

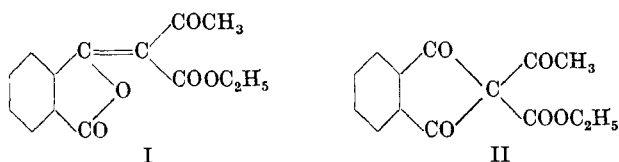
176. Beitrag zur Kenntnis der Tautomerie und der Ringöffnung des Phtalyl-acetessigesters.

(7. Mitteilung über Ketone, Ketonsäuren und Enol-lactone¹⁾)

von Paul Ruggli † und Christian Zickendraht.

(24. IX. 45.)

Der Phtalyl-acetessigester wurde erstmals von *E. Fischer* und *H. Koch*²⁾ dargestellt. Die Konstitution des Körpers ist von diesen Autoren nicht aufgeklärt worden. *C. Bülow*³⁾ hat dem Körper in Analogie zum Phtalyl-malonester⁴⁾ eine Konstitution im Sinne der Formel (I) gegeben⁵⁾.



*J. Scheiber*⁶⁾ hat in verschiedenen Arbeiten diese „unsymmetrische“ Struktur angegriffen und eine Konstitution im Sinne der Formel (II) vorgeschlagen. *K. von Auwers* und *E. Auffenberg*⁷⁾ haben versucht, auf spektrometrischem Wege die Struktur des Esters aufzuklären, gelangten aber zu keinem eindeutigen Resultat, so dass die Frage der Konstitution noch offen stand.

Im Anschluss an die Arbeiten von *J. Wislicenus* ist es *P. Ruggli* und *A. Maeder* gelungen, die Entscheidung über die beiden Formen im Falle des Succinyl-malonesters zugunsten der Enol-lactonform zu treffen⁸⁾.

Wir untersuchten nun den Phtalyl-acetessigester (I) und konnten feststellen, dass beide Formen bei der Darstellung entstehen. Lässt man 1 Mol Phtalylchlorid⁹⁾ auf 2 Mol Natriumacetessigester in absolutem Äther einwirken, so entsteht ein Reaktionsprodukt, welches nach Zerlegen mit Wasser zum Teil in krystallisierter Form im Äther zurückbleibt, zum Teil aber im Wasser gelöst wird. Das ätherunlösliche Produkt ist der Phtalyl-acetessigester (I).

Die wässrige Lösung enthält einen Körper, der schon von *E. Fischer* und *H. Koch* beobachtet, aber nicht weiter untersucht

¹⁾ 6. Mitteilung Helv. **28**, 747 (1945).

²⁾ B. **16**, 651 (1883). ³⁾ A. **236**, 184 (1886).

⁴⁾ *J. Wislicenus*, A. **242**, 23 (1887).

⁵⁾ Der Verfasser spricht von einer „unsymmetrischen“ Form.

⁶⁾ A. **389**, 127 (1912); B. **53**, 898 (1920).

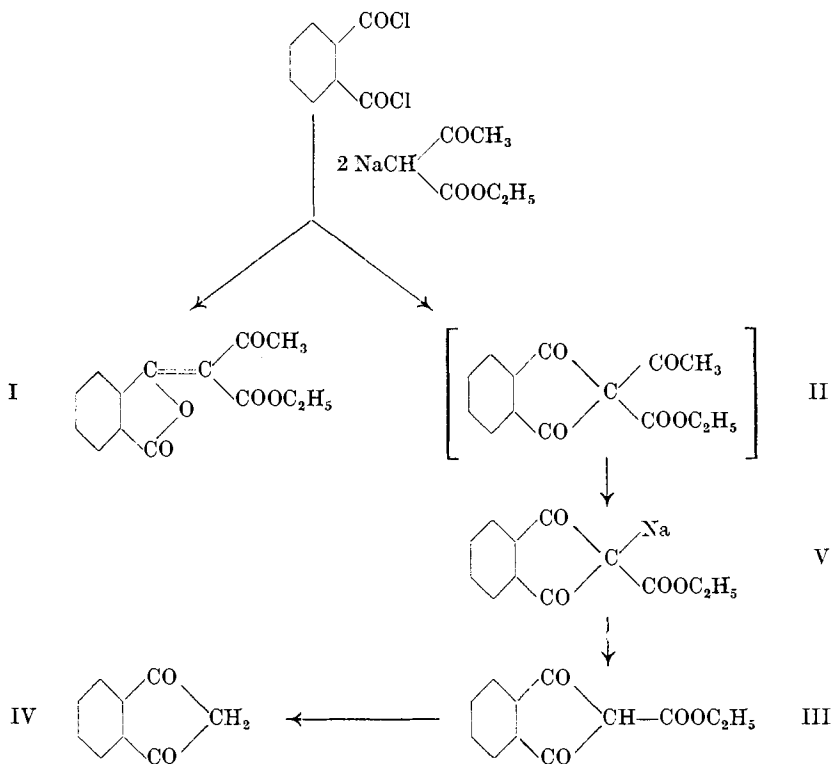
⁷⁾ B. **51**, 1106 (1918). ⁸⁾ Diss. *A. Maeder*, 1943.

