

Über die Kondensation von Äthoxymethylen- β -ketonsäureestern mit Resacetophenon und ihre Beziehung zur Xanthophansäure

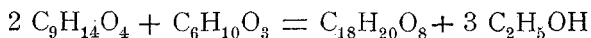
Von

Richard Weiß und Karl Woidich

(Aus dem ersten chemischen Laboratorium der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1926)

Die von Claisen¹ zum erstenmal durch Kondensation von 2 Mol Äthoxymethylenacetessigester und 1 Mol Natracetessigester nach der Gleichung

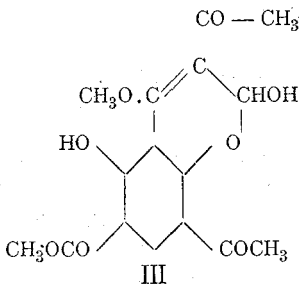
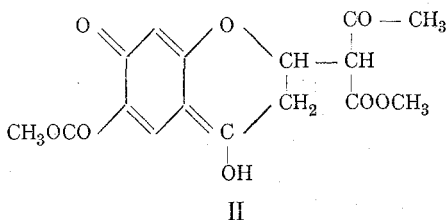
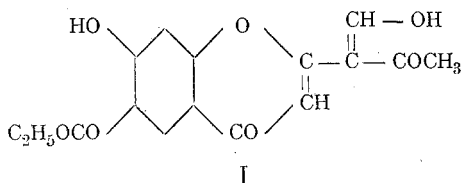


erhaltene Äthylxanthophansäure wurde vielfach von Liebermann und seinen Mitarbeitern² untersucht. Durch diese Arbeiten wurde festgestellt, daß die Äthylxanthophansäure zwei Äthoxylgruppen enthält. Überdies wurde durch Behandlung mit starkem Kali ein Abbau des Moleküls zur Resacetophenon-*o*-karbonsäure erzielt. Liebermann konnte auch feststellen, daß die stark gefärbte Äthylxanthophansäure durch Magnesiummethylat in einen gelblich gefärbten Körper umgewandelt wird, wobei gleichzeitig eine Äthylgruppe gegen eine Methylgruppe ausgetauscht wird. Durch Verwendung von Methoxymethylenacetessigsäuremethylester und Natracetessigsäuremethylester konnte er das entsprechende Methylderivat, die Methylxanthophansäure, darstellen, die gleichfalls durch Magnesiummethylat isomerisiert wird. Sowohl die Äthyl- als auch die Methylxanthophansäure führte er durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in einen dunkelgefärbten Körper der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$ über. Die Schwefelsäure hat also Alkoholabspaltung und Verseifung einer Estergruppe bewirkt. Liebermann versuchte auch, die Xanthophansäure durch Kondensation von Resacetophenon-*o*-karbonsäureester und Äthoxymethylenacetessigester mittels Natriumalkoholat darzustellen. Er erhielt dabei einen schwach gelb gefärbten Körper, der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$ und dem Schmelzpunkt 165° (I), der sich als ein Äthylester erwies und auch zur freien Säure verseift werden konnte. Für die Methylxanthophansäure und für das aus ihr mittels Magnesiummethylat erhaltene Umwandlungsprodukt empfiehlt Liebermann die folgenden Formeln II und III.

¹ Claisen, Ann. 297, 47.

² Ber. 39, 2071; 40, 3570; 41, 1607; 42, 1392.

In den erwähnten Arbeiten werden noch eine Reihe von Derivaten der Xanthophansäure beschrieben, die aber in die Konstitution dieser Körper keinen Einblick gewähren. Die Liebermann'sche Auffassung des Überganges der Methylxanthophansäure II in ihr Umwandlungsprodukt III setzt eine tiefgehende Strukturänderung voraus, deren Verursachung durch Magnesiummethylateinwirkung sehr unwahrscheinlich ist.



