

Über die Wolffsche Umlagerung von 1-Diazo-3-brom- ω -phthalimido-alkanonen-(2)¹

Von

J. Michalský, M. Holík und A. Podpěrová

Aus dem Institut für Organische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn

(Eingegangen am 17. September 1959)

Die in der klassischen Form mittels Silberoxyd durchgeführte Wolffsche Umlagerung der drei homologen 1-Diazo-3-brom- ω -phthalimidoalkanone-(2) führt zu den α,β -ungesättigten ω -Phthalimido-alkencarbonsäureestern. Die γ -Phthalimido-crotonsäure und die 5-Phthalimido-penten-(2)-säure sowie ihre Methylester lagern an die Doppelbindung glatt Diazomethan an, unter Bildung der entsprechenden Pyrazolinderivate.

In der vorangehenden Mitteilung¹ konnten wir zeigen, daß weder bei der Anwendung der klassischen Wolffschen Umlagerung, noch ihrer Wilds-Meaderschen Abart² das 1-Diazo-3-brom-4-phthalimido-butanon-(2) (I) den gewünschten β -Brom- γ -phthalimido-buttersäureester liefert, sondern daß über den letztgenannten, vorübergehend entstehenden Ester hinaus die Reaktion unter Bromwasserstoffabspaltung zum γ -Phthalimido-crotonsäureester (II) weiterläuft. Einen ähnlichen Ablauf der Wilds-Meaderschen² bzw. Hornerschen³ Variationen des Arndt-Eistertschen Säureaufbauverfahrens konnten auch Roedig und Lunk⁴ verzeichnen, die aus dem Diazomethylpentachloräthylketon ebenfalls nur die Tetrachlorcrotonsäure bzw. ihre Ester, jedoch keine Spur von Pentachlorbuttersäure isoliert haben. Demgegenüber berichten Brown und Musgrave⁵ über die Wolffsche Umlagerung des Diazo-trichloracetons, in deren Verlauf keine Halogen-

¹ J. Michalský und I. Raková, J. prakt. Chem. [4] **8**, 181 (1959).

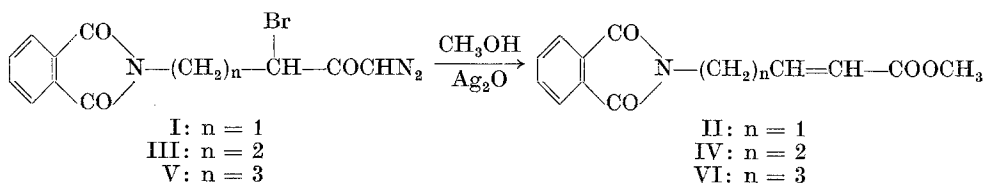
² A. L. Wilds und A. L. Meader jr., J. org. Chem. **13**, 763 (1948).

³ L. Horner, E. Spietschka und A. Gross, Ann. Chem. **573**, 17 (1951);
L. Horner und E. Spietschka, Chem. Ber. **85**, 225 (1952).

⁴ A. Roedig und H. Lunk, Chem. Ber. **87**, 971 (1954).

⁵ F. Brown und W. K. R. Musgrave, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 2087.

wasserstoffabspaltung beobachtet wurde. Bei der *Wolffschen* Umlagerung des 1-Diazo-3-brom-4-phthalimido-butanon-(2) in der *Wilds-Meaderschen* Modifikation hat der während des Umsatzes freigewordene Bromwasserstoff sogar das bis dahin unumgesetzte Diazoketon angegriffen, so daß wir neben dem ω -Phthalimido-crotonsäureester auch das 1,3-Dibrom-4-phthalimido-butanon-(2) fassen konnten¹. Auf ähnliche Weise wie das 1-Diazo-3-brom-4-phthalimido-butanon-(2) (I) konnten nun auch die dazu homologen 1-Diazo-3-brom-5-phthalimido-pentanon-(2) (III) und 1-Diazo-3-brom-6-phthalimido-hexanon-(2) (V) der *Wolffschen* Umlagerung unterzogen und zu dem 5-Phthalimido-penten-(2) (IV) bzw. 6-Phthalimido-hexen-(2)-säuremethylester (VI) umgewandelt werden. Katalytische Hydrierung dieser α,β -ungesättigten Ester führte zu den Phthalimido-alkanocarbonsäureestern, die saure Hydrolyse zu der einheitlichen 5-Phthalimido-penten-(2)- und 6-Phthalimido-hexen-(2)-säure.

