

das Präparat völlig rein, wie eine quantitative Bestimmung des beim Erhitzen abgespaltenen Kohlenoxyds ergab.

0.4419 g Sbst.: 32.3 ccm CO (19°, 756 mm).

$C_{15}H_{20}O_{10}$. Ber. CO (1 Mol.) 7.8. Gef. CO 8.3.

In ihren Konstanten stimmten beide Proben gut überein.

I. $d_4^{14.7} = 1.1900$. — $d_4^{20} = 1.185$. — $n_\alpha = 1.45397$, $n_D = 1.45679$, $n_\beta = 1.46467$ bei 14.7°). — $n_D^{20} = 1.4544$.

II. $d_4^{14.9} = 1.1926$. — $d_4^{20} = 1.187$. — $n_\alpha = 1.45378$, $n_D = 1.45665$, $n_\beta = 1.46452$, $n_\gamma = 1.47138$ bei 14.9°. — $n_D^{20} = 1.4546$.

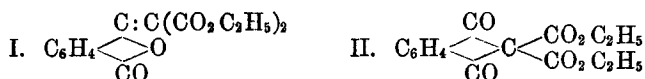
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{20}O_{10}$	78.87	79.27	1.31	2.11
Gef. { I.	81.95	82.39	1.67	—
II.	81.75	82.19	1.66	2.72
EM (Mittel)	+ 2.98	+ 3.02	+ 0.35	+ 0.61
E Σ (»)	+ 0.83	+ 0.84	+ 27%	+ 29%

Marburg, Chemisches Institut.

116. Karl v. Auwers und Elisabeth Auffenberg: Über die Konstitution des Phthalyl- und Succinyl-malonsäureesters.

(Eingegangen am 26. März 1918.)

J. Wislicenus, der Entdecker des Phthalyl-malonesters, hat aus seiner eingehenden Untersuchung²⁾ dieses Körpers den Schluß gezogen, daß ihm die unsymmetrische Formel I zu erteilen sei. Diese Auffassung ist nicht unbestritten geblieben; insbesondere hat sich Scheiber³⁾ bemüht, den Nachweis zu führen, daß dieses Symbol durch die symmetrische Formel II zu ersetzen sei. Eine dritte Kon-



stitutionsmöglichkeit, die Scheiber daneben in Betracht zieht, soll weiter unten kurz besprochen werden.

Auf die Gründe und Gegengründe, die beide Autoren für die von ihnen vertretenen Formeln beibringen, gehen wir nicht ein, da ihre kritische Erörterung viel Raum beanspruchen und doch zu keinem

¹⁾ n_γ konnte nicht bestimmt werden.

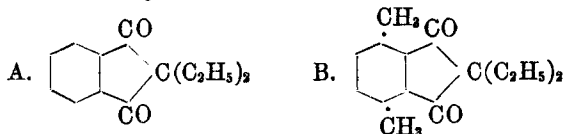
²⁾ A. 242, 23 [1887].

³⁾ A. 389, 121 [1912].

völlig sicheren Ergebnis führen würde; denn schon der Umstand, daß jene Chemiker auf Grund des gleichen Beobachtungsmaterials zu entgegengesetzten Anschauungen kommen konnten, beweist zur Genüge, daß die chemischen Tatsachen allein eine einwandfreie Entscheidung kaum ermöglichen, sondern verschiedene Deutungen zulassen.

Es lag daher für uns nahe, im Anschluß an unsere Untersuchungen über andere acylierte Malonester¹⁾ auch hier zu versuchen, das Problem auf spektrochemischem Wege zu lösen. Allerdings bestand hier die Schwierigkeit, daß beide Formeln des Phthalyl-malonesters optische Exaltationen erwarten ließen, deren zahlenmäßige Höhe nicht im voraus mit Sicherheit berechnet werden konnte, wenn sie auch voraussichtlich bei dem unsymmetrischen Symbol höher waren als bei dem symmetrischen.

