d. i. von der Frequenz 1723 freien, homogenen Krystallpulver, an dem Spektrum Nr. 7 gewonnen wurde, umgewandelt.

Beschreibung der Versuche.

Im folgenden wird bezeichnet: Mit F₁ die mit Aufstrahlung und Hg-Erregung arbeitende Krystallpulver-Apparatur (A. W. Reitz⁹⁾), mit F₂ die mit Durchstrahlung, Hgk-Erregung und gekreuzten Filtern arbeitende Krystallpulver-Apparatur (R. Ananthakrishnan¹⁰⁾), mit N die für Flüssigkeiten bestimmte Normalapparatur.

⁹⁾ Ztschr. physik. Chem. [B] 46, 181 [1940].

¹⁰⁾ Proc. Indian Acad. Sci. 5, 200 [1937].

1) Phthalid¹¹⁾ wurde nach den Angaben von A. Reissert¹²⁾ dargestellt und zuerst durch 2-malige Hochvakuumdestillation (Luftbadtemp. 140—150° bei 1 mm) gereinigt. Schmp. 72—73° (Lit. 75°, 73°³⁾). Da dieses Präparat wegen zu starker Fluoreszenz zur Aufnahme ungeeignet war, wurde die weitere Reinigung auf folgendem Wege durchgeführt: Das Rohprodukt wurde in heißem Wasser gelöst und durch einen Heißwassertrichter von unlöslichen Anteilen abfiltriert. Das beim Erkalten der wäßr. Lösung abgeschiedene Phthalid wurde abfiltriert, in Wasser aufgeschwemmt und in einer Wasserdampfdestillations-Apparatur solange mit Wasserdampf behandelt, bis etwa 3 l Wasser überdestilliert waren. Aus diesen Destillaten schieden sich beim Stehenlassen in der Kälte in sehr gut ausgebildeten Kristallen 7.5 g Phthalid aus. Nach dem Trocknen wurde das Präparat noch 2-mal im Hochvak. destilliert (Luftbadtemp. 140—150° bei 1 mm), wobei nur die ersten ganz farblos übergelenden Anteile für die Aufnahmen verwendet wurden. Schmp. 75.5—76°. Aufnahmen: F₁ 688, t=47, Ugd.s., Sp.st., Kontinuums-Grenze 400; F₂ 433, t=8, Ugd.s., Sp.st.; Zahl der Streulinien n = 61. Dieses so erhaltene Ramanspektrum des Kristallpulvers ist unter I dem seinerzeit⁸⁾ an der Schmelze ($\vartheta \sim 950^\circ$) gewonnenen unter II gegenübergestellt.

I Kristalle: $\Delta v =$		verdeckt	
II Schmelze: $\Delta v = 159(4b)(\pm e, c)$; 192(7)($\pm e, \pm c$); 276(3)(e);			
I: 500(8)(k,i,e);	535(1)(e);	566(4)(k,e);	597(2)(e);
II: 492(5)(k,e,c);	526(1/2)(e)×;	568(4)(e,c);	
I: 631(1/2)(e);	768(8)(k,g,f,e);	804(1/2)(k,e);	852(4)(k,e);
II: —	766(10)(k,i,e,c);	—	849(5)(k,f,e,c);
I: 966(1/2)(k,e);	1005(5)(k,e);	1025(7)(k,e);	1058(1/2)(k,e);
II: —	1005(2)(k,e);	1017(5)(k,e);	1044(1/2)(e)×;
I: 1110(1/2)(k,e);	1160(3)(k,e);	1198(3)(k,e);	1224(10)(k,i,f,e);
II: 1103(1)(e);	1158(2)(k,e);	1185(1)(k,e);	1215(7)(k,e);
I: 1290(5)(k,e);	1322(0)(k);	1366(5)(k,i,e);	1442(5)(k,e);
II: 1282(3)(k,e);	—	1352(2b)(e);	1450(3b)(k,e);
I: 1491(0)(e);	1595(8)(k,e);	1607(1)(k);	1664(1)(k,e);
II: —	1590(5)(k,e);	1606(2)(e);	—
I: 1748(10)(k,i,f,e);	1764(7)(e);	2863(3)(k,i);	2943(12)(k,i);
II: —	1753(7b)(e);	—	2948(2b)(k,e);
I: 2976(8)(k);	3061(12)(k,i);	3088(8b)(k).	—
II: —	3048(2)(k,e);	—	—