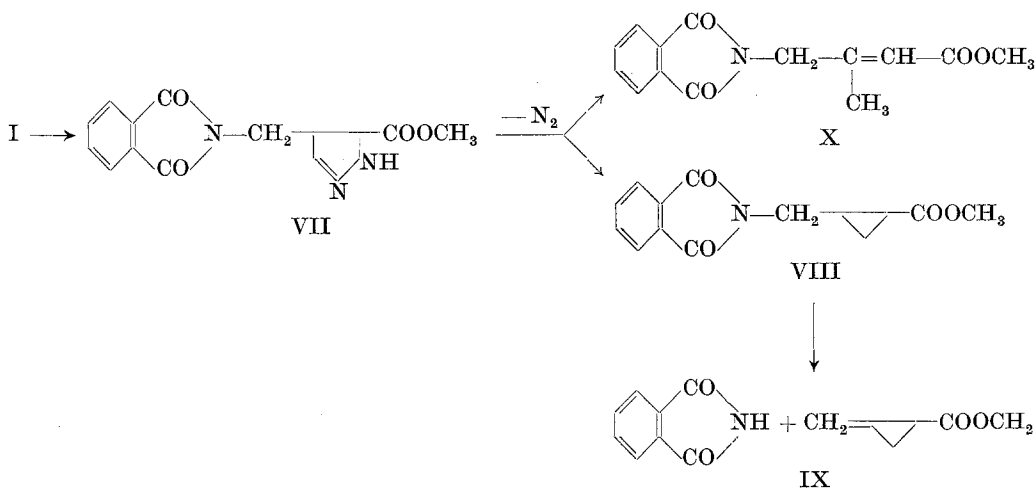


Durch Hydrolyse des γ -Phthalimido-crotonsäuremethylesters mit 37proz. HCl wurden Präparate vom Schmp. 164—165° gewonnen. Nach dem Umlösen aus Eisessig schmolz die freie Säure — ebenso wie die durch Verseifung desselben Esters mittels verd. Schwefelsäure dargestellte Substanz — bei 194—196°. Die den niedrigeren Schmelzpunkt aufweisenden Produkte der Hydrolyse zeigten zum Unterschied von den höherschmelzenden bei der Nachprüfung stets etwas niedrigere Verbrennungswerte und erwiesen sich zuletzt als aus der γ -Phthalimido-crotonsäure und β -Chlor- γ -phthalimido-buttersäure bestehende Stoffgemische. Es gelang uns auf verhältnismäßig einfache Weise, die für andere Zwecke bestimmte β -Chlor- γ -phthalimido-buttersäure¹ aus dem Gemisch abzutrennen.

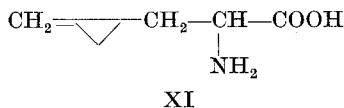
Wurde das Stoffgemisch mit Diazomethan behandelt, so kam es unter Esterifizierung der freien Carboxylgruppe gleichzeitig zur Anlagerung von Diazomethan an die Doppelbindung des γ -Phthalimido-crotonsäuremethylesters. Der gebildete 4-Phthalimidomethyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylester (VII), schied sich infolge seiner geringen Löslichkeit in Äther praktisch vollkommen aus. Aus den eingeeengten ätherischen Mutterlaugen wurde weiter eine in schön entwickelten Prismen kristallisierende Substanz vom Schmp. 93—94° isoliert, die als β -Chlor- γ -phthalimido-buttersäuremethylester identifiziert werden konnte. Durch Umwandlung dieses Esters in den γ -Phthalimido-crotonsäuremethylester, die mit der leichten Abspaltbarkeit des Chlorwasserstoffs verbunden war,

wurde die β -Stellung des Chloratoms in dem β -Chlor- γ -phthalimidobuttersäuremethylester gesichert. Den oben erwähnten 4-Phthalimidomethyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylester (VII) konnten wir auch aus dem γ -Phthalimidocrotonsäuremethylester (I) durch Diazomethan-anlagerung an die Doppelbindung gewinnen.