Es mußten daher passend gebaute Vergleichssubstanzen herangezogen werden. Als solche wählten wir das β,β -Diäthyl-indandion²⁾ (A) und dessen 4.7-Dimethyl-Derivat³⁾ (B), denn diese Körper müssen sich spektrochemisch wie ein nach Formel II gebau-



ter Phthalyl-malonester verhalten, da der Ersatz der beiden Carboxäthyle durch zwei Äthylgruppen in diesem Falle keinen nennenswerten Einfluß auf die optischen Exaltationen ausüben kann. Den ersten Körper erhielten wir, wie auch Freund und Fleischer, nicht ganz chlorfrei, den zweiten dagegen völlig rein.

Aus den Beobachtungen ergibt sich, wenn man beim Phthalyl-malonester die Werte auf die symmetrische Formel berechnet, folgendes Bild:

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
Diäthyl-indandion	+1.43	+1.49	+ 54 %	+57 %
Dimethyl-diäthyl-indandion	+1.56	+1.63	+ 63 »	— *)
symm. Phthalyl-malonsäurediäthylester	+2.52	+2.66	+137 »	— *)

Die Zusammenstellung zeigt, daß der Phthalyl-malonester einen ganz anderen spektrochemischen Charakter besitzt als die beiden Indandione. Daraus folgt aber, daß ihm nicht die symmetrische Formel zukommen kann, diese vielmehr mit dem optischen Verhalten der Verbindung unvereinbar ist.

¹⁾ Vergl. die voranstehende Arbeit und B. 50, 929 [1917].

²⁾ Freund und Fleischer, A. 373, 307 [1910].

³⁾ Freund und Fleischer, A. 411, 20 [1915].

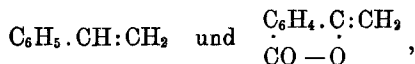
⁴⁾ Die Dispersion für die H_{γ} -Linie konnte nicht bestimmt werden.

Der unsymmetrische Phthalyl-malonester kann spektrochemisch etwa mit dem Benzal-malonester verglichen werden; wir geben daher hier die $E\Sigma$ -Werte für beide Verbindungen wieder.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Benzal-malonsäure-diäthylester	+1.62	+1.73	+90%	+101% ¹⁾
asymm. Phthalyl-malonsäure-diäthylester	+2.13	+2.25	+122%	—

Um diese beiden Zahlenreihen richtig zu bewerten, muß man zunächst berücksichtigen, daß das Phthalylderivat in seinem Molekül sowohl eine Konjugation, wie auch eine Störung mehr enthält als die Benzalverbindung. Die eine wird die Exaltationen steigern, die andere wird sie herabdrücken. Ferner ist bei aromatischen bicyclischen Ketonen festgestellt — wofür die beiden Diäthyl-indandione weitere gute Belege bilden —, daß sie erheblich höhere Exaltationen besitzen als die entsprechend gebauten monocyclischen Verbindungen²⁾. Endlich ist zu bemerken, daß der feste Phthalyl-malonester bei höherer Temperatur, etwa 84°, untersucht werden mußte, was gleichfalls die Exaltationen vergrößerte. Der ziffernmäßige Betrag des Einflusses all dieser Faktoren auf die Mol-Refraktion und -Dispersion läßt sich nicht mit Sicherheit vorausberechnen; man kann daher nur sagen, daß die für den Phthalyl-malonester gefundenen Werte sich mit der unsymmetrischen Formel zwanglos vereinigen lassen und die auf analogen Bau beruhende Ähnlichkeit des Benzal- und Phthalyl-malonesters dartun.

Um diesen Schluß noch sicherer zu machen, wäre es erwünscht gewesen, die optischen Konstanten eines im selben Verhältnis zu einander stehenden Körperpaares, des Styrols und des Methylenphthalids,



mit einander vergleichen zu können. Die Durchführung dieses Versuches scheiterte an der leichten Polymerisierbarkeit des Methylenphthalids³⁾, das bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes sich schon in wenigen Augenblicken in eine äußerst zähflüssige Masse ver-

¹⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 87 [1911].

