

Zur Analyse wurde die Substanz frisch über Baryumoxyd sublimirt.

0.1199 g Sbst.: 0.2913 g CO₂, 0.1215 g H₂O.

0.1518 g Sbst.: 29.8 ccm N (25.5°, 762.5 mm).

C₇H₁₄N₂. C 66.67, H 11.11, N 22.22.
» 66.26, » 11.26, » 21.97.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

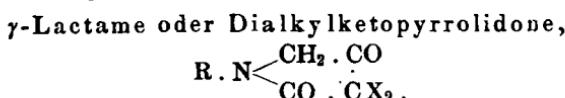
178. M. Conrad und K. Hock: Ueber 4-4-Dimethyl-3-Keto-5-pyrrolidon und dessen Derivate.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.)

[Eingegangen am 22. April.]

Nachdem das Halogen der Bromdialkylacetessigester durch Hydroxyl, Cyan und andere Radicale ersetzbär ist, konnte man erwarten, dass durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen:

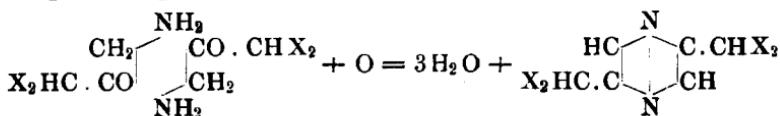
γ-Amidodialkylacetessigester, R.NH.CH₂.CO.CX₂.COOX, entstünden, denen die Fähigkeit zukommen muss, unter Abspaltung von Alkohol in cyclische Säureamide:



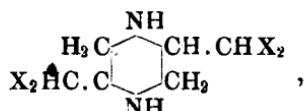
überzugehen. Aus diesen Verbindungen werden sich dann

α-Amidoketone, R.NH.CH₂.CO.CHX₂, gewinnen lassen.

Da die Amidodialkylacetone durch Condensation zweier Moleküle bei gleichzeitiger Oxydation nach der Gleichung:

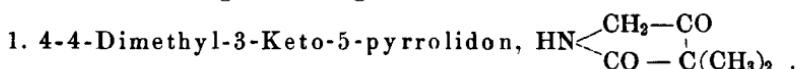


in Pyrazine und diese wieder durch Reduction in Piperazine:



umgewandelt werden können, so sind die Bromdialkylacetessigester als schätzbares Ausgangsmaterial für die Darstellung einzelner Vertreter dieser verschiedenen Körpergruppen zu betrachten. Wir haben

deshalb den Bromdimethylacetessigester in dieser Richtung bearbeitet und theilen im Folgenden die gewonnenen Resultate mit.



Von den in der Literatur erwähnten Pyrrolidonen seien folgende als bemerkenswerth aufgeführt:

1. 2-Pyrrolidon (Butyrolactam)¹⁾;
2. 2-Methyl-5-pyrrolidon²⁾;
3. 1-Phenyl-2-pyrrolidon³⁾;
4. 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrrolidon-2-carbonsäure⁴⁾;
5. 2-Methyl-5-pyrrolidon-2-carbonsäureamid⁵⁾;
6. 1-Aethyl-2-methyl-5-pyrrolidon-2-carbonsäure⁶⁾;
7. Succinimid und Succinanil;
8. 1,5-Diphenyl-3-keto-2-pyrrolidon-4-carbonsäure⁷⁾;
9. 1-Phenyl-3-ketosuccinimid (Oxalessigsäureanil)⁸⁾;
10. 4,4-Dimethyl-5-pyrrolidon⁹⁾.

Das 4,4-Dimethyl-3-keto-5-pyrrolidon, das zu dem früher beschriebenen Lacton der γ -Oxy- α - α -dimethylacetessigssäure¹⁰⁾ in naher Beziehung steht, bildet sich, wenn Bromdimethylacetessigester mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak oder mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumcarbonat längere Zeit zusammen stehen bleibt. Wir verfuhren meist in folgender Weise. Bromdimethylacetessigester wurde mit einer wässrigen Lösung der gleichen Menge Ammoniumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur oftmals geschüttelt. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde das Gemenge noch 5—10 Stunden auf etwa 40° erwärmt, bis die ölige Esterschicht vollständig verschwunden war. Aus der zur Syrupdicke eingeengten Flüssigkeit kam nach einigen Tagen eine grössere Menge Krystalle heraus. Diese wurden abgesaugt, gepresst und durch mehrmaliges Auskochen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Benzol und Alkohol von dem beigemengten Bromammonium befreit und dann durch Umkrystallisiren aus siedendem Essigester, Methyl- oder Aethyl-Alkohol weiter gereinigt. Nach dieser Behandlung bekamen wir aus 100 Theilen Bromester etwa 50 Theile der neuen Verbindung.

Das Dimethylketopyrrolidon bildet farblose, grosse, gut ausgebildete Krystalle, die bei 144° schmelzen. Mehrmals, wenigstens

¹⁾ Diese Berichte 22, 3338.