Wie die meisten Pyrazoline, fällt auch der 4-Phthalimidomethyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylester (VII) bei den Temperaturen, die oberhalb des Schmelzpunktes liegen (170 – 200°), einer interessanten Zersetzung anheim. Allem Anschein nach geht diese mit Stickstoffentwicklung verbundene Spaltung, wie aus den vorläufigen Versuchen geschlossen werden kann, in zwei Richtungen vor sich, und zwar über den Phthalimidomethyl-cyclopropan-carbonsäuremethylester (VIII) zum Methylene-cyclopropan-carbonsäuremethylester (IX) und Phthalimid einerseits und zum β -Methyl- γ -phthalimidocrotonsäuremethylester (X) andererseits.



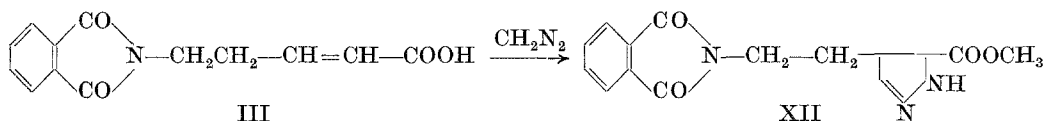
Über die experimentellen Einzelheiten des erwähnten Spaltungsprozesses soll später ausführlicher berichtet werden. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß der Methylene-cyclopropan-carbonsäure-äthylester erst vor kurzem von *Carbon, Martin* und *Swett*⁶ auf anderem Wege dargestellt und zum synthetischen Aufbau des Hypoglycins A (XI) herangezogen wurde.



⁶ *J. A. Carbon, W. B. Martin* und *L. R. Swett*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1002 (1958).

Die von uns beobachtete Spaltungsweise der Phthalimidomethylgruppierung in dem durch thermische Zersetzung des 4-Phthalimidomethyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylesters (VII) zweifellos vorübergehend auftretenden Phthalimidomethyl-cyclopropan-carbonsäuremethylester (VIII) könnte weiter gleichfalls von Bedeutung sein, und zwar im Hinblick auf die vom *Blomquist*⁷ geplante Synthese der vom theoretischen Standpunkt aus sehr interessanten Di- bzw. Tri-methylen-cyclopropane. *Blomquist* und *Longone*⁷ haben zu diesem Zweck bereits einige Tosyloxymethyl- und quartäre Trimethylammoniummethyl-cyclopropane synthetisiert, die weiterhin zu Methylen-cyclopropanen gespalten werden sollen.

Eine ausgeprägte Tendenz der Doppelbindung, Diazomethan anzulagern, zeigt auch die 5-Phthalimido-penten-(2)-säure, aus der auf diese Weise der 4-(β -Phthalimidoäthyl)- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylester (XII) glatt entsteht.



Wahrscheinlich infolge der weit abgeschwächten Reaktivität der Doppelbindung in der 6-Phthalimido-hexen-(2)-säure, die sich schon im langsameren Ablauf der Wasserstoffanlagerung bei der katalytischen Hydrierung deutlich macht, gelang es uns bis jetzt nicht, durch Einwirkung des Diazomethans das entsprechende Pyrazolinderivat zu gewinnen.

Diese Arbeit wird in verschiedenen Richtungen weitergeführt.