²⁾ Vergl. Auwers, A. 415, 119 ff. [1918].

³⁾ Der Beschreibung, die Gabriel (B. 17, 2521 [1884]) von dem Körper gibt, sei noch hinzugefügt, daß es aus niedrig siedendem Petroläther, je nach der Schnelligkeit der Krystallisation, in kleinen, weißen Krystalldrusen oder in längeren, durchsichtigen, glänzenden Nadeln gewonnen werden kann. Den Schmelzpunkt fanden wir in Übereinstimmung mit Gabriel, der 58—60° angibt, bei 58.5—59.5°.

wandelt, so daß genaue Bestimmungen ausgeschlossen waren. Immerhin ließ sich feststellen, daß das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen dieses Körpers erheblich höher ist als das des Styrols. Die Angliederung der Gruppe .CO.O. verändert also den optischen Charakter der beiden Stammsubstanzen in gleichartiger Weise und bestätigt damit die unsymmetrische Formel des Phthalylderivats¹⁾.

J. Wislicenus hat aus der von ihm ermittelten Formel des Phthalyl-malonesters gefolgert, daß auch das Phthalylchlorid unsymmetrisch gebaut sein müsse. Umgekehrt wurde Scheiber im wesentlichen durch seine gegenteilige Auffassung von der Natur jenes Chlorids dazu geführt, alle Umsetzungen des Phthalyl-malonesters im Sinne der symmetrischen Formulierung dieses Körpers zu deuten.

In Wirklichkeit ist keine der beiden Schlußreihen zwingend. An dem symmetrischen Bau des Phthalylchlorids dürfte zurzeit kein Zwei-

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen habe ich gemeinsam mit Frl. A. Heinze das wesentlich beständigere Äthyliden-phthalid,

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C:CH.CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array},$$
 dargestellt und untersucht. Allerdings konnte wegen

ungünstiger Lage der Linien die Dispersion mit dem zur Verfügung stehenden Prisma nicht genau ermittelt werden, dagegen bot die Bestimmung des Brechungsvermögens keine Schwierigkeiten.

$$d_4^{99.4} = 1.1053. \quad - \quad n_\alpha = 1.56894, \quad n_D = 1.57054 \text{ bei } 99.4^\circ.$$

	M _α	M _D
Ber. für C ₁₀ H ₈ O ² 4	43.44	43.77
Gef.	47.10	47.55
EM	+ 3.66	+ 3.78
EΣ	+ 2.29	+ 2.36

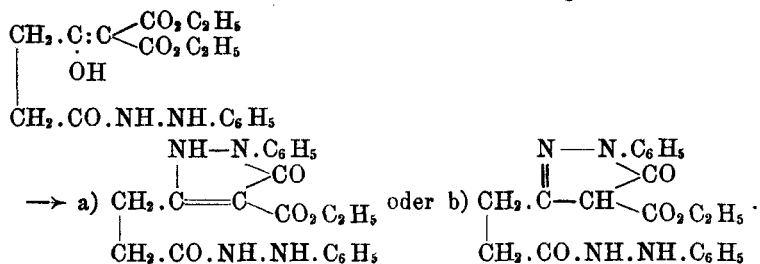
Die Exaltationen des spezifischen Brechungsvermögens stimmen, wie man sieht, innerhalb der Fehlergrenzen mit denen des Phthalyl-malonesters überein; damit ist ein weiteres gewichtiges Argument für die Gleichartigkeit der Struktur beider Körper erbracht.

Für das β-Methyl-styrol, C₆H₄.CH:CH.CH₃, ist EΣ_α = + 1.09 und EΣ_D = + 1.19. Der Zutritt des Lactonringes ruft also auch hier eine gewaltige Steigerung der Exaltationen hervor.