⁹⁾ Darstellung nach Org. Synth. Bd. **XI**, 88.

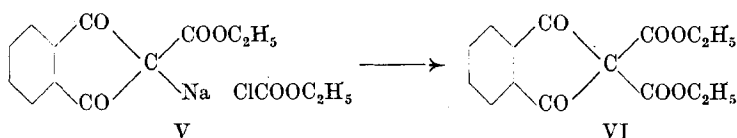
wurde. Wir konnten die Konstitution dieses Nebenproduktes ermitteln.

Säuert man die wässrige Lösung unter Kühlung an, so fällt Diketohydrinden-carbonsäure-äthylester (III) in feinen, gelben Nadelchen aus. Wir konnten den labilen Ester in Form seines Kupfersalzes analysieren und stellten ihn auch nach der von *J. Wislicenus*¹⁾ angegebenen Methode dar. Der Ester (III) wird sehr leicht zu Diketohydrinden (IV) verseift. Letzterer Körper wurde durch Ausäthern der wässrigen Lösung ebenfalls isoliert.

Das Auftreten der genannten Produkte lässt auf die Existenz des „symmetrischen“ Esters (II) schliessen. Ein Körper dieser Konstitution wäre allerdings nach den bisherigen Erfahrungen nicht beständig. Wir können daher annehmen, dass der Ester (II) nur intermediär entstanden ist und im schwach alkalischen Medium der Reaktion verseift wurde. Als wasserlösliches Natriumsalz (V) gelangte der Körper bei der Zerlegung in den wässrigen Teil, aus dem durch Säurezusatz der freie Ester (III) ausgefällt werden konnte. Folgendes Schema soll den Gang der Reaktion veranschaulichen:



¹⁾ B. 20, 593 (1887); A. 246, 347 (1888).



Wir versuchten nun, einen Körper von „symmetrischer“ Struktur auf anderem Wege darzustellen. Wir gingen dabei vom Natriumsalz des Diketohydrinden-carbonsäure-äthylesters (V) aus, welches sehr stabil ist und sich aus heissem Wasser umkrystallisieren lässt. Setzt man dieses Ester-Salz mit Chlorkohlensäure-ester um, so wäre ein „symmetrischer“ Phtalyl-malonester der Formel (VI) zu erwarten.

Wir arbeiteten in absolut ätherischer Lösung mit äquivalenten Mengen Ester-Salz (V) und Chlorkohlensäure-ester (*Kahibaum* reinst). Trotz tagelangem Kochen konnte keine Abspaltung von NaCl erreicht werden. Erst ein Zusatz von wenigen Tropfen Pyridin liess die gewünschte Umsetzung eintreten. Die Abspaltung von NaCl verlief quantitativ. Es war aber nur in einem Falle möglich, den Ester (III) zu isolieren. Wir erhielten immer Diketohydrinden (IV) und gefärbte Produkte, welche durch Selbstkondensation dieses Körpers im alkalischen Medium entstanden waren.

Die Versuche zeigten immerhin, dass die „symmetrische“ Form intermediär entstanden sein muss, dass sie aber äusserst labil ist und nur an Hand ihrer Zerfallsprodukte nachgewiesen werden kann.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalyl-acetessigester (I).

Schon *C. Bülow*¹⁾ hat die Produkte, die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalyl-acetessigester (I) entstehen, untersucht. Er beschreibt als Hauptprodukt der Reaktion ein Phenylhydrazon (VII) vom Smp. 236–238° und ein Nebenprodukt vom Smp. 179°, welches er auf Grund der Analyse für Phtalyl-phenylhydrazin (VIII) ansah.

Die Struktur des Phenylhydrazons (VII) wurde von *C. Bülow* und *E. Siebert*²⁾ genau untersucht. Die Autoren konnten unter anderm keinen Ringschluss zu einem Pyrazolderivat erzielen. Der Körper ist nach ihren Angaben leicht löslich in Alkali und kann durch Säuren unverändert wieder abgeschieden werden³⁾. *J. Scheiber*⁴⁾ hat das Kondensationsprodukt als Pyrazolderivat (IX) aufgefasst, hat aber den Körper nicht analysiert. Die Löslichkeit in Alkali wäre mit der *Scheiber*'schen Struktur leicht erklärbar.