Experimenteller Teil

*γ -Phthalimido-crotonsäure*¹: 8 g γ -Phthalimido-crotonsäuremethylester¹ (Schmp. 103—104°) wurden mit einem Gemisch aus 50 ml 37proz. HCl und 50 ml Essigsäure 2 Std. lang auf dem siedenden Wasserbad hydrolysiert. Die Lösung wurde dann unter vermindertem Druck abgedampft und der kristalline Rückstand aus heißem Wasser umgelöst. Die isolierten Kristalle zeigten nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser den gleichen Schmelzpunkt 164—165°. Ausb. 7 g (92,8% d. Th.). Das nach dem Umlösen aus Eisessig erhaltene Präparat vom Schmp. 194—196° wurde analysiert.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_4$ (231,2). Ber. C 62,34, H 3,92, N 6,06.

Gef. C 62,15, H 3,75, N 5,98.

γ -Phthalimido-crotonsäure: 100 mg des γ -Phthalimido-crotonsäuremethylesters wurden mit verd. H_2SO_4 in 5 ml Eisessig durch einstündiges Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad verseift. Die Lösung wurde dann unter vermindertem Druck stark eingeeengt, die ausgeschiedenen Kristalle gut mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umgelöst. Die kristalline Säure

⁷ A. T. *Blomquist* und D. T. *Longone*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2012 (1959).

zeigte in Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen aus Eisessig gereinigten Präparat den Schmp. 194—196°. Ausb. quantitativ.

$C_{12}H_9NO_4$ (231,2). Ber. C 62,34, H 3,92, N 6,06.
Gef. C 61,58, H 3,57, N 5,80.

4-Phthalimidomethyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylester: Das durch Hydrolyse des γ -Phthalimido-crotonsäuremethylesters mit HCl gewonnene Präparat (7 g) vom Schmp. 164—165° wurde portionsweise im Laufe von 10 Min. in äther. Diazomethanlösung (dargestellt aus 20 g Nitroso-methylharnstoff) eingetragen. Nach halbstündigem Stehen wurde die Lösung rasch filtriert. Gleich danach setzte Kristallabscheidung ein. Nach 24stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurden die Kristalle abgetrennt und an der Luft getrocknet. Ausb. 3 g, Schmp. 164—166° (Zers. unter Stickstoffentwicklung). Nach dem Umlösen aus Methanol blieb der Schmp. unverändert.

$C_{14}H_{13}N_3O_4$ (287,3). Ber. C 58,54, H 4,56, N 14,64.
Gef. C 58,38, H 4,60, N 14,83.

β -Chlor- γ -phthalimido-buttersäuremethylester: a) Nach der Abtrennung des oben beschriebenen 4-Phthalimidomethyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylesters wurde die zurückbleibende äther. Lösung eingengt. Es schieden sich bald 3,9 g einer bei 94—95° schmelzenden Substanz in Form von schön entwickelten Prismen ab. Nach Umkristallisieren aus Methanol blieb der Schmp. unverändert.

$C_{13}H_{12}ClNO_4$ (281,7). Ber. C 55,43, H 4,29, N 4,97, Cl 12,59.
Gef. C 55,83, H 4,92, N 5,00, Cl 12,84.

b) 200 mg β -Chlor- γ -phthalimido-buttersäure (Schmp. 169—170°) wurden in überschüssige äther. Diazomethanlösung eingetragen. Nach 12stdg. Stehen wurde die Lösung filtriert und eingengt. Es schieden sich farblose Prismen aus, die, aus Methanol umkristallisiert, bei 94—95° schmolzen.

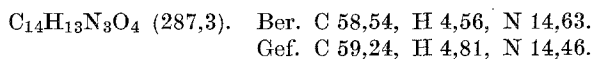
$C_{13}H_{12}ClNO_4$ (281,7). Ber. C 55,43, H 4,29, N 4,97, Cl 12,59.
Gef. C 55,57, H 4,66, N 4,90, Cl 12,80.

