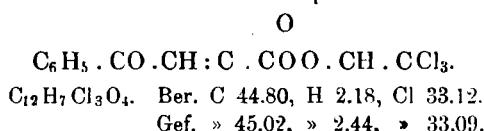


Die Verbindung ist in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether ziemlich löslich, sehr wenig in siedendem Ligroin und in kaltem Benzol, in siedendem Benzol aber reichlich löslich.

### Benzoylbrenztraubensäure-Chloralid.

Der Ester wurde mit wasserfreiem Chloral (3 Mol.) zwei Stunden lang auf 150° erhitzt. Der feste röthliche Rohrinhalt wurde mit Wasser zersetzt, wobei eine halbfeste Masse zurückblieb, welche sich aus Benzol, auf Ligroinzusatz, in derben farblosen Krystallen ausschied. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der vorigen Verbindung ähnlich. Schmp. 197—198°.

Es ist dies das Chloralid der Acetophenonoxalsäure:



Oxalessigester, in ähnlicher Weise behandelt, bildet ebenfalls leicht das entsprechende Chloralid; da ich dasselbe aber bisher nur ölförmig erhalten habe, so habe ich es noch nicht analysiren können.

Nach dem Vorgebrachten glaube ich, dass die mittelst Natrium-äthylat synthetisirten, sogenannten  $\alpha$ -Ketonsäureester wohl richtiger als »ungesättigte  $\alpha$ -Oxysäureester« zu bezeichnen wären.

Pisa, 12. Mai 1898.

### 222. Robert Schiff und L. Gigli:

#### Einwirkung von Benzalanilin auf ungesättigte $\alpha$ -Oxysäureester.

Eingeg. am 14. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im vergangenen Jahre wurde gezeigt<sup>1)</sup>), dass Acetessigester und Oxalessigester sich mit Benzalanilin und ähnlichen Basen verbinden, wobei im letzteren Falle, unter Alkoholaustritt, Condensationsproducte entstehen, welche als substituirte Bihydro-biketo-Pyrrole angesprochen wurden.

Auf Grund der von dem einen von uns schon mitgetheilten<sup>2)</sup> oder noch mitzutheilenden Beobachtungen kann allgemein angenommen werden, dass die Gruppen



und ihre tautomeren Enolformen

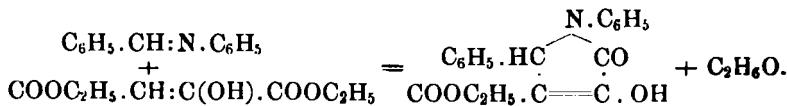


<sup>1)</sup> R. Schiff und Bertini, diese Berichte 30, 601.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 205, 601.

die sie enthaltenden Verbindungen befähigen, Benzalanilin direct anzulagern.

Nach dem in der vorhergehenden Notiz Mitgetheilten glauben wir die letztere dieser Gruppierungen in den mit Natriumalkoholat synthetisierten sogenannten  $\alpha$ -Ketonsäureestern annehmen zu sollen, sodass die erwähnte von Schiff und Bertini beschriebene Condensation des Oxalessigesters wie folgt zu formuliren wäre:

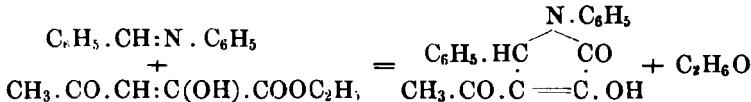


Es wäre dies die Enolform des Biphenyl-bihydro-biketo-Pyrrolcarbonsäureesters, welche man auch als ein Oxypyrrolon ansehen könnte. Die Verbindung giebt in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid tiefrothe Färbung. Mit Hydroxylamin geht auch hier, wie dies bei fast allen tautomerisirbaren Enolformen beobachtet worden ist, die Enolform in die Ketoform über, welche oximirt wird.

Zur Verallgemeinerung der erwähnten Reaction haben wir einige weitere Säureester dieser Gruppe auf ihr Verhalten zu substituirten Alkyliden-Iminbasen untersucht.

