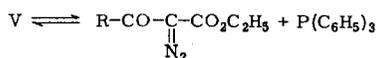


Wie wir fanden, erfolgt die Phosphazinbildung bei rein aliphatischen Resten R erst bei mehrstündigem Erwärmen der beiden Komponenten (ohne Lösungsmittel) auf 75–80° in einer Ausbeute von 75–90%.

Phosphazine zerfallen bei der Hydrolyse in Hydrazone und Triphenylphosphin-oxid⁴⁻⁶. Bei der Hydrolyse des Benzoylglyoxylsäure-methylester- α -triphenylphosphazins (Va, Methyl- statt Äthylester) fanden H. STAUDINGER und G. LÜSCHER⁴) jedoch die sogenannten Phosphazinhhydrate, die gegenüber dem Ausgangsprodukt um 1 Mol. Wasser reicher sind. Zu gleichen Ergebnissen führt die Hydrolyse der Phosphazine Va–c. Wir konnten zeigen, daß die Phosphazinhhydrate Komplexe aus Triphenylphosphin-oxid und den entsprechenden Hydrazonen sind (vgl. Anhang an diese Arbeit). Ihre Aufspaltung gelingt mit Zinkchlorid⁶). Dabei erhält man neben dem Komplex $ZnCl_2[(C_6H_5)_3PO]_2$ die α -Hydrazone der α,β -Diketocarbonsäureester IV in Ausbeuten von 70–90%.

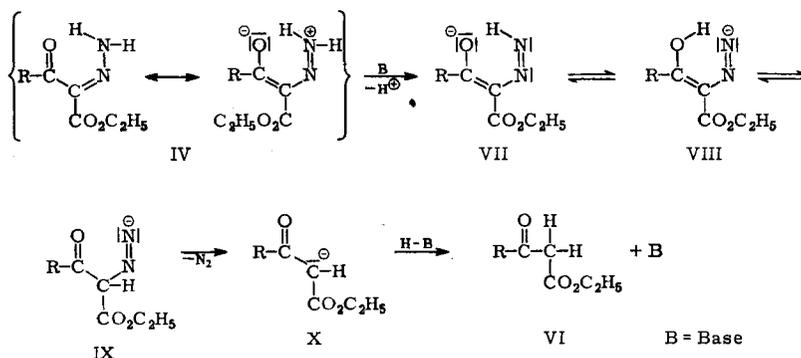
Bei Versuchen, die Hydrolyse der Phosphazine V in siedendem, wäßrigem Äthanol durchzuführen, trat in verschiedenen Fällen eine Spaltung in die Diazoverbindung und Triphenylphosphin ein. Das von uns bewiesene Bildungsgleichgewicht der Phosphazine¹)



ist durch den induktiven und mesomeren Effekt sowohl der R–CO- als auch der Estergruppe stark nach rechts verschoben. Die Schwerlöslichkeit des Triphenylphosphins in Äthanol bedingt in diesem Lösungsmittel leicht eine vollständige Spaltung in die Ausgangskomponenten⁷).

Die Hydrolyse der Phosphazine Vc–g zu den entsprechenden Hydrazonen gelingt dagegen glatt und mit sehr guten Ausbeuten in kaltem, wäßrigem Tetrahydrofuran, dem man wenig Eisessig zusetzt.

Hydrazone von α -Ketoaldehyden lassen sich besonders leicht, bei Einwirkung verdünnter Laugen, nach WOLFF-KISHNER zu Methylketonen reduzieren⁶).



⁵) H. STAUDINGER und J. MEYER, *Helv. chim. Acta* **2**, 619 [1919].

⁶) H. J. BESTMANN, H. BUCKSCHEWSKI und H. LEUBE, *Chem. Ber.* **92**, 1345 [1959].

⁷) Die Phosphazine V lassen sich aus dem gleichen Grund besonders gut mit Methyljodid spalten; vgl. dazu l. c. 1, 6).

Für die Reaktionserleichterung durch α -ständige Carbonylgruppen geben H. H. SZMANT und Mitarbb.⁸⁾ eine theoretische Deutung. Diese Überlegungen und unsere früheren Befunde führten zu der Annahme, daß bei α,β -Diketocarbonsäureestern IV die Wolff-Kishner-Reduktion schon bei Einwirkung sehr schwacher Basen erfolgen müsse.