2) Äthyliden-phthalid¹³⁾: Das nach dem Verfahren von J. Gottlieb¹⁴⁾ dargestellte Präparat wurde zuerst durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Dabei ging neben dem farblosen Äthylidenphthalid gleichzeitig eine intensiv gelbgefärbte Verunreinigung mit über; sie konnte aber beim Umkrystallisieren des Präparates aus niedrig siedendem Petroläther entfernt werden, da sie von den sich zuerst ölig auscheidenden Anteilen des Äthylidenphthalids fast vollkommen aufgenommen wurde. Aus der von den ersten abgeschiedenen Mengen des Äthylidenphthalids abgegossenen Petrolätherlösung konnte nun beim weiteren Abkühlen ein fast farbloses Präparat gewonnen werden. Zur Aufnahme wurde das so vorgereinigte Präparat noch 2-mal im Hochvak. sublimiert (Luftbadtemp. 130°/1 mm). (Lit.: Sdp. 152°¹⁵⁾) Schmp. 64—65° (Lit.: Schmp. 64°¹⁵⁾). Aufnahmen: F₁ 676 und 677, t = 36

¹¹⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. 17, 310; Ergw. Bd. 17, 161.

¹²⁾ B. 46, 1489 [1913].

¹³⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. 17, 339; Ergw. Bd. 17, 175.

¹⁴⁾ J. Gottlieb, B. 32, 958 [1899].

¹⁵⁾ K. v. Auwers und E. Auffenberg B. 51, 1109 [1918].

und 48, Ugd.ms., Sp.st., Grenze 300; F_2 422 und 423, $t = 17$ und 5, Ugd.st., Sp.m.; $n = 57$.

$\Delta\nu = 383$ (4) (e); 424 ($1/2$) (e); 470 ($1/2$) (e); 539 (2) (e); 623 (7) (k,f,e); 668 (3) (k,e); 720 (2) (e); 744 (4) (k,e); 834 (2) (k,e); 976 (8) (k,g,f,e); 1016 (5) (k,e); 1094 (1) (k,e); 1132 (3) (k,e); 1164 (4) (k,e); 1186 (5) (k,e); 1268 (9) (k,f,e); 1307 (7) (k,e); 1344 (1) (k,e); 1389 (4) (k,e); 1454 (6b) (k,e); 1598 (6) (k,f,e); 1625 (4b) (k,e); 1693 (12) (k,i,e); 1763 (9) (k,i,e); 2866 (1) (k,e); 2922 (7) (k,e); 2991 (1) (k); 3058 (5) (k); 3075 (5) (k).

3) 3-Phenyl-phthalid^{16,17}) wurde nach den Angaben von F. Ullmann¹⁸) durch Reduktion der 2-Benzoyl-benzoesäure mit Zink in essigsaurer Lösung hergestellt. Zur Reinigung wurde das Präparat zuerst aus absol. Alkohol umkrystallisiert, dann 2-mal im Hochvak. sublimiert (Luftbadtemp. 185—195°/1 $1/2$ mm) und schließlich noch 2-mal aus absol. Äthylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 117° (Lit.: Schmp. 115° bzw. 115,5°). Aufnahmen: F_1 689, $t = 56$, Ugd.mst., Sp.m., Grenze 300; F_2 435 und 436, $t = 28$ und 15, Ugd.st., Sp.m.; $n = 42$.