Bemerkt sei noch, daß auch das Äthyliden-phthalid nicht unbegrenzt haltbar ist, denn ein völlig reines, gut kristallisiertes Präparat verwandelte sich beim Aufbewahren im Exsiccator allmählich in eine zähe, klebrige Masse. Den Schmelzpunkt der aus Methylalkohol umgelösten Substanz fanden wir in Übereinstimmung mit Gabriel (B. 19, 539 [1886]) bei 64°, während Roser (B. 18, 3118 [1885]) 67—69° angibt. Der Körper siedet unter 11 mm Druck bei 152°.

K. A.

Nun ist es schon an sich auffallend, daß jenes symmetrische Osazon nur einseitig ein Pyrazolon bilden soll. Es hat sich aber weiter herausgestellt, daß die Verbindung, von der Scheiber nur eine Stickstoffbestimmung mitteilt, nicht die von ihm vermutete empirische Zusammensetzung besitzt, sondern weniger Kohlenstoff enthält. Nach den Ergebnissen der Analysen ist die Formel $C_{21}H_{20}O_3N_4$ durch die um ein Molekül Wasser reichere $C_{21}H_{22}O_4N_4$ zu ersetzen. Diese Formel ergibt sich, wenn man annimmt, daß sich 1 Mol Phenylhydrazin an den Succinyl-malonester unter Sprengung des Lactonringes anlagert und darauf die Pyrazolonbildung erfolgt. Der Körper würde darnach gleichzeitig Phenylhydrazid und Pyrazolon sein und dem Schema a oder — wahrscheinlicher — b entsprechen:



Ob das chemische Verhalten der Substanz mit diesen Formeln im Einklang steht, haben wir nicht geprüft, um der von Scheiber in Aussicht gestellten weiteren Untersuchung nicht vorzugreifen¹⁾.

¹⁾ Von Hrn. Scheiber, dem ich die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit mitgeteilt hatte, erhielt ich heute (1. 4. 1918) die Dissertation seines Schülers P. Lungwitz (Leipzig 1910), in der die Konstitution dieses Phenylhydrazin-Derivats ebenso aufgefaßt wird, wie es oben geschehen ist. Ferner sind dort auf die Formel $C_{21}H_{22}O_4N_4$ stimmende Verbrennungen aufgeführt. Auch in diesen Berichten (44, 2422 Anm. [1911]) hat Scheiber die Formel des Körpers richtiggestellt, so daß wir in diesem Punkt übereinstimmen. Dagegen kann ich die Ansicht Scheibers (a. a. O.): »Die Entstehung eines solchen Körpers ist erst recht Beweis für die symmetrische Struktur des Esters« nicht teilen, denn daß eine Verbindung von der Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{C}(\text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5)_2$, wie Scheiber annimmt, durch essigsäures Phenylhydrazin in der Kälte an der angedeuteten Stelle aufgespalten wird, ist nach dem, was beispielsweise über das Verhalten des Diketohydrinden-carbonsäureesters und anderer Hydrindonderivate bekannt ist, recht unwahrscheinlich. Auch die übrigen Argumente, die Lungwitz in seiner Dissertation für die symmetrische und gegen die unsymmetrische Formel des Succinyl-malonesters vorbringt, sind, zumal nach den neuen Untersuchungen über den »Diacetyl- und »Dioxal-malonester nicht stichhaltig. Einzelheiten führe ich nicht an, da Hr. Scheiber diese Frage selber prüfen wird. K. A.

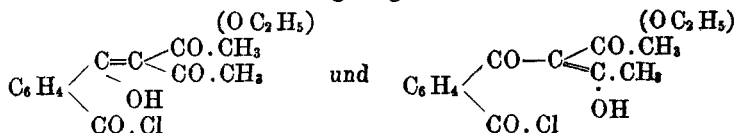
Bemerkt sei noch, daß man zu den gleichen Formeln für das Phenylhydrazin-Derivat gelangt, wenn man dem Succinyl-malonester

die Formel $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CO}-\text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad \qquad \searrow \\ \text{CH}_2-\text{CO}-\text{O} \qquad \text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ erteilen wollte. Auch spektro-

chemisch läßt sich zwischen diesem Symbol und dem Schema IV nicht ohne weiteres entscheiden. Wir gehen darauf nicht näher ein, weil wir die Entstehung einer derartigen Verbindung für ebenso wenig wahrscheinlich halten wie die des entsprechenden Phthalylderivats.