γ -Phthalimido-crotonsäuremethylester aus β -Chlor- γ -phthalimido-buttersäuremethylester: 200 mg β -Chlor- γ -phthalimido-buttersäuremethylester, gelöst in 50 ml Methanol, wurden 6 Std. lang mit überschüssigem, frisch gefälltem Ag_2O auf siedendem Wasserbad erhitzt. Kurz nach dem Reaktions-eintritt kam es zur milchigen Trübung der methanol. Schicht. Nach dem Reaktionsablauf wurde das Gemisch kurz mit Aktivkohle behandelt und auf 2 ml eingengt. Nach dem Abkühlen schieden sich perlmutterglänzende Blättchen ab, die, nochmals aus Methanol umgelöst, übereinstimmend mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat¹ bei 103—104° schmolzen.

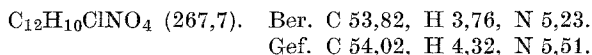
$C_{13}H_{11}NO_4$ (245,2). Ber. C 63,68, H 4,52, N 5,71.
Gef. C 63,53, H 4,38, N 5,68.

4-Phthalimidomethyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylester: 400 mg γ -Phthalimido-crotonsäuremethylester wurden unter raschem Auflösen in die überschüssige äther. Diazomethanlösung auf einmal eingetragen. Nach 20stdg. Stehen wurden die Kristalle abgetrennt (360 mg). Nach Einengen der Mutterlaugen wurden weitere 25 mg des Pyrazolins derselben Reinheit

gewonnen. Gesamtausbeute 82,3% d. Th. Zur Analyse wurde das Präparat aus Methanol umgelöst. Schmp. 164—166° (Zers. unter N₂-Entwicklung).



β -Chlor- γ -phthalimido-buttersäure: 500 mg des β -Chlor- γ -phthalimido-buttersäuremethylesters wurden mit einem Gemisch von 37proz. HCl und Eisessig (1:1) 1,5 Stdn. lang hydrolysiert. Die Lösung wurde dann zur Trockne abgedampft und der kristalline Rückstand aus heißem Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umgelöst. Schmp. 169—170°.



1-Diazo-3-brom-5-phthalimido-pentanone-(2): Die Lösung von 4,5 g α -Brom- γ -phthalimido-buttersäure in 50 ml Thionylchlorid wurde 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde dann im Vak. entfernt, der zurückbleibende Rückstand in Benzol aufgenommen und tropfenweise zur auf — 15° abgekühlten äther. Diazomethanolösung (aus 10 g Nitroso-methylharnstoff) zugegeben. Nach 12 Stdn. bei — 10° wurden die gelblichen Nadeln des Diazoketons gesammelt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2,5 g (51,6% d. Th.), Schmp. 120°.



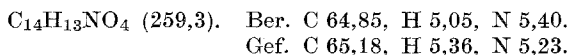
1,3-Dibrom-5-phthalimido-pentanone-(2): 500 mg 1-Diazo-3-brom-5-phthalimidopentanone-(2) wurden in 10 ml Eisessig suspendiert und zu der Suspension 40proz. HBr solange zugetropft, bis die Stickstoffentwicklung nachließ. Nach halbstdg. Stehen wurde die Lösung mit 100 ml Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen Kristalle gesammelt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 450 mg (77,6% d. Th.), Schmp. 96—97°.



1-Chlor-3-brom-5-phthalimido-pentanone-(2): Dieses Chlorketon wurde in ähnlicher Weise wie das vorher beschriebene Dibromketon dargestellt. Aus 200 mg 1-Diazo-3-brom-5-phthalimido-pentanone-(2) wurden durch Umsatz mit 37proz. HCl in Eisessig 180 mg (87,8% d. Th.) des Chlorbromketons gewonnen, das nach dem Umlösen aus Methanol lange farblose Nadeln vom Schmp. 95,5° bildete.