$\Delta\nu = 460$ ($1/2$) (e); 485 ($1/2$) (e); 543 ($1/2$) (e); 572 ($1/2$) (e); 628 ($1/2$) (k,e); 670 ($1/2$) (e); 712 (3) (k,e); 747 (2) (k,i,e); 792 (6) (k,e); 840 (2) (k,e); 902 (2) (k,e); 980 ($1/2$) (e); 1005 (10) (k,e); 1013 (2) (e); 1075 (2) (k,e); 1159 (5) (k,e); 1188 (3) (k,e); 1212 (10) (k,e); 1287 (6) (k,e); 1598 (8) (k,e); 1654 (4) (k,e); 1747 (6) (k,f,e); 1780 (1) (e); 2943 (3) (k); 3059 (7) (k).

4) 3.3-Diphenyl-phthalid¹⁹) (Phthalophenon): Die Darstellung erfolgt nach den Angaben eines Patentes von H. Becker²⁰) durch Kondensation der 2-Benzoyl-benzoesäure mit Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure. Zur Reinigung wurde das Präparat zuerst 2-mal aus absol. Äthylalkohol umkrystallisiert und dann das im Vak. vom Lösungsmittel befreite 3.3-Diphenyl-phthalid 2-mal im Hochvak. (Luftbadtemp. 210—220°/2mm) von den zurückgebliebenen braunen Rückständen abdestilliert. Das ölige, teilweise von Krystallen durchsetzte Destillat wurde 2-mal aus absol. Äthylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 116 $1/2$ —117° (Lit.: Schmp. 114° bzw. 115° bzw. 116°). Aufnahmen: F_1 690, $t = 60$, Ugd.m., Sp.ms., Grenze 420. F_2 437, $t = 15$, Ugd.m., Sp.ss.; $n = 32$. Ergebnis wenig befriedigend.

$\Delta\nu = 521$ ($1/2$) (e); 564 ($1/2$) (e); 581 ($1/2$) (e); 645 ($1/2$) (e); 681 ($1/2$) (e); 719 (2) (e); 813 (0) (e); 968 (1) (e); 1004 (6) (k,f,e); 1029 (3) (e); 1099 (0) (e); 1149 (4) (k,e); 1164 (2) (e); 1219 ($1/2$) (e); 1258 ($1/2$) (e); 1289 (1) (e); 1330 ($1/2$) (k,e); 1384 (0) (e); 1445 (0) (e); 1594 (6) (k,f,e); 1654 ($1/2$) (e); 1761 (6) (f,e); 3066 (5) (k,e).

5) Propiophenon-carbonsäure-(2)²¹): Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von J. Gottlieb¹⁴) durch Kochen des im Hochvak. destillierten Äthyliden-phthalids mit Lauge. Zur Reinigung wurde die Säure 2-mal aus Benzol umkrystallisiert und dann noch 2-mal im Hochvak. (Luftbadtemp. 170—175°/1mm) sublimiert. Schmp.: 84° Schmelzbeginn, 89° klare Schmelze. (Lit.: Schmp. 93°). Der nicht scharfe, zu niedrig liegende Schmelzpunkt ist dadurch zu erklären, daß bei den zur letzten Reinigung notwendigen Hochvak.-Sublimationen etwas 3-Äthyliden-phthalid gebildet wurde, das auch im Raman-Spektrum durch das Auftreten der mit \times bezeichneten Doppelbindungsfrequenzen nachgewiesen werden konnte (vergl. das unter I angeführte Spektrum). Nach diesen Aufnahmen wurde die Substanz

¹⁶) Für die Darstellung dieses und des nächsten Präparates danken wir Hrn. cand. chem. E. Schreiner.

¹⁷) Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. 17, 361; Ergw. Bd. 17, 193.

¹⁸) A. 291, 23 [1896].

¹⁹) Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. 17, 391; Ergw. Bd. 17, 217.

²⁰) H. Becker, I. G. Farbenindustrie A. G. Dtsch. Reichs-Pat. 692 956, C 1940 II, 1509.

²¹) Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. 10, 701; Ergw. Bd. 10, 333.