Die Feststellung, daß die aus Phthalylchlorid und Succinylchlorid mit Natrium-malonester entstehenden Verbindungen nicht symmetrisch gebaut sind, wird voraussichtlich auch für die Kondensationsprodukte beliebiger anderer *o*-Dicarbonsäurechloride mit jenem Ester als Regel gelten, von der vielleicht nur besondere räumliche Verhältnisse diese oder jene Ausnahme bedingen könnten.

Anders steht es mit der Frage, ob diese Kondensationsprodukte regelmäßig fünfgliedrige Lactone sein werden, oder ob neben diesen oder statt dieser auch die isomeren siebengliedrigen Gebilde auftreten können. Denn wenn sich z. B. Phthalylchlorid mit dem Natriumsalz des Acetessigesters oder des Acetylacetons umsetzt, ist von den beiden Enolisierungsmöglichkeiten:



keine so unbedingt bevorzugt, wie dies bei den mit Malonester dargestellten Verbindungen der Fall ist, wenn auch im Benzoylacetone die Enolisierung zum mindesten der Hauptsache nach im ersten Sinne erfolgt.

Bei diesen Verbindungen ist somit das Auftreten isomerer fünf- und siebengliedriger Lactone nicht ausgeschlossen¹⁾. Ob diese, wie Scheiber²⁾ annimmt, in den verschiedenen Formen des Phthalyl-acetessigesters, Phthalyl-benzoylacetons und ähnlicher Verbindungen

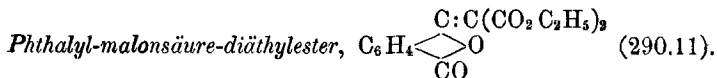
¹⁾ Die von Scheiber (B. 44, 2423 [1911]) festgestellte bemerkenswerte Tatsache, daß aus Succinylchlorid und Natracetessigestern die acyclische Säure $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ entsteht, ist vielleicht darauf zurückzuführen, $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

daß in diesem Fall tatsächlich vorübergehend ein siebengliedriges Lacton gebildet, aber bereits während der Anarbeitung durch Wasser wieder aufgespalten wird. Jedoch sind auch andere Erklärungen möglich.

²⁾ a. a. O., S. 137 ff.

bereits vorliegen, oder ob diese Isomerien auf andere Ursachen zurückzuführen sind, werden die weiteren Untersuchungen dieses Forschers hoffentlich aufklären.

Versuche.



Der Körper wurde genau nach der Vorschrift von J. Wislicenus dargestellt und so oft aus Äther umkrystallisiert, bis er den richtigen Schmp. 74—75° zeigte.

$d_4^{83.5} = 1.1896$; daraus $d_4^{84.4} = 1.1887$. — $n_\alpha = 1.53416$, $n_D = 1.54105$, $n_\beta = 1.56155$ bei 84.4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{14}O_3 \cdot \frac{1}{4}$	69.72	70.16	1.45
Gef.	75.88	76.70	3.22
EM	+ 6.16	+ 6.54	+ 1.77
EΣ	+ 2.13	+ 2.25	+ 122%

2.2-Diäthyl-indandion (Formel A). (202.11).

Das nach den Angaben von Freund und Fleischer gewonnene Präparat ging bei der dritten Destillation unter 15 mm Druck zum größten Teil bei 157—159° über — Fr. u. Fl.: $Sdp_{10} = 151-153^\circ$ — enthielt aber immer noch 2% Chlor. Da auch andere Reinigungsversuche scheiterten, wurde die Substanz in diesem Zustand untersucht.