Der erste Schritt der Wolff-Kishner-Reduktion besteht in der Abspaltung eines Protons vom endständigen Stickstoffatom der Hydrazongruppierung⁹⁾. In den Hydrazonen IV ist die Acidität dieser Gruppierung durch den mesomeren und induktiven Effekt der benachbarten Carbonylgruppe und der ebenfalls in α -Stellung stehenden Estergruppe stark erhöht. IV vermag daher besonders leicht ein Proton an eine schwache Base abzugeben. Das zurückbleibende Anion VII kann über eine Wasserstoffbrücke in die Enolform VIII übergehen, die ihrerseits mit der Ketoform IX im Gleichgewicht steht. In IX ist keinerlei Resonanzstabilisierung der negativ geladenen Diazogruppe möglich, somit spaltet das Molekül Stickstoff ab. (Vgl. hierzu die analoge Zwischenstufe bei der Reaktion der Diazoketone mit Protonen, bei der die Diazogruppe positiv geladen ist¹⁰⁾.) Das Carbanion X geht durch Aufnahme eines Protons in den β -Ketosäureester VI über.

Das Experiment bestätigt diese Überlegungen. Erwärmt man α -Hydrazone der α,β -Diketosäureester IV in *N*-Methyl-piperidin auf 50—70°, so setzt lebhaft Stickstoffentwicklung ein und man erhält bei der Aufarbeitung die entsprechenden β -Ketosäureester. Als Base haben sich auch Pyridin oder Chinolin in äthanolischer Lösung bewährt (Tab.).

β -Ketosäureäthylester VI aus α,β -Diketocarbonsäureäthylester- α -hydrazonen IV			$\text{R}-\text{CO}-\overset{\text{N}-\text{NH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$			
Nr. der Versuchsbeschreibung	Zur Darstellung des Diazoesters III eingesetztes Säurederivat	R	Reaktionsmedium	Reaktionstemperatur °C	Isolierter β -Ketosäureester VI	Ausb. an VI %
5	Benzoylchlorid	C ₆ H ₅	Pyridin	100	Benzoylessigsäure-äthylester	80 ^{*)}
9	Trifluoressigsäureanhydrid	CF ₃	Äthanol + Chinolin	80	Trifluoressigsäure-äthylester	78 ^{*)}
12	Acetylchlorid	CH ₃	Pyridin	100	Acetessigsäure-äthylester	84 ^{*)}
15	Butyrylchlorid	C ₃ H ₇	<i>N</i> -Methyl-piperidin	60	Butyrylessigsäure-äthylester	77 ^{**)}
18	Hexanoylchlorid	C ₅ H ₁₁	<i>N</i> -Methyl-piperidin	60	Hexanoylessigsäure-äthylester	64 ^{**)}
21	<i>O</i> -Acetyl-milchsäure-chlorid	CH ₃ CH(COCOCH ₃)	<i>N</i> -Methyl-piperidin	60	[<i>O</i> -Acetyl-lactoyl]-essigsäure-äthylester	75 ^{**)}

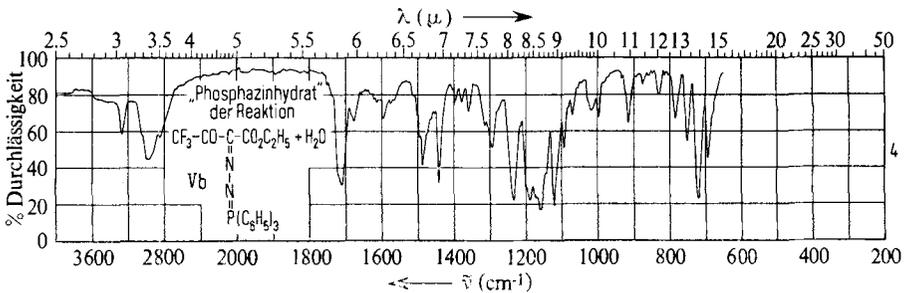
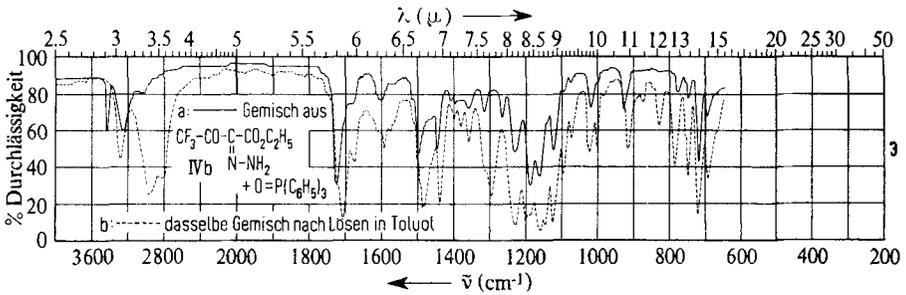
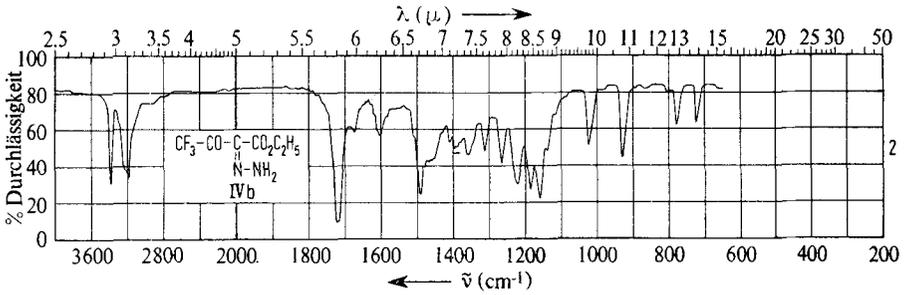
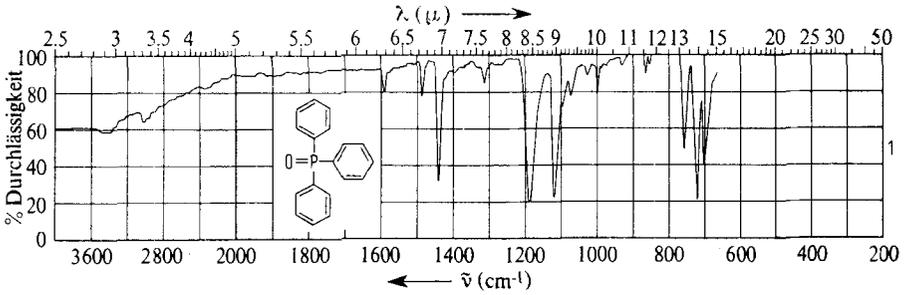
^{*)} Bezogen auf eingesetztes Hydrazon IV.