2-mal aus Benzol umkrystallisiert und zeigte (nach Sintern bei 91°) den Schmp. 93—94°. Die an diesem Präparat durchgeführten Aufnahmen, bei denen allerdings nur mit der Apparatur F_2 nach der gewöhnlichen (H_gk-) und einer etwas modifizierten (H_ge-)Erregung spektroskopiert werden konnte, ergaben das Spektrum II. Aufnahmen zu I: F_1 670, $t = 50$, Ugd.st. Sp.m., Grenze 620; F_2 412, $t = 2$, Ugd.sst., Sp.m., $n = 37$. Aufnahmen zu II: F_2 446, $t = 4$, Ugd.m., Sp.m.; modifiziert F_2 449, $t = 16$, Ugd.m., $n = 24$.

I: $\Delta\nu = 620$ (1) (k);	677 (1/2) (e);	718 (9) (k,e);	—
II: $\Delta\nu = 615$ (2) (k);	665 (2) (k);	724 (6) (k);	773 (1/2) (k);
I: 902 (5b) (k,e);	963 (2) (k,e);	1013 (11) (k,e);	1132 (6b) (k,f,e);
II: 911 (5) (k);	954 (2) (k);	1020 (8) (k);	1134 (3) (k);
I: 1161 (5) (e);	1236 (8) (k,f,e);	1292 (8) (k,e);	1334 (3) (k,e);
II: 1163 (1) (k);	1243 (6b) (k);	1295 (8) (k,e);	1340 (3) (k);
I: 1439(4)(e)+1457(4)(e);	1604 (14b) (k,g,f,e);	1687 (3) (e)×;	—
II: 1450 (2b) (k);	1603 (9) (k);	—	—
I: 1717 (16b) (i,f,e);	1762 (3) (e)×;	2932 (6) (k,e);	3066 (e) (k,e).
II: 1721 (10) (k,i);	—	2940 (5) (k);	3068 (5) (k).

6) Propiophenon-carbonsäure-(2)-methylester²²⁾: Darstellung nach den Angaben von K. v. Auwers und A. Heinze³⁾ durch Umsetzung des trocknen Silbersalzes der Säure mit Methyljodid in äther. Lösung. Zur Reinigung wurde das Präparat 2-mal im Hochvak. destilliert. Sdp._{0.5} 103—104° (Lit.: Sdp.₁₉ 157—158°), $n_D^{17} = 1.5200$ (Lit.: $n_D^{18.6} = 1.52227$ bzw. $n_D^{15.2} = 1.52396$). Aufnahmen an der Flüssigkeit: N 3483, m.F., $t = 4$; Ugd.st., Sp.m., $n = 18$, nur H_ge-Erregung.

$\Delta\nu = 201$ (2d), 378 (3), 475 (3b), 557 (3b), 646 (3b), 744 (4b), 824 (4), 890 (3), 958 (4), 1034 (7), 1068 (3), 1159 (4b), 1211 (4b), 1459 (3), 1519 (3b), 1593 (7), 1712 (7b).

7) 3-Methoxy-3-äthyl-phthalid²³⁾ (Propiophenon-carbonsäure-(2)-pseudo-methylester) wurde wie bei K. v. Auwers und A. Heinze³⁾ durch 1-stdg. Erhitzen von 10 g Propiophenon-carbonsäure-(2) mit 100 ccm absol. Methanol und 7 Tropfen konz. Schwefelsäure im Wasserbade dargestellt. Nach der üblichen Aufarbeitung erfolgte die Reinigung durch 2-malige Hochvak.-Destillation. Sdp.₂ 106°, Sdp.₁₈ 148° (Lit.: Sdp.₁₇ 159°), $n_D^{18} = 1.5180$ (Lit.: $n_D^{20.4} = 1.51896$).

Nach den ersten in flüssigem Zustande durchgeführten Aufnahmen wurde das Präparat, das in der Kälte teilweise zu krystallisieren begann, weiter aufgearbeitet. Die Krystalle wurden auf porösem Ton abgepreßt und so von den öligen Anteilen befreit. Das Präparat wurde dann noch 2-mal im Hochvak. (Luftbadtemp. 120°/1 1/2 mm) sublimiert. Schmp. 51—52° nach Erweichen bei 47°. Aufnahme an der Flüssigkeit: N 3480, m. F., $t = 3$; Ugd.mst., Sp.m., nur H_ge-Erregung.