$d_4^{14.5} = 1.0693$; Fr. u. Fl.: $d_4^{15} = 1.062$. — $d_4^{20} = 1.064$. — $n_\alpha = 1.53658$, $n_D = 1.54174$, $n_\beta = 1.55632$, $n_\gamma = 1.56967$ bei 14.5°. — $n_D^{20} = 1.5393$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O_2 \cdot \frac{1}{3}$	56.10	56.45	1.17	1.90
Gef.	58.99	59.46	1.80	2.99
EM	+ 2.89	+ 3.01	+ 0.63	+ 1.09
EΣ	+ 1.43	+ 1.49	+ 54%	+ 57%

4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-indandion (Formel B). (230.14).

Nachdem das aus reinem *p*-Xylol, Diäthyl-malonylchlorid und Aluminiumchlorid entstandene Produkt mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf behandelt worden war, wurde das im Kolben zurückgebliebene Öl nach kurzer Zeit fest. Trotzdem wurde die Substanz in Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Unter 12 mm Druck ging fast alles bei 153° über; Freund und Fleischer fanden einen höheren Siedepunkt, nämlich $Sdp_{14} = 164-165^\circ$. Aus niedrig

siedendem Petroläther schied sich der Körper in gut ausgebildeten, glänzenden, derben Krystallen aus, die, wie angegeben, bei 51–52° schmolzen.

$$d_4^{62.4} = 1.0174. \quad - n_\alpha = 1.52107, \quad n_D = 1.52598, \quad n_\beta = 1.54051 \text{ bei } 62.4^\circ \text{ } ^1).$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{18}O_2'' \overline{8}$. . .	65.29	65.69	1.31
Gef.	68.89	69.49	2.14
EM	+ 3.60	+ 3.74	+ 0.83
EΣ	+ 1.56	+ 1.63	+ 63 %

Succinyl-malonsäure-diäthylester (Formel IV). (242.11).

Der Körper wurde zweimal nach der Vorschrift von Scheiber dargestellt. Beide Präparate besaßen den angegebenen Schmp. 68°.

I. $d_4^{73.3} = 1.1672$; daraus $d_4^{73.0} = 1.1675$. — $n_\alpha = 1.46923$, $n_D = 1.47245$, $n_\beta = 1.48170$, $n_\gamma = 1.48952$ bei 73.0°.

II. $d_4^{74.1} = 1.1684$. — $n_\alpha = 1.46833$, $n_D = 1.47206$, $n_\beta = 1.48156$, $n_\gamma = 1.48969$ bei 74.1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O_2\{O_3'' \overline{=}$. . .	55.01	55.29	0.94	1.52
Gef. { I	57.78	58.12	1.31	2.12
II	57.69	58.03	1.34	2.19
EM (Mittel)	+ 2.73	+ 2.79	0.39	0.64
EΣ (•)	+ 1.13	+ 1.15	+ 41 %	+ 42 %

Das Phenylhydrazin-Derivat wurde nach den Angaben von Scheiber bereitet und stimmte in Schmelzpunkt — 177° — und sonstigen Eigenschaften mit der vom Autor gegebenen Beschreibung überein.

Von den berechneten analytischen Werten bezieht sich die erste Reihe auf die ursprünglich von Scheiber, die zweite auf die später von ihm und von uns angenommene Formel.

0.1536 g Sbst.: 0.4844 g CO₂, 0.1940 g H₂O. — 21.525 mg Sbst.: 50.175 mg CO₂, 10.810 mg H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 19.6 ccm N (13.5°, 751 mm).

$C_{21}H_{20}O_2N_4$.	Ber. C 67.0,	H 5.4,	N 14.9.
$C_{21}H_{22}O_4N_4$.	> > 63.9,	> 5.6,	> 14.2.
	Gef. > 64.4, 63.6,	> 5.9, 5.6,	> 14.7.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ Obwohl der Körper in festem Zustand völlig farblos erscheint, ist seine Schmelze doch so stark gelb gefärbt, daß die violette H_γ-Linie nicht sichtbar war.