5-Phthalimido-penten-(2)-säuremethylester: Zu der auf 60° erhitzten Lösung von 8 g 1-Diazo-3-brom-5-phthalimido-pentanone-(2) in 150 ml frisch destill. Methanol wurde im Laufe einer Stde. eine methanol. Suspension von frisch gefälltem Ag₂O (dargestellt aus 8 g AgNO₃) zugefügt. Nachdem die anfängliche stürmische Reaktion abgeklungen war, wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 10 Stdn. im Sieden gehalten, mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Aus der eingeengten Lösung schieden sich Blättchen des Esters ab, die, aus Methanol umgelöst, bei 93—94° schmolzen, Ausb. 4,8 g (77,8% d. Th.).



5-Phthalimido-penten-(2)-säure: 2,8 g 5-Phthalimido-penten-(2)-säuremethylester wurden mit einem Gemisch von 1 ml 37proz. HCl und 20 ml Eisessig eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad hydrolysiert. Die Lösung wurde dann im Vak. abgedampft und der kristalline Rückstand aus heißem Wasser umgelöst. Die Säure bildet kurze Säulen vom Schmp. 202—203° (in der zugeschmolzenen Kapillare). Ausb. 2,5 g (94,4% d. Th.).

$C_{13}H_{11}NO_4$ (245,2). Ber. C 63,68, H 4,52, N 5,71.
Gef. C 63,87, H 4,90, N 5,69.

δ -Phthalimido-valeriansäuremethylester: a) Durch katalytische Hydrierung von 5-Phthalimido-penten-(2)-säuremethylester: 100 mg des Esters in 10 ml Äthanol wurden in der Anwesenheit von 50 mg 5proz. Pd/BaSO₄-Katalysators bei 22° und 730 mm Druck hydriert. Nach der Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge (20 Min.) kam die Hydrierung zum Stillstand. Die Lösung wurde nach der Abtrennung des Katalysators abgedampft, der ölige Rückstand in Methanol aufgenommen und die Lösung stark eingengt. Nach einigem Stehen schied sich der Ester kristallin ab. Schmp. 42—43°.

$C_{14}H_{15}NO_4$ (261,3). Ber. C 64,35, H 5,78, N 5,36.
Gef. C 64,73, H 5,47, N 5,19.

b) Durch Wolffsche Umlagerung von 1-Diazo-5-phthalimido-pentanon-(2)⁸: Zu der auf 60° erhitzten Lösung von 10 g 1-Diazo-5-phthalimido-pentanon-(2)⁹ in 150 ml Methanol wurde portionsweise eine methanol. Suspension von Ag₂O (aus 4 g AgNO₃ dargestellt) zugegeben. Nachdem die stürmische Anfangsreaktion abgeklungen war, wurde die Temp. auf 80° erhöht und das Reaktionsgemisch bei dieser Temp. 5 Stdn. lang gehalten, dann mit Aktivkohle behandelt, filtriert und das Methanol unter vermindertem Druck verjagt. Der ölige Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die Lösung erneut mit Aktivkohle behandelt und der Äther abdestilliert. 9 g (89% d. Th.) des viskosen Öles kristallisierten nach einigen Tagen durch. Aus Methanol umgelöst, bildet der Ester Blättchen vom Schmp. 42—43°.

$C_{14}H_{15}NO_4$ (261,3). Ber. C 64,35, H 5,78, N 5,36.
Gef. C 64,58, H 5,63, N 5,28.

4-(β -Phthalimidoäthyl)- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylester: In überschüssige Diazomethanlösung wurden auf einmal 200 mg 5-Phthalimido-penten-(2)-säure eingetragen. Nach 12stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurde die Lösung filtriert und eingengt. Es kristallisierten 190 mg (77,3% d. Th.) des Pyrazolins aus. Nach dem Umlösen aus Methanol bildet es Blättchen vom Schmp. 118—121° (Zers. unter Stickstoffentwicklung).

$C_{15}H_{15}N_3O_4$ (301,3). Ber. C 59,79, H 5,02, N 13,95.
Gef. C 59,79, H 5,19, N 14,00.