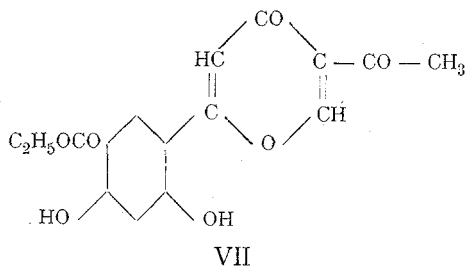
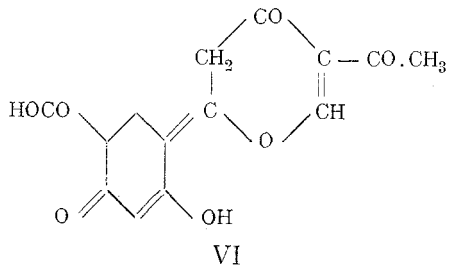
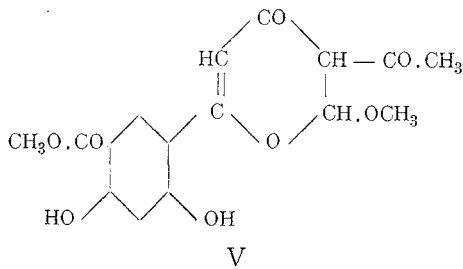
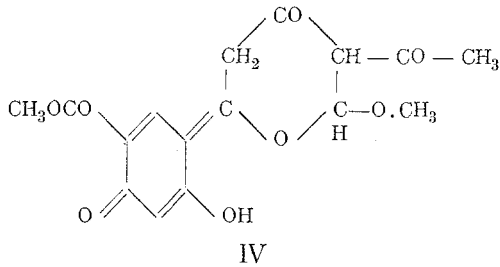
Das vorliegende Tatsachenmaterial läßt die Reaktion des Magnesiummethylats jedoch viel einfacher bloß als eine tautomere Umlagerung erscheinen, wenn man der Methylxanthophansäure und ihrem Umwandlungsprodukt die Formeln IV und V erteilt.

Der freien Säure vom Schmelzpunkt 185° und dem synthetischen Körper vom Schmelzpunkt 165° wären dann die Formeln VI, beziehungsweise VII zuzuordnen.

Auch alle übrigen von Liebermann gelieferten Reaktionen werden durch diese Formeln zwanglos und einheitlich erklärt. In dieser Auffassung wurden wir durch eine Veröffentlichung von Benary und Psille,¹ der durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxymethylenaceton Pyridinketone erhielt, bestärkt. Zur Stützung

¹ Benary u. Psille, Ber. 57, 828.

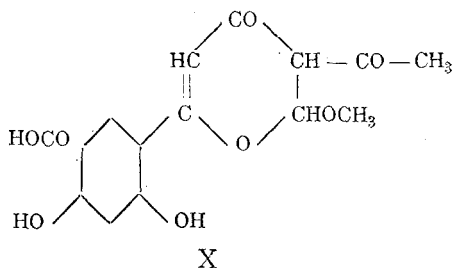
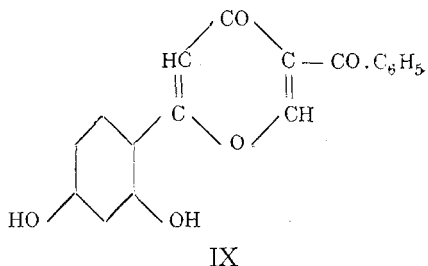
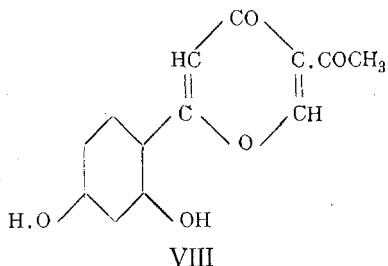
unserer Ansichten wollten wir einen dem synthetischen Körper vom Schmelzpunkt 165° analogen jedoch einfacheren gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde 1 Mol Resacetophenon auf 1 Mol



Äthoxymethylenacetessigester einwirken gelassen, wobei tatsächlich ein gelbgefärbter Körper der erwarteten Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_5$ vom Schmelzpunkt 170° gebildet wurde. Eine negative Äthoxylbestimmung zeigte, daß der Körper keine Äthoxylgruppen enthält.

Wir legen ihm auf Grund unserer oben dargelegten Entwicklung die Struktur eines 2-Resorzyl-5-Acetyl- γ -Pyrons bei (Formel VIII).

Aus Resacetophenon und Äthoxymethylenbenzoylessigester konnten wir das entsprechende 2-Resorzyl-5-benzoyl- γ -pyron vom Schmelzpunkt 180° darstellen (Formel IX). Der hiezu erforderliche bisher noch nicht hergestellte Äthoxymethylenbenzoylessigester wurde durch Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Benzoylessigester darzustellen versucht. Das erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich jedoch als ein nicht trennbares Gemenge von Äthoxymethylenbenzoylessigester und Benzoylessigester. Zur weiteren Verarbeitung wurde dieses Gemenge benutzt.