¹⁾ A. 236, 184 (1886).

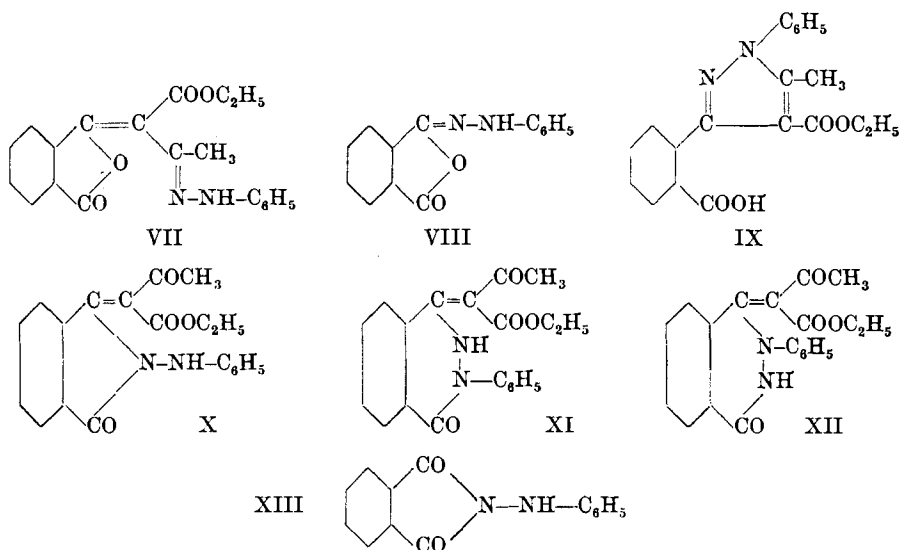
²⁾ B. 38, 1910 (1905).

³⁾ Die Löslichkeit in Alkali wird mit der „Anhydridstruktur“ erklärt.

⁴⁾ A. 389, 127 (1912).

Wir liessen Phenylhydrazin und Ester (I) in essigsaurer Lösung aufeinander einwirken und erhielten als erste Krystallisation feine, orange Nadelchen vom Smp. 235–240°. Eine weitere Krystallisation ergab ein orange-gelbes Substanzgemisch, aus welchem durch Extraktion mit Benzol ein farbloser, schön krystallisierter Körper vom Smp. 238–241° neben Phthalyl-phenylhydrazin (VIII) erhalten werden konnte. Die Analysen des orangefarbenen und des farblosen Körpers stimmten weitgehend überein. Auch der Mischschmelzpunkt der umkrystallisierten Körper gab keine Schmelzpunktserniedrigung, so dass hier zwei Formen desselben Produktes vorliegen mussten¹⁾.

Die Analysen der Körper stimmen ganz mit den von *C. Bülow* angegebenen Werten überein. Wir glauben aber viel eher an eine Ringöffnung durch Phenylhydrazin. Es können so drei strukturisomere Körper (X), (XI) oder (XII) entstehen.



Wir versuchten die alkoholische Lösung des Kondensationsproduktes (Smp. 239–241°) zu hydrieren²⁾, konnten aber weder bei Zimmertemperatur, noch bei 60° eine Wasserstoffaufnahme erzielen. Demnach wäre die von *Bülow* gegebene Konstitution eines Phenylhydrazons (VII) auszuschliessen, dessen lactoides System sicher hydrierbar wäre. Die *Scheiber*'sche Konstitution (IX) kann nicht in Betracht gezogen werden, da sich von diesem Körper kein Nitrosamin darstellen liesse, wie wir es ohne Schwierigkeit mit dem Körper Smp. 239–241° erhielten.

¹⁾ Der orange Körper entfärbt sich beim Schmelzen bei 170°, kann aber aus Eisessig unverändert umkrystallisiert werden.

²⁾ Die Hydrierung wurde mit *Raney*-Nickel vorgenommen.

Die Löslichkeit in Alkali, welche nach unsern Beobachtungen nur in der Wärme erfolgt, wäre am besten mit der Formel (XII) zu erklären. Es könnte auf Grund einer tautomeren Verschiebung leicht eine alkalilösliche Substanz entstehen. Wir behalten uns vor, das Kondensationsprodukt Smp. 239–240° noch weiter zu untersuchen.