#### Acetonoxalsäureester und Benzalanilin.

Aequimolekulare Mengen der beiden Verbindungen wurden auf dem Wasserbade zusammen geschmolzen. Es entweichen Alkoholdämpfe, und bald wird die Masse fest. Die Substanz ist schwer zu reinigen, denn sie ist in fast allen Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Aus siedendem Amylalkohol erhält man weisse, bei 239—240° sich zersetzende Nadeln, welche in Benzol mit ätherischem Eisenchlorid blutrothe Färbung geben. Die Verbindung hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



und ist wohl als Enolform des Bihydro-biphenyl-biketo-Acetylpyrrols aufzufassen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ . Ber. C 73.72, H 5.12.

Gef. » 74.03, » 5.70.

Durch Erwärmen mit Alkohol und freiem Hydroxylamin im Ueberschusse erhielten wir ein in den gebräuchlichen Solventien sehr schwerlösliches Oxim, das am besten aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Benzol umkristallisiert wird. Schmp. 213—215°.

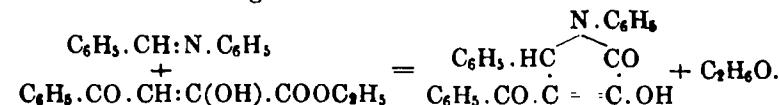
$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3(\text{NOH})$ . Ber. C 70.13, H 5.19.

Gef. » 69.94, » 5.42.

### Acetophenonoxalester und Benzalanilin.

Das auf dem Wasserbade geschmolzene gleichmolekulare Gemisch der Ingredientien wird nach kurzer Zeit, unter Entwicklung von Alkoholdämpfen, fest. Man krystallisiert aus viel siedendem Alkohol um und erhält so gelblich-weisse, bei 250—252° sich zersetzende, in den meisten Solventien schwerlösliche Krystalle.

Mit ätherischem Eisenchlorid giebt die Substanz in Benzol intensive blutrothe Färbung:



Wir betrachten sie als die Enolform des Bihydro-biphenyl-biketo-Benzoylpyrrols.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ . Ber. C 77.74, H 4.79.

Gef. • 77.72, • 5.11.

Das mit freiem Hydroxylamin entstehende, bei 213—215° sich zersetzende Oxim wird am besten durch Zusatz von Ligroin zu seiner Benzollösung rein erhalten.

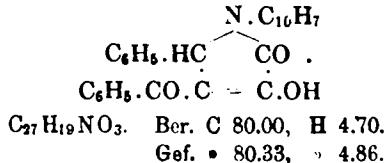
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_3(\text{NOH})$ . Ber. C 74.59, H 4.86.

Gef. • 74.51, • 5.35.

### Acetophenonoxalester und Benzal- $\beta$ -Naphtylamin.

Aus einer kalt bereiteten Lösung gleichmolekularer Mengen der Ingredientien scheidet sich nach einiger Zeit ein in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Körper ab, der aus heißem Xylo umkrystallisiert wurde. Zersetzungspunkt 252—254°.

Die Substanz giebt in Benzol mit ätherischem Eisenchlorid blutrothe Färbung und ist in Analogie mit den bisher erwähnten Verbindungen als Enolform des Bihydro-biketo-phenyl- $\beta$ -naphyl-Benzoylpyrrols aufzufassen.



### Synthese des Benzalacetonoxalsäureesters.

Um noch ein weiteres Beispiel der hier betrachteten Reaction anführen zu können, wurde der bisher nicht bekannte Benzalacetonoxalester dargestellt. Zu einer gut gekühlten, absolut alkoholischen Lösung von Natriumäthylat wird die entsprechende Menge eines gleichmolekularen Gemisches von Benzalaceton und Oxalsäureester portionenweise hinzugegeben.

Nach 12 Stunden hat sich das Natriumsalz des gewünschten Esters als compacte gelbe Masse abgeschieden, zu welcher man ohne vorherige Filtration 2—3 Volume Wasser mit Eisstücken und hierauf verdünnte Salzsäure im Ueberschuss zusetzt. Der sich sogleich abscheidende, intensiv gelb gefärbte Ester wird aus siedendem Alkohol umkristallisiert, woraus er sich in dicken, schwefelgelben, centimeterlangen Nadeln abscheidet.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, in der Wärme leicht löslich, schmilzt ohne Zersetzung bei 84° und giebt in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid dunkelrothe Farbreaction.