Nach obigen Darlegungen sollte das Magnesiummethylat-umlagerungsprodukt der Xanthophensäure bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure unter Verseifung und Abspaltung von Alkohol eine freie Säure liefern, die mit der von Liebermann dargestellten Säure identisch sein müßte. Ein Versuch zeigte, daß durch die Behandlung mit konz. Schwefelsäure nur die Estergruppe verseift wird, eine Alkoholabspaltung jedoch nicht eintritt. Die Anwendung höherer Temperaturen zerstörte die Substanz vollends. Der dabei entstehende Körper (Formel X) enthält wie durch eine Methoxylbestimmung nachgewiesen wurde, eine Methoxylgruppe. Durch diesen Versuch ist auch festgestellt, daß die eine von beiden in der Äthylxanthophensäure vorhandenen Äthylgruppen, die bei der Behandlung mit Magnesiummethylat gegen eine Methylgruppe ausgetauscht wird, in der 6-Stellung sich befindet. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

2-Resorzy1-5-acetyl- γ -pyron (VIII).

7.6 g Resacetophenon und 9.3 g Äthoxymethylenacetessigester werden mit einer Auflösung von 1.1 g Natrium in 50 cm^3 absoluten Alkohols 20 Minuten am Wasserbad gekocht. Nach dem Abkühlen wird in 50 cm^3 Wasser gegossen und die trübe Lösung von der ausgeschiedenen braunschwarzen Masse filtriert. Die braune Masse wurde nach der Reinigung als Xanthophansäure erkannt. Im Filtrat scheidet sich nach zwölfstündigem Stehen eine gelbliche krystallinische Verbindung ab, die zweimal aus Alkohol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 169° bis 170° zeigte. Ausbeute 0.5 g reinen Körpers.

0.1960 g Substanz gaben 0.0740 g H_2O und 0.4577 g CO_2 .

Ber. für $C_{13}H_{10}O_5$: C 63.41%, H 4.06%.

Gef.: C 63.69%, H 4.23%.

Eine Äthoxylbestimmung nach Zeisel verlief negativ. Die Verbindung gibt mit Diazomethan behandelt einen weißen Körper, der aus Methylalkohol umkrystallisiert bei 168° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangskörper zeigte eine Depression von 20°.

2-Resorzy1-5-benzoyl- γ -pyron (IX).

1 Mol Resacetophenon wird in der gleichen Weise wie vorhin beschrieben mit 1 Mol Äthoxylmethylenbenzoylessigester in Reaktion gebracht. Das entstandene Produkt zeigte aus Eisessig wiederholt umkrystallisiert den Schmelzpunkt von 180°.

20.12 mg Substanz gaben 7.325 mg H_2O und 51.37 mg CO_2 .

Ber. für $C_{18}H_{12}O_5$: C 70.13%, H 3.89%.

Gef.: C 69.63%, H 4.07%.

Diese Mikroanalyse wurde von Dr. Weil, München, ausgeführt.

Versuch zur Darstellung des Äthoxymethylenbenzoylessigesters

19.2 g Benzoylessigester werden mit 14.8 g Orthoameisensäureester und 20.4 g Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde gekocht. Dann wird bis 150° abdestilliert, der Rest im Vakuum fraktioniert destilliert. Zwischen 207° und 212° unter 12 mm Druck geht ein zähflüssiges Öl über, das ein auch auf chemischem Wege nicht trennbares Gemenge von Äthoxymethylenbenzoylessigester mit Benzoylessigester darstellt.

0.1903 g Substanz gaben 0.1007 g H_2O und 0.4648 g CO_2 .

Ber. für $C_{14}H_{16}O_4$: C 67.71%, H 6.49%.

> > $C_{11}H_{12}O_3$: C 68.37%, H 6.26%.

Gef.: C 66.61%, H 5.91%.

Äthoxylbestimmung nach Zeisel:

0·2030 g Substanz gaben 0·2897 g AgJ.

Ber. für $C_{14}H_{16}O_4$: OC_2H_5 36·260/0.

> > $C_{11}H_{12}O_3$: OC_2H_5 23·300/0.

Gef. OC_2H_5 : 27·380/0.

Äthylumwandlungsprodukt mit konz. Schwefelsäure (X).

5 g Äthylxanthophansäureumwandlungsprodukt werden mit 75 g konz. Schwefelsäure 25 Minuten am Wasserbad erwärmt. Dann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, einige Zeit stehen gelassen und nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum aus Aceton umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die sich bei 176° unter Verkohlung zersetzen. Ausbeute quantitativ.

0·1849 g Substanz gaben 0·0772 g H_2O und 0·3831 g CO_2 .

Ber. für $C_{13}H_{14}O_8$: C 56·660/0, H 4·380/0.

Gef.: C 56·510/0, H 4·670/0.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0·1740 g Substanz gaben 0·1380 g AgJ.

Ber. 9·630/0 OCH_3 .

Gef. 10·480/0 OCH_3 .