^{**)} Bezogen auf eingesetztes Phosphazin V.

8) H. H. SZMANT, H. F. HARNBERGER, TH. J. BUTLER und W. BARIE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2724 [1952].

9) Zusammenfassung über Wolff-Kishner-Reduktion: V. FRANZEN, Chemiker-Ztg. **80**, 667 [1956].

10) Vgl. dazu R. HUISGEN, Angew. Chem. **67**, 439 [1955]; B. EISTERT in Neuere präparative Methoden der Organischen Chemie, Band I, S. 395, Verlag Chemie, Berlin 1943.



Abbild. 1—4. IR-Spektren von 1. Triphenylphosphinoxid; 2. Trifluoracetyl-glyoxylsäure-äthylester- α -hydrazon (IVb), aus dem Phosphazinhydrat mit $ZnCl_2$ erhalten; 3a. — Im Mörser zerriebenes Gemisch aus äquivalenten Mengen Triphenylphosphinoxid und Hydrazon IVb (= Summe der Spektren 1 und 2); 3b. --- Dasselbe Gemisch nach Lösen in Toluol, Vertreiben des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes, (identisch mit 4.); 4. Phosphazinhydrat, entstanden durch Hydrolyse von Trifluoracetyl-glyoxylsäure-äthylester- α -triphenylphosphazin (Vb).

Anregung zur Strukturaufklärung der Phosphazinhydrate gaben Untersuchungen von F. RAMIREZ und S. DERSHOWITZ^{16,17}, nach denen Triphenylphosphinoxid mit Phenolen Komplexe bildet, die sie als H-Brückenkomplexe formulieren. So konnte unter anderem bewiesen werden, daß das von L. HORNER und K. KLÜPFEL¹⁸) aus dem Addukt von Tetrachlor-*o*-chinon und Triphenylphosphin durch Spuren von Wasser erhaltene Hydrat ein Komplex von 1 Mol. Triphenylphosphinoxid und 1 Mol. Tetrachlor-brenzcatechin ist¹⁷). Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Phosphazinhydraten vor.

Die IR-Spektren 1–4 beweisen, daß es sich bei den Hydrolyseprodukten von Phosphazinen der Struktur Va–c nicht um Hydrate der Formel XII, sondern um Komplexe der entsprechenden Hydrazone IV mit Triphenylphosphinoxid handelt. Schmp. und Misch-Schmp. der Komplexe können nicht als Kriterium angesehen werden, da in jedem Fall sehr unscharfes Schmelzen erfolgt¹⁹).

Über die genaue Struktur der Hydrazon-Triphenylphosphinoxid-Komplexe kann keine Aussage gemacht werden. Auffallend in den Spektren ist die Verschiebung der NH-Banden gegenüber den Hydrazonen, eine Tatsache, die für die von RAMIREZ und DERSHOWITZ angenommenen Wasserstoffbrückenkomplexe spricht.

Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Benzoyl-diazoessigsäure-äthylester (IIIa)*: 50.0 g *Diazoessigsäure-äthylester* werden mit 42.5 g *Benzoylchlorid* in der Kälte vereinigt und 4 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wird 24 Stdn. auf 50° erwärmt, der entstandene Chloressigsäure-äthylester i. Vak. (Sdp.₁₅ 50–53°) entfernt, nochmals 20 g *Diazoessigsäure-äthylester* zugegeben und 24 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach Abdampfen i. Vak. (Ölpumpe) hinterbleiben 50.0 g (75 %) gelbes Öl, das ohne Reinigung weiterverarbeitet wird.

2. *Benzoylglyoxylsäure-äthylester-triphenylphosphazin-(2) (Va)*: Man vereinigt je eine Lösung von 31.0 g rohem *Benzoyl-diazoessigsäure-äthylester* in 35 ccm absol. Isopropyläther und 40.7 g *Triphenylphosphin* in 150 ccm absol. Diisopropyläther. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Öl ab, das beim Reiben kristallin wird. Man läßt einige Stdn. stehen, saugt ab und wäscht mit Äther. Ausb. 60.0 g (88 %), Schmp. 125° (Zers.) nach Umkristallisieren aus Essigester und absol. Benzol.

C₂₉H₂₅N₂O₃P (480.5) Ber. C 72.48 H 5.24 N 5.83 Gef. C 72.67 H 5.64 N 5.77

3. *Addukt von Triphenylphosphinoxid und Benzoylglyoxylsäure-äthylester- α -hydrazon*: 24.0 g des oben dargestellten, umkristallisierten *Phosphazins Va* werden in 100 ccm 80-proz. Methanol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wird i. Vak. so lange Methanol abgezogen, bis sich zwei Schichten bilden, die getrennt werden. Der untere, ölige Anteil kristallisiert beim Reiben. Aus der oberen Schicht erhält man beim Eindampfen weitere

¹⁶) J. Amer. chem. Soc. **78**, 5614 [1956].

¹⁷) J. org. Chemistry **24**, 704 [1959].

¹⁸) Liebigs Ann. Chem. **591**, 69 [1955].

¹⁹) Vgl. hierzu auch die unscharfen Schmp. verschiedener α -Keto-hydrazone⁶).

Kristalle. Ausb. 25.1 g (100%). Das *Addukt* gibt, aus Toluol umkristallisiert, bei sehr langsamem Erkalten große Kristalle. Schmp. 94–96°.

$C_{29}H_{27}N_2O_4P$ (498.5) Ber. C 69.87 H 5.46 N 5.62 P 6.21
Gef. C 69.85 H 5.42 N 5.42 P 6.51

4. *Benzoylglyoxylsäure-äthylester- α -hydrazon (IVa)*: 15.6 g des oben erhaltenen *Adduktes* werden in 500 ccm absol. Äther unter Rückflußkochen gelöst und nach Abkühlen unter Rühren zu einer Lösung von 13 g wasserfreiem *Zinkchlorid* in 200 ccm absol. Äther gegeben. Nach 1 stdg. Rühren läßt man zügig 100 ccm *Wasser* zutropfen, rührt weitere 45 Min., trennt die beiden Schichten und verreibt die gebildeten Kristalle mit Äther in einem Mörser. Man gießt durch ein Faltenfilter und wäscht die vereinigten Ätherextrakte mit Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende, nach einiger Zeit kristallisierende Öl kann aus Toluol umgelöst werden. Schmp. 59–62°¹⁹⁾, Ausb. 6.2 g (86%).

$C_{11}H_{12}N_2O_3$ (220.2) Ber. C 59.99 H 5.49 N 12.77 Gef. C 60.64 H 5.51 N 12.29

5. *Benzoylessigsäure-äthylester (VIa)*: 4.3 g des *Hydrazons IVa* werden in 10 ccm *Pyridin* mit einigen Siedesteinchen 8 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend rektifiziert man das Reaktionsgemisch. *Benzoylessigsäure-äthylester*, Sdp.₁₃ 150–153°, *Cu-Salz*, Schmp. und Misch-Schmp. 180–182°, Ausb. 3.0 g. Aus dem Destillationsrückstand werden noch 0.8 g *Cu-Salz* gewonnen. Gesamtausb. 80%.

6. *Trifluoracetyl-glyoxylsäure-äthylester-triphenylphosphazin-(2) (Vb)*: 40.0 g *Trifluoracetyl-diazoessigsäure-äthylester*²⁰⁾, gelöst in 50 ccm absol. Diisopropyläther, werden bei 0° mit einer Lösung von 55.0 g *Tripheylphosphin* in 150 ccm absol. Diisopropyläther versetzt. Unter Erwärmung tritt Farbumschlag nach Rot und Kristallisation ein. Nach 12stdg. Stehenlassen im Eisschrank wird abgesaugt und aus Benzol/Äther umkristallisiert. Ausb. nach Aufarbeitung der Mutterlauge 81.1 g (90%). Bei allen Operationen ist Feuchtigkeit auszuschließen. Schmp. 141–143°.