$\Delta\nu = 93$ (8), 148 (4), 518 (5), 586 (3), 716 (5), 817 (1/2b), 891 (1/2b), 1008 (6), 1031 (2), 1102 (1/2), 1159 (1/2b), 1223 (1b), 1277 (1b), 1448 (2b), 1598 (6), 1723 (2b), 1765 (6b).

Die Aufnahmen am Krystallpulver geben auf F_1 691 (mit $t = 56$, Ugd.s., Sp.m., Grenze 450) das merklich geänderte Spektrum, in dem insbesondere 1723 fehlt:

$\Delta\nu = 503$ (3) (e); 533 (3) (e); 565 (3) (e); 609 (6) (e); 729 (7) (f,e); 785 (0) (e); 853 (0) (e); 906 (2) (e); 1019 (6) (f,e); 1056 (3) (e); 1106 (2) (e); 1159 (1/2) (e); 1264 (5) (e); 1294 (1/2) (e); 1338 (1/2) (e); 1422 + 1442 (1/2) (e); 1603 (5) (g,f,e); 1758 (8) (g,f,e).

²²⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Ergw. Bd. 10, 334.

²³⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Ergw. Bd. 13, 305.

8) 2-Benzoyl-benzoesäure^{24,25}) wurde zuerst durch Umkrystallisieren aus Toluol und dann durch 2-malige Hochvak.-Sublimation (Luftbadtemp. 250—260°/2 mm) gereinigt. Da die 2-Benzoyl-benzoesäure auch unter diesen möglichst schonenden Bedingungen nicht ganz unzersetzt überging, wurde das Sublimationsprodukt folgendermaßen weiterbehandelt: Die in ihm enthaltene 2-Benzoyl-benzoesäure wurde unter Kochen in 5-proz. Sodalösung aufgenommen und von unlöslichen Anteilen teils durch Filtrieren, teils durch 3-maliges Ausäthern befreit; aus der wäbr. Lösung des Natriumsalzes wurde nun der Äther durch Erhitzen im Wasserbade verjagt und nach dem Abkühlen die Säure gefällt. Vor der Aufnahme wurde das Präparat noch einmal aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 129—130° (Lit.: Schmp. 127°). Aufnahmen: F₁ 675, t = 57, Ugd.m., Sp.m., Grenze 450; F₂ 420, t = 10; F 421, t = 24, Ugd.s., Sp.s.; n = 43.

$\Delta\nu = 580(1/2)(e); 619(1b)(e); 637(1/2b)(e); 676(1/2)(e); 720(3)(k,e); 766(1/2)(e); 812(1)(k,e); 932(1/2)(k,e); 1006(5)(k,f,e); 1045(3)(k,e); 1096(0)(k,e); 1155(6)(k,e); 1290(4b)(k,e); 1365(1/2)(e); 1445(1/2)(k,e); 1489(1/2)(k,e); 1574(3)(k,e); 1596(7)(k,f,e); 1625(2b)(k,i,e); 1675(6)(k,i,e); 1703(1?)(k,e); 2578(1/2b)(k?); 3069(9)(k,i).$

9) 2-Benzoyl-benzoesäure-methylester^{26,27}). Die Veresterung erfolgte durch Umsetzung des Silbersalzes der 2-Benzoyl-benzoesäure mit Methyljodid in äther. Lösung. Das Rohprodukt wurde zuerst aus Methanol umkrystallisiert und vor der Aufnahme noch 2-mal im Hochvak. (Luftbadtemp. 190—210°/6 mm) sublimiert. Schmp. 54.5°—55° (Lit.: Schmp. 52°). Aufnahmen: F₁ 678, 679, 681, t = 48, 72, 72, Ugd.s., Sp.st., Grenze 380; F₂ 425, t = 7, Ugd.m., Sp.m., n = 60.