Das als Nebenprodukt entstandene Phtalyl-phenylhydrazin (VIII) versuchten wir ebenfalls zu hydrieren, konnten aber auch hier weder bei Zimmertemperatur noch bei 60° eine Wasserstoffaufnahme beobachten. Wir glauben daher eher, das Anilino-phtalimid (XIII) vor uns zu haben, welches *J. Scheiber*¹⁾ bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalyl-malonester erhielt²⁾.

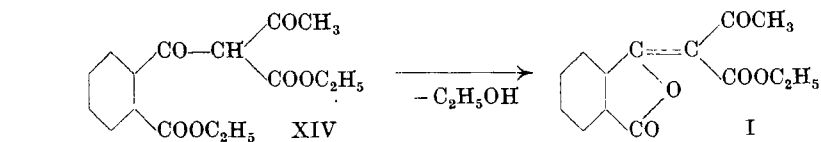
Ringöffnungen des Phtalyl-acetessigesters.

1. Ringöffnung mit Natriumäthylat. *J. Scheiber*³⁾ hat durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Phtalyl-acetessigester (I) ein Öl erhalten, welches er nicht reinigen konnte. Die Struktur eines Derivates mit Phenylhydrazin konnte der Verfasser ebenfalls nicht aufklären. *J. Wislicenus* hat die Einwirkung des Natriumäthylats am Phtalylmalonester untersucht und eine Anlagerung an der C=C-Bindung des lactoiden Systems angenommen⁴⁾.

Wir konnten feststellen, dass schon bei längerem Kochen mit Alkohol eine Ringöffnung eintritt. Es entsteht in fast theoretischer Ausbeute der Benzoyl-acetessigester-o-carbonsäure-äthylester (XIV) als hellgelbes Öl⁵⁾.

Wir konnten den Ester durch Destillation im Hochvakuum reinigen. Er gibt als enolisierbare Substanz eine rote Eisen(III)-chlorid-Reaktion und bildet ein sehr schön krystallisierendes, himmelblaues Kupfersalz. Der Ester (XIV) ist sehr labil, er spaltet schon nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur Alkohol ab und geht in den Phtalyl-acetessigester (I) über.

Mit Phenylhydrazin entsteht ein schön krystallisiertes, farbloses Produkt vom Smp. 81–82°, das 1-Phenyl-5-methyl-4-carbäthoxy-3-o-carbäthoxy-phenyl-pyrazol (XV)⁶⁾.



¹⁾ A. 389, 152 (1912).

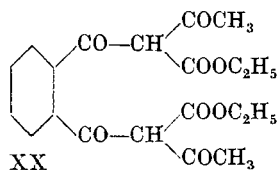
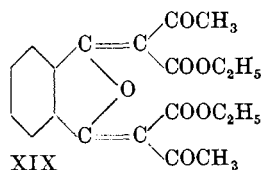
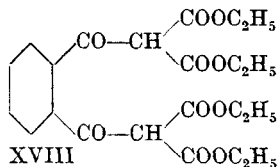
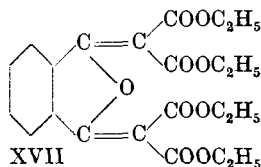
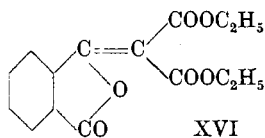
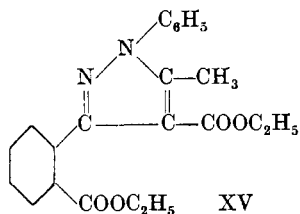
²⁾ In der ausführlichen Arbeit von *B. Hötte*, J. pr. [2] 35, 269 (1887) wird die Struktur dieses Körpers eingehend untersucht und im Sinne eines Phtalimid-Derivates aufgefasst.

³⁾ A. 389, 148 (1912).

⁴⁾ A. 242, 46 (1887).

⁵⁾ Die Analogie zur Halbesterbildung des Phtalsäure-anhydrids beim Kochen mit Alkohol ist bemerkenswert.

⁶⁾ *J. Scheiber* glaubte ein Phenylhydrazon des Benzoyl-essigester-o-carbonsäure-äthylesters vor sich zu haben.