1-Diazo-3-brom-6-phthalimido-hexanon-(2): Dieses Diazoketon wurde in ähnlicher Weise wie sein niedrigeres Homologes aus dem α -Brom- δ -phthalimido-valeriansäurechlorid und Diazomethan dargestellt. Aus 20 g der α -Brom- δ -phthalimido-valeriansäure wurden 17,7 g des rohen Diazoketons dargestellt (82,4% d. Th.), das, aus Methanol umkristallisiert, bei 103—104° schmolz.

$C_{14}H_{12}BrN_3O_3$ (350,2). Ber. N 12,00. Gef. N 12,22.

⁸ L. Macholán und L. Skurský, Chem. Listy 49, 1385 (1955).

⁹ J. Michalský, J. Borkovec und J. Hadáček, Chem. Listy 49, 1379 (1955).

1,3-Dibrom-6-phthalimido-hexanon-(2): Dargestellt analog dem vorherbeschriebenen 1,3-Dibrom-5-phthalimido-pentanon-(2). Ausb. 93,4% d. Th., Schmp. 99—102° (Methanol).

$C_{14}H_{13}Br_2NO_3$ (403,1). Ber. C 41,72, H 3,25, N 3,48.
Gef. C 42,04, H 3,55, N 3,41.

1-Chlor-3-brom-6-phthalimido-hexanon-(2): Dargestellt aus 1-Diazo-3-brom-6-phthalimido-hexanon-(2) wie das oben beschriebene 1-Chlor-3-brom-5-phthalimido-pentanon-(2). Ausb. 68,3% d. Th., Schmp. 111—112° (Methanol).

$C_{14}H_{13}ClBrNO_3$ (358,6). Ber. C 46,89, H 3,65, N 3,91.
Gef. C 47,53, H 4,49, N 4,09.

6-Phthalimido-hexen-(2)-säuremethylester: Der auf 60° erhitzten Lösung von 10 g 1-Diazo-3-brom-6-phthalimido-hexanon-(2) in 150 ml Methanol wurde im Laufe von 2 Stdn. die Suspension des frisch aus 8 g $AgNO_3$ gefällten Ag_2O in Methanol zugetropft. Nach 10stdg. Kochen wurde das Reaktionsgemisch mit Aktivkohle behandelt, filtriert und die Lösung eingeeengt. Der kristallin abgeschiedene Methylester wurde mehrmals aus Methanol umgelöst. Schmp. 85—88°, Ausb. 4,3 g (55,1% d. Th.).

$C_{15}H_{15}NO_4$ (273,3). Ber. C 65,92, H 5,53, N 5,10.
Gef. C 65,59, H 5,90, N 5,14.

ϵ -Phthalimido-capronsäuremethylester: 50 mg des oben beschriebenen ungesättigten Esters wurden in 10 ml Äthanol gelöst und in Anwesenheit von 25 mg von 5proz. Pd/ $BaSO_4$ -Katalysator bei 20° und atmosphärischem Druck (730 mm) hydriert. Binnen 80 Min. wurde die theoretische Wasserstoffmenge aufgenommen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei dem Hydrierungsprodukt des 5-Phthalimido-penten-(2)-säuremethylesters. Aus Methanol umkristallisiert, bildet der ϵ -Phthalimido-capronsäuremethylester Blättchen vom Schmp. 45—46°.

$C_{15}H_{17}NO_4$ (275,3). Ber. C 65,44, H 6,22, N 5,15.
Gef. C 65,34, H 5,86, N 5,04.

6-Phthalimido-hexen-(2)-säure: 500 mg des 6-Phthalimido-hexen-(2)-säuremethylesters wurden mit einem Gemisch von 1 ml 37proz. Salzsäure und 10 ml Essigsäure 1 Stde. hydrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die freie Säure vom Schmp. 153—155° (Wasser) gewonnen. Ausb. 420 mg (88% d. Th.).

$C_{14}H_{13}NO_4$ (259,3). Ber. C 64,86, H 5,05, N 5,40.
Gef. C 64,73, H 4,73, N 5,35.
C 64,73, H 5,69, N 5,48.