Nach dem in der vorhergehenden Mittheilung Gesagten glauben wir dem Ester folgende Constitutionsformel zutheilen zu müssen:



$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 68.30, H 5.69.

Gef. • 68.62, • 5.89.

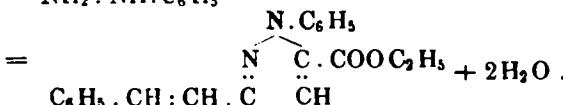
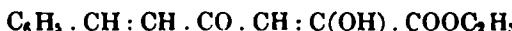
#### Benzalacetonoxalester und Phenylhydrazin.

Die Mischung der beiden Ingredientien wird in Eisessiglösung auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Erkalten scheidet Wasser eine feste, grau-weiße Masse ab, welche aus verdünntem Weingeist umkristallisiert wird.

Die Verbindung ist schwer völlig rein zu erhalten. Die Krystalle behalten stets einen schwachen grau-röthlichen Schimmer. Schmelzpunkt 120°.

Es ist hier, wie zu erwarten war, ein Pyrazolderivat entstanden:



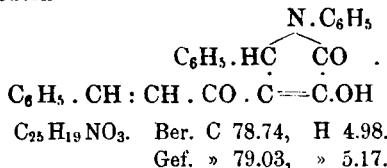
$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 75.47, H 5.66.

Gef. • 76.01, • 5.85.

#### Benzalacetonoxalester und Benzalanilin.

Aus der kalt bereiteten, filtrirten Benzollösung äquivalenter Mengen der Ingredientien hatte sich nach 24 Stunden das erwartete Condensationsproduct als gelbliche krystallinische Masse abgeschieden. Dieselbe wurde mit Ligroin gut ausgewaschen und direct analysirt. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, schmilzt bei

230—231° und ist als Enolform des Bihydrobiphenylbiketocinnamyl-pyrrols zu betrachten:



In Benzol mit ätherischem Eisenchlorid giebt die Verbindung dunkelrote Färbung.

Bisher hatten wir nur mit Estern gearbeitet, welche in Gegenwart von Natriumäthylat entstanden waren, und die wir aus schon angeführten Gründen als Enolformen, d. h. als ungesättigte *a*-Oxysäureester betrachten. Dieselben, sowie die aus ihnen entstehenden substituierten Pyrrole, gaben alle mit Eisenchlorid intensive rothe Farbreactionen.

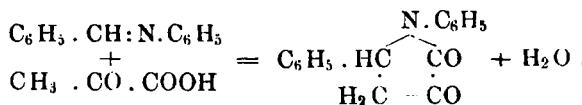
Um nun auch eine wahre, mit Eisenchlorid sich nicht färbende Ketoform zu untersuchen, studirten wir die Condensation von

#### Brenztraubensäure und Benzalanilin.

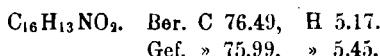
Die Reaction verläuft nicht glatt und giebt leicht syrupförmige rothe Massen.

Am besten verfährt man folgendermaassen:

Brenztraubensäure (1 Mol.) wird mit viel Benzol vermischt, worin sie übrigens nur wenig löslich ist, und zu dieser stets bewegten und gekühlten Mischung giebt man tropfenweise eine Benzollösung von Benzalanilin (1 Mol.) hinzu. Es bildet sich sogleich eine röthliche halbfeste Masse, welche sich anfangs an die Gefäßwandungen hängt, aber bald zu einem gelblichen Pulver zerfällt. Da die Substanz beim Umlösen sich leicht in einen rothen unerquicklichen Syrup verwandelt, so wurde sie ohne Weiteres analysirt. Hieraus erklärt sich die etwas ungenügende Kohlenstoffbestimmung. Zersetzungspunkt 147—148°.



Dieses Bihydrobiphenylbiketopyrrol giebt, wie auch die Brenztraubensäure, in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid keine Farbenreaction.



Pisa, 12. Mai 1898.