2 Ringöffnung mit Natriumacetessigester. *J. Wislicenus*¹⁾ hat bei der Einwirkung von 2 Mol Natriummalonester auf 1 Mol Phtalylchlorid drei verschiedene Körper erhalten. Es sind dies der Phtalyl-malonester (XVI), der Phtaloxyl-dimalonester (XVII)²⁾ und der Phtalyl-dimalonester (XVIII). *J. Scheiber*³⁾ hat durch Veränderung der Mol-Verhältnisse von Phtalylchlorid zu Natriumacetessigester die analogen Körper der Phtalyl-acetessigester-Reihe erhalten. Beschrieben wurde von *Scheiber* der Phtaloxyl-diacetessigester (XIX)⁴⁾. Der Phtalyl-diacetessigester (XX) soll dargestellt worden sein. Der Verfasser gibt aber weder Schmelzpunkt noch Analysen des Körpers an⁵⁾.

Wir können annehmen, dass bei der Einwirkung von 3 oder 4 Mol Natriumacetessigester auf 1 Mol Phtalylchlorid zunächst Phtalyl-acetessigester (I) entsteht, der analog der Ringöffnung mit Natriumäthylat mit weiteren 2 Mol Natriumacetessigester Phtalyl-diacetessigester (XX) bildet. Dieser Reaktionsverlauf ist von *P. Ruggli* und *A. Maeder* in der Reihe des Succinyl-malonesters⁶⁾ bestätigt worden.

¹⁾ A. 242, 46 (1887).

²⁾ Di-enol-anhydrid des Phtalyl-dimalonesters.

³⁾ A. 389, 164 (1912).

⁴⁾ Di-enol-anhydrid des Phtalyl-diacetessigesters.

⁵⁾ *H. Volkmann*, Diss. Leipzig 1888, hat das Natriumsalz des Di-esters beschrieben, konnte aber den freien Ester nicht darstellen.

⁶⁾ *P. Ruggli* und *A. Maeder*, Helv. 27, 436 (1944).

Unsere Versuche¹⁾ ergaben nur in einem Falle ein krystallisiertes Produkt vom Smp. 96–102°, dessen Analyse auf das Di-enolanhydrid des Phtalyl-diacetessigesters (XIX) schliessen liess. Wir erhielten in den übrigen Versuchen immer dunkle Öle, welche rote Eisen(III)-chlorid-Reaktionen zeigten. Die Destillation im Hochvakuum ergab nur Spaltprodukte wie Acetessigester und Phtalyl-acetessigester. Derivate des Öles mit Phenylhydrazin und Semicarbazid konnten nicht erhalten werden.

Die leichte Abspaltung von Alkohol im Falle des Benzoyl-acetessigester-o-carbonsäure-äthylesters (XIV) scheint eine Eigenschaft aller „offenen“ Keto-Ester der Phtalsäurereihe zu sein. Die Existenzfähigkeit des Phtalyl-diacetessigesters (XX) ist nach unsern Beobachtungen stark anzuzweifeln. Es scheint, dass dieser Körper äusserst leicht Acetessigester abspaltet und in Phtalyl-acetessigester übergeht.

Unsere zahlreichen Ringöffnungsversuche haben diese Annahme bestätigt. Die Untersuchungen zeigten immer wieder, wie gross die Anhydrisierungstendenz der Phtalsäure ist. Dieses Kriterium hat die Ringöffnungsversuche stark beeinflusst. Wir behalten uns daher vor, Dicarbonsäuren zu untersuchen, welche diese unerwünschten Eigenschaften nicht besitzen.

Experimenteller Teil.

Phtalyl-acetessigester (I)²⁾.

4,5 g Natrium (unter Xylol gepulvert) werden in einem 500 cm³ Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler in 200 cm³ absolutem Äther aufgeschlämmt. Der Kolben wird mit Leitungswasser gekühlt und unter starkem Rühren 25 g (2 Mol) Acetessigester zugetropf. Man lässt zur Bildung des Natrium-acetessigesters die Reaktion über Nacht in Gang.

Zu dem weissen Natrium-acetessigesterbrei tropft man unter Kühlen des Kolbens mit Eis 20 g (1 Mol) Phtalylchlorid in 50 cm³ absolutem Äther. Es tritt sofort Rotfärbung auf, die nach 1 Stunde in Braun, nach 2 Stunden in Gelb übergeht. Unter ständigem Rühren lässt man über Nacht stehen, wobei durch Schmelzen des Eises Zimmertemperatur erreicht wird.

Die hellgelbe Reaktionsmasse wird nun in 200 cm³ Wasser ausgegossen und das Gemisch 1 Stunde bei 0° stehen gelassen. Nach dieser Zeit saugt man auf der Nutsche vom rohen Phtalyl-acetessigester (I) ab und trennt die Schichten des Filtrats.