$\Delta\nu = 396(1/2)(e); 448(1/2)(e); 583(6)(k,e); 616(7)(k,e); 639(6)(e); 670(6)(k,e); 728(6)(k,e); 774(4)(k,e); 801(2)(k,e); 833(5)(k,e); 858(1/2)(e); 1002(13)(k,g,f,e); 1027(8)(k,f,e); 1044(8)(k,e); 1098(1)(k,e); 1153(12sb)(k,e); 1276(9)(k,f,e); 1299(1)(e); 1443(4b)(k,f,e); 1493(5)(k,e); 1579(6)(e); 1593(17)(k,f,e); 1674(16)(k,i,f,e); 1712(6)(k,e); 1727(6)(k,e); 2579(1/2)(k); 2834(0)(k); 2870(0)(k); 2942(6)(k); 3066(18b)(k,i,e); 3184(1)(k).$

10) 3-Methoxy-3-phenyl-phthalid²⁸) (2-Benzoyl-benzoesäure-pseudo-methylester): Darstellung nach den Angaben von G. Egerer und H. Meyer¹), wobei folgende Bedingungen eingehalten wurden: 10 g 2-Benzoyl-benzoesäure wurden in 25 ccm Thionylchlorid in der Kälte gelöst und bei einer 35° nicht überschreitenden Temperatur das überschüss. Thionylchlorid im Vak. entfernt. Das Säurechlorid wurde nun in 80 ccm Methanol eingetragen, das in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlt war. Nach 5 Min. Stehenlassen wurde die methylalkohol. Lösung in ein Gemisch von 300 ccm 5-proz. Natriumcarbonatlösung und 300 g Eis gegossen; der abgeschiedene Pseudoester wurde mit Chloroform ausgeschüttelt; beim Eindampfen konnte dann das 3-Methoxy-3-phenyl-phthalid gewonnen werden, das durch Umkrystallisieren aus Methanol weiter gereinigt wurde. Schmp. 71—72° nach Sintern bei 68—69°. (Lit.: Schmp. 80—81°). Der in der Literatur angegebene Schmp. 80—81°, der beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther, Petroläther und Chloroform erhalten wurde, konnte auch durch wiederholtes Umkrystalli-

²⁴) Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. 10, 747; Ergw. Bd. 10, 355.

²⁵) Für die Darstellung dieses Präparates danken wir Hr. cand. chem. E. Zürrer.

²⁶) Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. 10, 742; Ergw. Bd. 10, 355.

²⁷) Plaskuda, B. 7, 987 [1874]; A. Haller und A. Guyot, Compt. rend. Acad. Sciences 129, 1215 [1899]; Bull. Soc. chim. France [3] 25, 54 [1901]; H. Meyer, Monatsh. Chem. 25, 475, 491 [1904].

²⁸) Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. 18, 48; Ergw. Bd. 18, 316.

sieren aus Methanol nicht erreicht werden. Auch ein Versuch, das 3-Methoxy-3-phenylphthalid durch Hochvak.-Destillation zu reinigen, führte zu keiner Verbesserung des Schmelzpunktes. Aufnahmen: F_1 671, 672, $t = 40$ und 48 , Ugd.m., Sp.st., Grenze 500; F_2 418, $t = 3$, Ugd.sst.; Sp.s.; $n = 42$.

$\Delta v = 543$ (1) (e); 579 (5) (e); 620 (5) (k,e); 730 (7) (k,f,e); 777 (2b) (e); 813 (2) (e); 853 (2) (e); 922 (4b) (k,e); 956 (3b) (k,e); 1007 (9b) (k,e); 1033 (6b) (k,e); 1099 (6) (k,e); 1125 ($1/2$) (e); 1147 (4) (k,e); 1186 (2) (e); 1240 (9) (k,e); 1287 (4) (k,e); 1335 (2) (e); 1388 (2) (e); 1461 ($1/2$ b) (k,e); 1602 (10) (k,g,f,e); 1775 (12) (g,f,e); 2957 ($1/2$) (e); 3063 (6) (k,e).