$C_{24}H_{20}F_3N_2O_3P$ (472.4) Ber. C 61.02 H 4.27 F 12.08 N 5.93 P 6.56
Gef. C 61.17 H 4.40 F 12.20 N 6.33 P 6.50

7. *Addukt aus Trifluoracetyl-glyoxylsäure-äthylester- α -hydrazon (IVb) und Tripheylphosphinoxid*: 40.0 g des *Phosphazins Vb* werden in 100 ccm 80-proz. Methanol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Am anderen Morgen wird das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben, der aus Methanol umkristallisierte Rückstand schmilzt unscharf bei 68–92°. Ausb. 100%.

$C_{24}H_{22}F_3N_2O_4P$ (490.4) Ber. F 11.62 N 5.72 P 6.32 Gef. F 11.82 N 5.99 P 6.46

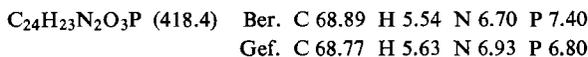
8. *Trifluoracetyl-glyoxylsäure-äthylester- α -hydrazon (IVb)*: Die Gesamtausb. des oben erhaltenen, nicht umkristallisierten *Adduktes* wird in 500 ccm Äther gelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet. Dazu läßt man unter gutem Rühren eine Lösung von 32 g wasserfreiem *Zinkchlorid* in 500 ccm Äther tropfen, wobei ein Niederschlag entsteht. Die Äthersuspension wird unter weiterem Rühren mit 100 ccm *Wasser* versetzt, der Niederschlag abgetrennt und mit Äther gewaschen. Nach Abtrennen und Ausäthern der wäßrigen Phase werden die Ätherlösungen vereinigt und nacheinander mit Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Verreiben des Äthers hinterbleiben farblose, aus Toluol unlösliche Kristalle. Schmp. 96–100°, Ausb. 17.3 g (97%).

$C_6H_7F_3N_2O_3$ (212.1) Ber. C 33.97 H 3.33 F 26.87 N 13.21
Gef. C 33.91 H 3.49 F 27.07 N 14.02

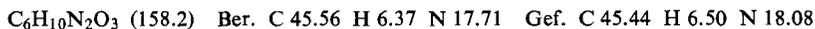
²⁰⁾ F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, *Angew. Chem.* **72**, 538 [1960].

9. *Trifluoracetessigsäure-äthylester (VIb)*: 4.0 g des *Hydrazons IVb* werden in 5 ccm absol. Äthanol mit 1 ccm *Chinolin* 17 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei die Zugabe mehrerer Siedesteinchen die Stickstoffabspaltung erleichtert. Anschließend wird das Äthanol abdestilliert und der Rückstand i. Vak. über eine kleine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Man erhält 2.2 g *VIb* vom Sdp.₅₀ 49° (Lit.²¹); Sdp.₇₆₀ 132°. Der Destillationsrückstand wird in Äther gelöst, 3 mal mit 2*n* H₂SO₄ und 1 mal mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen und Vertreiben des Äthers können weitere 0.5 g der Verbindung (am besten als Cu-Salz) isoliert werden. *Cu-Salz* Schmp. und Misch-Schmp. 184°.

10. *Acetylglyoxylsäure-äthylester-triphenylphosphazin-(2) (Vd)*: 60.0 g *Acetyl-diazoessigsäure-äthylester*²⁾ gibt man zu einer Lösung von 111.0 g *Triphenylphosphin* in 400 ccm absol. Äther. Nach 2 Stdn. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 70 ccm heißem Diisopropyläther versetzt. Beim Abkühlen, am zweckmäßigsten in einer offenen Schale im Vakuumexsikkator, kristallisiert *Vd* aus. Nach Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Äther können 132.4 g gelbe Kristalle isoliert werden. Aus der Mutterlauge erhält man weitere 21.0 g. Gesamtausb. 153.4 g (95%), Schmp. 93–94° (aus Methylenchlorid/Äther). Lit.⁴⁾: Schmp. 90°.