Das abgesaugte Rohprodukt wird so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses sich nicht mehr gelb anfärbt. Dann wird die Waschflüssigkeit mit dem wässrigen Anteil des Filtrats vereinigt. Die Reinigung des Rohproduktes (Ausbeute 15 g) erfolgt durch Umkrystallisieren aus 30 cm³ Eisessig. Man erhält 10–11 g farblose Prismen vom Smp. 124–125°. Der Ester ist leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerlöslich in Äther³⁾.

4,951 mg Subst. gaben 11,667 mg CO₂ und 2,115 mg H₂O

C₁₄H₁₂O₅ Ber. C 64,61 H 4,65%

Gef. „ 64,31 „ 4,78%

¹⁾ Einwirkung von 2 Mol Natrium-acetessigester auf 1 Mol Phtalyl-acetessigester, wie auch 4 Mol Natrium-acetessigester auf 1 Mol Phtalylchlorid.

²⁾ Die Angaben der Literatur über die Darstellung des Esters sind sehr unvollständig, so dass wir hier eine genaue Darstellungsmethode geben.

³⁾ Umkrystallisieren aus Alkohol ist nicht ratsam, da in diesem Falle Ringöffnung zu Benzoyl-acetessigester-o-carbonsäure-äthylester (XIV) eintritt.

Die vom wässrigen Anteil des Filtrats abgetrennte Ätherschicht ergibt nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers 13 g eines Öles, welches beim Stehen 2—3 g Phtalyl-acetessigester (I) in sehr schönen Krystallen abscheidet. Der Körper schmilzt bei 80—120° und enthält Diketohydrinden (IV), welches durch mehrmaliges Umlösen aus Eisessig entfernt werden kann. Aus dem öligen Anteil (Hauptmenge) lassen sich im Vakuum 6—10 g Acetessigester abdestillieren. Das verbleibende Restöl krystallisiert beim Anreiben mit wenig Äther zum Teil. Die festen Produkte (2—3 g) bestehen wieder aus Phtalyl-acetessigester (I) und Diketohydrinden, doch wiegt letzteres vor. Der nicht-krystallisierende Teil enthält unverändertes Phtalylchlorid.

Die vereinigten wässrigen Anteile werden durch Eintragen von Eisstückchen gekühlt und unter Rühren mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert. Es fallen hellgelbe, feine Nadelchen des Diketohydrinden-carbonsäure-äthylesters (III) aus, welche auf der Nutsche abgesaugt und im Exsikkator getrocknet werden (1—2 g). Der Körper ist nicht lange haltbar, sondern zerfällt an der Luft rasch. In alkoholischer Lösung gibt die Substanz eine rote Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Zur Identifizierung stellten wir das schön krystallisierte, hellgrüne Kupfer(II)-salz dar¹⁾. Es schmilzt unter Zersetzung bei 122°.

10,845 mg Subst. gaben 1,708 mg CuO

$C_{24}H_{18}O_8Cu$ Ber. Cu 12,76 Gef. Cu 12,58%

Äthert man die vom Diketohydrinden-carbonsäure-äthylester (III) abfiltrierte Lösung aus, so erhält man nach der üblichen Aufarbeitung 0,5—0,7 g Diketohydrinden (IV), Smp. 120—125° unter Zersetzung. Wir reinigten den Körper durch Sublimation (Smp. 125—130°)²⁾.

4,187 mg Subst. gaben 11,354 mg CO₂ und 1,556 mg H₂O

$C_9H_6O_2$ Ber. C 73,96 H 4,14%

Gef. „ 74,00 „ 4,15%

Die Gesamtausbeute an reinem Phtalyl-acetessigester (I) betrug nach Aufarbeitung aller Fraktionen 15 g (60% der Theorie)³⁾.

Kondensationsprodukt des Esters (I) mit Phenylhydrazin.

Körper (XII), Smp. 239—241°.

5 g Phtalyl-acetessigester (I) werden in 30 cm³ 70-proz. Essigsäure in der Wärme gelöst und 2 g Phenylhydrazin in 5 cm³ 50-proz. Essigsäure zugegeben. Es tritt sofort eine orange Färbung auf und nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur beginnen orange Nadelchen auszufallen. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Äther und erhält nach Umkrystallisieren der 0,3 g des Rohproduktes aus 80-proz. Essigsäure feine, hellorange Nadelchen vom Smp. 235—238°.