11) 2-Benzoyl-benzoesäure-äthylester²⁹⁾: Darstellung nach den Angaben von Plaskuda²⁷⁾ durch Erhitzen mit absol. Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure. Es wurde zuerst durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol und dann durch 2-malige Hochvak.-Sublimation (Luftbadtemp. 180—190°/4 mm) gereinigt. Schmp. 55° (Lit.: Schmp. 58°³⁾). Aufnahmen am Krystallpulver: F_1 680, $t = 47$, Ugd.m., Sp.m., Grenze 450; F_2 426 und 427, $t = 7$ und 24 , Ugd.mst., Sp.m.; $n = 46$. Aufnahme an der Schmelze: N 3478a und 3479, m.F., $t = 6$ und 3 , Ugd.st., Sp.m.; nur Hge-Erregung, Intensitäten schlecht zu schätzen.

	I Krystall: $\Delta v =$		verdeckt	
	II Schmelze: $\Delta v = 181$ (4) (e); 235 (3) (e); 339 (2b) (e); 407 (1) (e);			
I:	523 (0) (e);	585 (0) (e);	621 (1) (k,e);	644 (1) (e);
II: 448 (1b) (e);	544 ($1/2$) (e);	581 (6) (e);	618 (6) (e);	639 (3) (e);
I: 676 (1) (k,e);	725 ($1/2$) (k,e);	768 ($1/2$) (e);	810 ($1/2$) (k,e);	—
II: 672 (5) (e);	728 (5) (e);	773 (5) (e);	801 (5) (e);	—
I: 860 ($1/2$) (k,e);	947 (1) (e?);	1004 (7) (k,f,e);	1028 (5) (k,e);	1045 (4) (k,e);
II: 856 (5) (e);	941 (5b) (e);	997 (7) (e);	1035 (6b) (e);	—
I: 1107 (1) (k,e);	1154 (7b) (k,e);	1277 (6) (k,f,e);	1376 ($1/2$) (e);	—
II: 1099 (2b) (e);	1152 (7b) (e);	1270 (2b) (e);	1356 ($1/2$) (e);	—
I: 1448 (2) (k,e);	1479 (2) (k?);	1572 (1) (e);	1595 (10) (k,g,f,e);	—
II: 1455 ($1/2$) (e);	—	—	1593 (8) (f,e);	—
I: 1669 (10) (k,i,e);	1708 (6) (k,e);	2950 ($1/2$) (k,e);	3060 (7) (k,e).	—
II: 1669 (6) (e);	1718 (3) (e);	2919 (4b) + 2975	3053 (6b) (e?).	—
		(3b) (e);		

12) 3-Äthoxy-3-phenyl-phthalid³⁰⁾ (2-Benzoyl-benzoesäure-pseudo-äthylester) wurde nach demselben Verfahren wie die Methoxy-Verbindung dargestellt (Egerer-Meyer)¹⁾. Der Pseudoester wurde durch Umkrystallisieren aus absol. Äthylalkohol weiter gereinigt. Schmp. 57—58° nach Sintern bei 55°. (Lit.: Schmp. 56°³⁾). Aufnahmen: F_1 674, $t = 24$, Ugd.m., Sp.s., Grenze 450; F_2 419, $t = 2 1/2$, Ugd.m., Sp.s.; $n = 35$.

$\Delta v = 562$ (0) (e); 609 (0) (e); 666 (0) (k,e); 725 (2) (k,e); 1005 (5) (k,e); 1030 ($1/2$) (k,e); 1077 ($1/2$) (e); 1098 ($1/2$) (k,e); 1151 ($1/2$) (e); 1173 ($1/2$) (k,e); 1238 (5) (k,e); 1278 (0) (k,e); 1320 (0) (k,e); 1452 (0) (k,e); 1600 (5) (k,g,f,e); 1767 (5) (f,e); 2882 (2) (k); 2923 (2) (k); 2987 (0) (k); 3047 (5) (k); 3065 (7) (k).

²⁹⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. 10, 749; Ergw. Bd. 10, 356.

³⁰⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Ergw. Bd. 18, 316.