11. *Acetylglyoxylsäure-äthylester-a-hydrazon (IVd)*: 100 g des *Phosphazins Vd* werden mit 150 ccm 80-proz. Äthanol übergossen und 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen, wobei Auflösung erfolgt und oft später schon das Hydrazon zu kristallisieren beginnt. Anschließend wird 30 Min. unter Rückfluß gekocht und auf das halbe Volumen i. Vak. eingengt. Beim Abkühlen auf –20° kristallisiert das Hydrazon zum großen Teil aus. Man saugt ab (24.2 g) und engt die Mutterlauge ein. Der Rückstand wird über P₄O₁₀ getrocknet und mit 150 ccm absol. Äther versetzt, wobei Triphenylphosphinoxid teilweise ungelöst bleibt. Die Ätherlösung wird nach Absaugen der Kristalle mit 60 g frischgeschmolzenem, fein gepulvertem *Zinkchlorid* versetzt. Nach 15 Min. gibt man 100 ccm *Wasser* zu, zerdrückt die gebildeten Klumpen, trennt die Phasen und wäscht die wäßr. Suspension 2 mal mit je 50 ccm Äther. Die vereinigten Ätherauszüge müssen 2 mal mit *Wasser*, 1 mal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und wiederum mit *Wasser* gewaschen werden. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Vertreiben des Lösungsmittels kristallisieren weitere 11.3 g Hydrazon. Gesamtausb. 35.5 g (94%). *IVd* kristallisiert aus Toluol in farblosen Blättchen und schmilzt unscharf von 85–93°.



12. *Acetessigsäure-äthylester (VIId)*: 7.0 g *IVd* werden in 10 ccm *Pyridin* gelöst und mit einigen Siedesteinchen unter Feuchtigkeitsausschluß auf 90° erwärmt (N₂-Entwicklung!). Innerhalb einer Stde. heizt man auf 105° und hält diese Temperatur 18 Stdn. lang. Nach Abkühlung wird über eine kleine Kolonne zunächst *Pyridin* (Sdp.₁₂ 26–34°), dann *Acetessigester* (Sdp.₁₂ 77–83°) abdestilliert. Ausb. 4.2 g. Aus dem Destillationsrückstand erhält man nach Aufnehmen mit Äther, Schütteln mit 15-proz. *Cu-Acetatlösung*, Trocknen über Magnesiumsulfat und Eindampfen 0.8 g *Cu-Salz* (Schmp. und Misch-Schmp. 195–196°). Gesamtausb. 84%, Semicarbazon Schmp. und Misch-Schmp. 129°.

13. *Butyryl-diazoessigsäure-äthylester (IIIe)*: Eine Mischung von 12.0 g *Butyrylchlorid* und 30 g *Diazoessigsäure-äthylester* läßt man mit einigen Siedesteinchen 10 Tage bei Raumtemperatur stehen (Kolben mit einem CaCl₂-Rohr verschlossen). Anschließend wird der ge-

²¹⁾ A. L. HENNE, M. S. NEWMAN, L. L. QUILL und R. A. STANFORTH, J. Amer. chem. Soc. 69, 1819 [1947].

bildete Chloressigsäure-äthylester i. Vak. bei 75° Badtemperatur abdestilliert und der Rückstand i. Ölpumpenvak. fraktioniert. Sdp._{0,4} 71°, hellgelbe Flüssigkeit, Ausb. 17.0 g (80%).

$C_8H_{12}N_2O_3$ (184.2) Ber. C 52.16 H 6.56 N 15.21 Gef. C 52.76 H 6.44 N 15.30

14. *Butyrylgyloxylsäure-äthylester-triphenylphosphazin-(2)* (Ve): 13.0 g IIIe werden zusammen mit 19.0 g *Triphenylphosphin* in 75 ccm absol. Äther gelöst. Man verreibt das Lösungsmittel, erwärmt den Rückstand in einem Thermostatenbad 24 Stdn. auf 65°, versetzt mit 50 ccm warmem absol. Isopropyläther, stellt einige Stdn. in den Eisschrank und filtriert die ausgeschiedenen Kristalle ab. (Eventuell gebildetes Öl wird beim Reiben kristallin.) Die Mutterlauge wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand erneut 24 Stdn. auf 65° erwärmt, mit 25 ccm absol. Diisopropyläther versetzt und die gebildeten Kristalle abgesaugt. Wiederholung dieser Operationen liefert eine dritte Fraktion. Gesamtausb. 27.3 g (86%) gelbe Kristalle, aus Isopropylalkohol umkristallisierbar, Schmp. 95°.

$C_{26}H_{28}N_2O_3P$ (447.5) Ber. C 69.78 H 6.31 N 6.26 Gef. C 69.63 H 6.33 N 6.59

Für weitere Umsetzungen kann das Rohprodukt verwendet werden.