Aus dem Filtrat fällt bei weiterem Stehen ein gelb-oranges Substanzgemisch in einer Ausbeute von 3 g aus. Nach Absaugen und Trocknen im Exsikkator kann durch wiederholtes Aufkochen mit wenig Benzol⁴⁾ eine schwerlösliche, farblose und eine lösliche, hellgelbe Substanz erhalten werden. Der farblose Körper schmilzt nach mehrmaligem Umlösen in Eisessig von 239—241°. Das hellgelbe Produkt krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, hellgelben Blättchen vom Smp. 179—181° aus⁵⁾.

Körper vom Smp. 239—241° (XII). Das Produkt löst sich beim Kochen in Alkali⁶⁾ und fällt beim Versetzen der erkalteten Lösung mit Säure unverändert wieder

¹⁾ Das Kupfer(II)-salz lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren.

²⁾ Die Schmelze ist grün-violett gefärbt.

³⁾ Die Darstellung des Esters aus 1 Mol Phtalsäure-anhydrid und 1 Mol Natrium-acetessigester wurde auch ausgeführt. Sie liefert aber schlechte Ausbeuten, da die Reinigung des Esters sehr erschwert wird (Anwesenheit von Phtalsäure-anhydrid und Diketohydrinden).

⁴⁾ Bei grösseren Ansätzen extrahierten wir im *Soxhlet*.

⁵⁾ Die Ausbeuten an beiden Körpern sind je nach Versuch stark verschieden.

⁶⁾ Wir erwärmten mit konz. NH₃ und 30-proz. NaOH.

aus. Beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 80° trat keine Veränderung des Körpers ein.

Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerlöslich in Äther und Benzol.

4,091 mg Subst. gaben 10,273 mg CO_2 und 1,895 mg H_2O

4,125 mg Subst. gaben 0,290 cm^3 N_2 (22° , 791 mm)

$C_{20}H_{18}O_4N_2$ Ber. C 68,56 H 5,18 N 7,99%

Gef. „ 68,53 „ 5,18 „ 7,93%

Nitrosamin des Körpers vom Smp. $239-241^\circ$. 0,2 g Körper Smp. $239-241^\circ$ werden in 3 cm^3 Alkohol gelöst und mit 0,5 cm^3 konz. HCl versetzt. Man gibt nun so lange 2-n. $NaNO_2$ -Lösung hinzu, bis überschüssige HNO_2 nachgewiesen werden kann¹⁾. Nach kurzem Stehen fällt das Nitrosamin in feinen, farblosen Krystallen aus, welche nach Absaugen durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Smp. 140° (unter Zersetzung).

2,878 mg Subst. gaben 0,283 cm^3 N_2 ($21,5^\circ$, 741 mm)

$C_{20}H_{17}O_5N_3$ Ber. N 11,08 Gef. N 11,11%

Körper vom Smp. $179-181^\circ$ (XIII). Zur Identifizierung der erhaltenen Substanz stellten wir Phtalyl-phenylhydrazin nach B. Hötte²⁾ aus Phtalsäure-anhydrid und Phenylhydrazin dar. Wir erhielten ein sehr schön krystallisiertes Produkt, welches im Mikroskop betrachtet, dieselben Krystallformen wie der Körper vom Smp. $179-181^\circ$ zeigte. Ein Mischschmelzpunkt ergab keine Erniedrigung.

3,087 mg Subst. gaben 0,327 cm^3 N_2 (21° , 741 mm)

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 11,76 Gef. N 11,99%

Benzoyl-acetessigester-o-carbonsäure-äthylester (XIV).

10 g Phtalyl-acetessigester (I) werden mit 80 cm^3 absolutem Alkohol versetzt und 24 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschliessend wird der Alkohol im Vakuum auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Ester (XIV) bleibt als gelbes Öl in fast quantitativer Ausbeute zurück³⁾.

Die Reinigung erfolgt durch Destillation im Hochvakuum. Der Ester geht bei einem Druck von 0,1 mm und einer Badtemperatur von 200° zwischen 175 und 176° über. Aus 30 g Rohprodukt wurden 20 g reines, hellgelbes Öl erhalten.

3,385 mg Subst. gaben 7,782 mg CO_2 und 1,778 mg H_2O

$C_{16}H_{18}O_8$ Ber. C 62,74 H 5,92%

Ber. „ 62,70 „ 5,88%

Der Ester (XIV) gibt in alkoholischer Lösung mit Eisen(III)-chlorid eine rote Färbung. Mit Kupfer(II)-acetat-Lösung bildet sich eine hellblaue Kupferverbindung, welche aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert werden kann. Smp. $110-112^\circ$.