15. *Butyrylessigsäure-äthylester* (VIe): 15.0 g rohes Ve werden in 60 ccm aldehyd- und ketonfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Dazu gibt man 3 Tropfen Eisessig, 10 ccm Wasser und innerhalb einer Stde. erneut 2mal je 10 ccm Wasser. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur destilliert man das Tetrahydrofuran i. Vak. ab, äthert den Rückstand aus und trocknet die Ätherlösung über Magnesiumsulfat. (Beim Ausäthern und Trocknen fällt oft schon ein Teil des Triphenylphosphinoxids aus.) Die Ätherlösung kühlt man auf -20°, entfernt eventuell ausgefallenes Triphenylphosphinoxid, destilliert das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand über P_4O_{10} . Nach Zugabe von 25 ccm *N-Methyl-piperidin* sowie einiger Siedesteinchen erwärmt man im Thermostatenbad so lange auf 60°, bis die Stickstoffentwicklung aufhört (ca. 18 Stdn.; Feuchtigkeitsausschluß!). Beim Abkühlen ausfallendes Triphenylphosphinoxid wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen; anschließend wird die Base und der Petroläther i. Wasserstrahlvak. entfernt, wobei zur Wiedergewinnung des *N-Methyl-piperidins* die Vorlage gut gekühlt werden muß. Der Rückstand wird i. Ölpumpenvak. destilliert. Sdp.₃ 69–73°, Ausb. 4.1 g (77%), Cu-Salz Schmp. und Misch-Schmp. 125°.

16. *Hexanoyl-diazoessigsäure-äthylester* (III_f): Analog Versuch 13. aus 33.0 g *Diazoessigsäure-äthylester* und 15.0 g *Caproylchlorid* (14 Tage stehenlassen). Sdp._{0,2} 83°, hellgelbe Flüssigkeit, Ausb. 18.9 g (80%).

$C_{10}H_{16}N_2O_3$ (212.3) Ber. C 56.58 H 7.60 N 13.20 Gef. C 57.21 H 7.26 N 12.90

17. *Hexanoylgyloxylsäure-äthylester-triphenylphosphazin-(2)* (Vf): Analog Versuch 14. aus 17.0 g III_f und 21.5 g *Triphenylphosphin* bei 75°. Ausb. 27.8 g (70%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 74–76°. Unter teilweiser Zers. (Spaltung in Triphenylphosphin und Diazoverbindung) aus Isopropylalkohol bei tiefer Temperatur umkristallisierbar. Für weitere Umsetzungen wird das Rohprodukt verwendet.

$C_{28}H_{31}N_2O_3P$ (474.5) Ber. C 70.88 H 6.59 N 5.91 Gef. C 70.58 H 6.67 N 6.00

18. *Hexanoylessigsäure-äthylester* (VI_f): Analog Versuch 15. aus 13.0 g Vf. Sdp._{0,2} 70 bis 73°, Ausb. 3.3 g (64%), Cu-Salz Schmp. und Misch-Schmp. 107°.

19. *DL-2-Diazo-3-oxo-4-acetoxy-valeriansäure-äthylester* (III_g): Zu 50 g *Diazoessigsäure-äthylester* gibt man unter Rühren und leichtem Kühlen 42.0 g *DL-Acetylmilchsäure-chlorid* (Sdp.₁₀ 63–65°), rührt 18 Stdn., erwärmt darauf 2 Tage auf 40° und destilliert anschließend den gebildeten Chloressigsäure-äthylester an der Ölpumpe ab. Der Rückstand kristallisiert

nach längerer Zeit im Exsikkator und kann aus wenig n-Hexan oder Diisopropyläther umkristallisiert werden. Ausb. 31.2 g (50%), Schmp. 51°.

$C_9H_{12}N_2O_5$ (228.2) Ber. C 47.37 H 5.30 N 12.28 Gef. C 47.43 H 5.23 N 12.09

20. *DL-2,3-Dioxo-4-acetoxy-valeriansäure-äthylester-triphenylphosphazin-(2)* (Vg): 22.0 g IIIg werden zu 29.0 g *Triphenylphosphin* in 150 ccm absol. Diisopropyläther gegeben und die Lösung 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das sich abscheidende Öl wird beim Reiben mit Äther kristallin (bei einigen Ansätzen konnte keine Kristallisation erreicht werden. In diesen Fällen wurde das rohe Phosphazin weiter verarbeitet). Durch Tiefkühlen der Mutterlauge wird weiteres Phosphazin gewonnen. Gesamtausb. 40.5 g (85%) Vg, Schmp. 88–89° (nach Lösen in Benzol und Ausfällen mit Äther oder Umkristallisieren aus absol. Isopropylalkohol).

$C_{27}H_{27}N_2O_5P$ (490.5) Ber. C 66.11 H 5.54 N 5.71 P 6.31

Gef. C 66.86 H 5.92 N 6.07 P 6.31

21. *DL-3-Oxo-4-acetoxy-valeriansäure-äthylester* (VIg): Analog Versuch 15. aus 10.0 g Vg. Beim Abdestillieren des Tetrahydrofurans soll die Badtemperatur 60° nicht übersteigen. Sdp._{0.001} 75–80°, blaßgelbes Öl, Ausb. 3.1 g (75%).