7,306 mg Subst. gaben 0,910 mg CuO

$C_{32}H_{34}O_{12}Cu$ Ber. Cu 9,43 Gef. Cu 9,93%

Phenylhydrazinderivat (XV). 0,5 g reiner Ester (XIV) werden in 3 cm^3 Alkohol gelöst und allmählich mit 0,2 g Phenylhydrazin in 3 cm^3 50-proz. Essigsäure versetzt. Es tritt sofort starke Gelbfärbung auf. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur spritzt man vorsichtig mit Wasser aus, wobei ein helloranges Öl ausfällt, das beim Reiben rasch krystallisiert. Ausbeute 0,6 g. Nach wiederholtem Umlösen aus 50-proz. Alkohol erhält man farblose Krystalle des 1-Phenyl-5-methyl-4-carbäthoxy-3-o-carbäthoxy-phenyl-pyrazols (XV) vom Smp. $81-82^\circ$.

¹⁾ Prüfung mit Kaliumjodidstärke-Papier.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Wir stellen den Ester (XIV) auch mit Natriumäthylat dar. Man erhält dann nach Abdestillieren des Alkohols ein weisses Natriumsalz, welches in Wasser gelöst wird. Durch Ansäuern fällt der Ester (XIV) aus. Die Ausbeute ist nicht so gross wie mit unserer neuen Methode.

4,341 mg Subst. gaben 11,069 mg CO₂ und 2,260 mg H₂O
4,809 mg Subst. gaben 0,313 cm³ N₂ (22°, 744 mm)
C₂₂H₂₂O₄N₂ Ber. C 69,82 H 5,86 N 7,40%
Gef. „ 69,58 „ 5,82 „ 7,37%

Ringöffnung mit Natriumacetessigester.

In einem 250 cm³ Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler wird aus 0,6 g gepulvertem Natrium und 3,55 g Acetessigester in 30 cm³ absolutem Äther Natriumacetessigester dargestellt. Nach 4 Stunden ist der Umsatz vollständig. Man gibt nun 5 g Phtalyl-acetessigester (I) in fein gepulverter Form hinzu und spült mit 30 cm³ absolutem Äther nach. Es tritt sofort Gelbfärbung ein. Ist die Reaktionsmasse gut durchgemischt, so wird der Rührer abgestellt und die Mischung über Nacht stehen gelassen.

Das nunmehr orange Reaktionsprodukt wird auf 150 g Eis ausgegossen, wobei es mit blutroter Farbe in Lösung geht. Die Schichten werden getrennt. Aus der ätherischen Lösung erhält man nach der üblichen Aufarbeitung 1 g Acetessigester¹⁾.

Die wässrige Lösung wird durch Einwerfen von Eisstückchen gekühlt und unter Rühren mit 20-proz. H₂SO₄ angesäuert. Die Farbe schlägt dabei über Orange, Gelb, nach Weiss um. Gleichzeitig fällt ein dunkles Öl aus. Die angesäuerte Lösung wird mit 3mal 50 cm³ Äther ausgezogen, die vereinigten Ätherauszüge werden mit Wasser gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält auf diese Weise 4,5 g oranges Öl, welches mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine rote Farbreaktion gibt.

Wir erhielten trotz wiederholter Versuche weder ein Kupfer(II)-salz, noch Derivate mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid.

Das Öl wurde der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Bei einem Druck von 0,02 mm destillierte bei einer Badtemperatur von 100° Acetessigester über. Bei 160° Badtemperatur sublimierte eine Substanz, während sich das Destillationsgut zersetzte. Das Sublimationsprodukt ergab nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Smp. 90—125°. Es scheint hier ein Gemisch von Phtalyl-diacetessigester-di-enol-anhydrid (XIX) und Phtalyl-acetessigester (I) vorzuliegen. Die schwache Rotfärbung mit Eisen(III)-chlorid-Lösung rührt wahrscheinlich von abgespaltenem Acetessigester her. Beim Stehen an der Luft verwitterten die farblosen, filzigen Nadelchen und färbten sich braun. Die geringe Menge des Produktes erlaubten keine Reinigung, so dass wir es nicht analysieren konnten.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ In einem Falle erhielten wir ein krystallisiertes Produkt, welches nach wiederholtem Umlösen in Alkohol einen Smp. 96—102° aufwies. Die Analyse liess auf das Di-enol-anhydrid des Phtalyl-diacetessigesters (XIX) schliessen.

3,855 mg Subst. gaben 9,126 mg CO₂ und 1,913 mg H₂O
C₂₀H₂₀O₇ Ber. C 64,51 H 5,41%
Gef. „ 64,60 „ 5,55%

Das grosse Schmelzpunktsintervall lässt ein Gemisch von Stereoisomeren vermuten.