$C_9H_{14}O_5$ (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Acetyl 21.32 Gef. C 53.32 H 7.06 Acetyl 20.93

22. *γ-Methyl-tetronsäure*: 1.0 g des oben dargestellten *Esters* VIg wird in einer Lösung von 0.4 g NaOH in 25 ccm Wasser durch gelegentliches Umschütteln gelöst. Man läßt 18 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, schüttelt dann bis zur deutlich sauren Reaktion (ca. pH = 3) mit Dowex 50 (H⁺-Form), dampft die Lösung i. Vak. ein und sublimiert den Rückstand i. Vak. (Badtemperatur 120–130°!). Oft ist 2–3 malige Sublimation nötig, um ein reines Produkt zu bekommen. Ausb. 0.2 g (35%), Schmp. und Misch-Schmp. 121°.

23. *DL-2-Diazo-3-oxo-4-acetoxy-4-phenyl-buttersäure-äthylester* (IIIc): 20.5 g *DL-Acetyl-mandelsäure-chlorid*²²⁾ werden unter schwacher Kühlung mit 23.0 g *Diazoessigsäure-äthylester* vereinigt, 24 Stdn. bei Raumtemperatur und darauf 24 Stdn. bei 60° stengelassen. Anschließend wird der gebildete Chloressigsäure-äthylester an der Ölpumpe abdestilliert und der kristalline Rückstand bei tiefer Temperatur aus Methanol oder Hexan umkristallisiert. Ausb. 21.9 g (78%), Schmp. 75°.

$C_{14}H_{14}N_2O_5$ (290.3) Ber. C 57.93 H 4.86 N 9.15 Gef. C 57.70 H 5.03 N 9.92

24. *DL-2,3-Dioxo-4-acetoxy-4-phenyl-buttersäure-äthylester-triphenylphosphazin-(2)* (Vc): 20.0 g *Triphenylphosphin* und 20.0 g *Diazoester* IIIc werden in 80 ccm absol. Äther gelöst und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 18 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das ausgefallene *Phosphazin* abgesaugt. Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindampfen eine 2. Fraktion. Gesamtausb. 37.2 g (97%), Schmp. 107° (aus absol. Essigester).

$C_{32}H_{29}N_2O_5P$ (552.5) Ber. C 69.56 H 5.29 N 5.07 P 5.61

Gef. C 69.58 H 5.30 N 5.27 P 5.70

25. *DL-2,3-Dioxo-4-acetoxy-4-phenyl-buttersäure-äthylester-α-hydrazon* (IVc): 13.0 g Vc löst man in 80 ccm aldehyd- und ketonfreiem Tetrahydrofuran, gibt 3 Tropfen Eisessig sowie 20 ccm Wasser zu und läßt 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Beim Abziehen des Tetrahydrofurans i. Vak. fällt das Addukt aus Hydrazon und Triphenylphosphinoxid aus, das in einer größeren Menge Äther gelöst wird. Die Ätherlösung wird kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Rühren mit einer Lösung von *Zinkchlorid* (wasserfrei) in Äther versetzt, bis keine Fällung mehr eintritt. Man setzt ca. 100 ccm Wasser zu, verreibt den Niederschlag gut, trennt die Ätherphase ab und wäscht sie nacheinander mit Wasser, Natrium-

²²⁾ Org. Syntheses Coll. Vol. I., S. 12, Verlag John Wiley & Sons, New York 1948.

hydrogencarbonatlösung und nochmals mit Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird der Äther abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert beim Reiben und kann aus Toluol umgelöst werden. Ausb. 5.4 g (78%), Schmp. 115–118°.

$C_{14}H_{16}N_2O_5$ (292.3) Ber. C 57.53 H 5.52 N 9.58 Gef. C 57.49 H 5.44 N 9.72

26. *3(5)-Phenyl-4-oxo-pyrazolincarbonsäure-(5(3))-äthylester (XI)*: 4.5 g *IVc* werden mit 25 ccm *N-Methyl-piperidin* übergossen und solange im Thermostatenbad auf 65° erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört (es werden ungefähr 30% der ber. Menge Stickstoff abgegeben). Anschließend zieht man das Amin i. Vak. ab und destilliert den Rückstand aus einem rotierenden Kugelrohr. Bei 60–120° Badtemperatur geht ein farbloses bis blaßgelbes Öl ungeklärter Konstitution über. Der Rückstand liefert mit Methanol 1.2 g einer gelben, aus Toluol umkristallisierbaren Verbindung. Blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 176°, die mit Eisen(III)-chlorid eine tiefblaue bis blaugüne Farbe ergeben. Aus ihrer heißen, wäßr. Lösung läßt sich mit Silbernitrat ein Silbersalz fällen.

$C_{12}H_{12}N_2O_3$ (232.1) Ber. C 62.08 H 5.21 N 12.07 Gef. C 62.05 H 5.17 N 11.99