²⁾ Diese Berichte 19, 2414; 20, 250; 22, 1860; Beilstein 4, 24.

³⁾ Diese Berichte 28, 59. ⁴⁾ Diese Berichte 22, 2366.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 708. ⁶⁾ Diese Berichte 23, 709.

⁷⁾ Diese Berichte 30, 602. ⁸⁾ Diese Berichte 24, 1251.

⁹⁾ Chem. Centralblatt 70 (1899, I), 873.

¹⁰⁾ Diese Berichte 31, 2726.

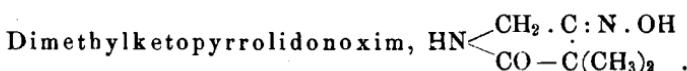
bei Versuchen im Kleinen, konnte die Beobachtung gemacht werden, dass die auf 148—150° erhitzte und dann durch rasches Abkühlen wieder erstarrte Substanz nunmehr bei 107° sich verflüssigte. Das Dimethyl-Ketopyrrolidon löst sich fast nicht in Aether und Petroläther, dagegen leicht in Wasser, Alkohol, Holzgeist, siedendem Benzol und Essigester. Die wässrige Lösung reagiert neutral, schmeckt schwach bitter, giebt mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid keine Niederschläge und mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung:

0.1010 g Sbst.: 0.2095 g CO₂, 0.0625 g H₂O.

0.1889 g Sbst.: 17.8 ccm N (8°, 758 mm).

C₆H₉NO₂. Ber. C 56.69, H 7.08, N 11.02.

Gef. » 56.58, » 6.87, » 11.12.



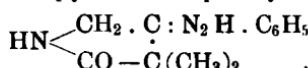
Wird die wässrige Lösung von Dimethylketopyrrolidon mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat etwa 10 Minuten erwärmt, so scheidet sich das Oxim als feste weisse Substanz ab, die nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist bei 230° schmilzt und sich hierbei gelb färbt.

0.1069 g Sbst.: 0.1990 g CO₂, 0.070 g H₂O.

0.1208 g Sbst.: 20.7 ccm N (19°, 747 mm).

C₆H₁₀O₂N₂. Ber. C 50.65, H 7.09, N 19.75.

Gef. » 50.78, » 7.33, » 19.47.



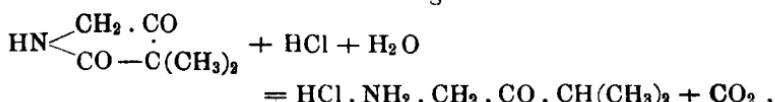
fällt aus der wässrigen Lösung des Dimethylketopyrrolidons auf Zusatz von überschüssigem essigsaurer Phenylhydrazin nach wenigen Minuten aus. Die in siedendem Methylalkohol gelöste Substanz kry stallisiert beim Erkalten in langen, weissen Prismen, die bei 162° erweichen und bei 168° vollständig schmelzen.

0.1400 g Sbst.: 24 ccm N (20°, 747 mm).

C₁₂H₁₅N₃O. Ber. N 19.39. Gef. N 19.39.

2. Amidodimethylaceton (1-Amino-3-methyl-2-butanon), NH₂ · CH₂ · CO · CH(CH₃)₂.

Das Dimethylketopyrrolidon spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler oder rascher bei 120° im zugeschmolzenen Rohr nach der Gleichung:



in Kohlendioxyd und Amidodimethylacetonchlorhydrat. Dampft man die wässrige Lösung vollständig zur Trockne ein, kocht den Rückstand zur Entfernung von Spuren unzersetzen Ausgangsmaterials mehrmals mit Essigester aus und nimmt dann den Rückstand in wenig siedendem Alkohol auf, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels oder durch Fällung mit Aether das

Amidodimethylacetonchlorhydrat

in Form perlmuttenglänzender, weisser Schuppen, die bei 165° schmelzen.

0.155 g Sbst.: 0.2485 g CO₂, 0.1165 g H₂O.

0.346 g Sbst.: 30.4 ccm N (10°, 747 mm).

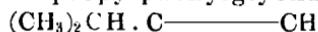
0.350 g Sbst.: 0.368 g AgCl.

C₅H₁₁ON.HCl. Ber. C 48.64, H 8.72, N 10.18, Cl 23.79.

Gef. » 43.72, » 8.35, » 10.34, » 26.00.

Das Amidodimethylaceton setzt sich auf Zusatz von Kalilauge zu einer concentrirten Lösung des Chlorhydrats als ein dickflüssiges Oel ab. Es besitzt stark reducirende Eigenschaften und scheidet aus Fehling'scher Lösung sofort Kupferoxydul, aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber, aus Sublimat Quecksilber aus. Wegen seiner raschen Veränderlichkeit kann der Körper in reinem Zustande nicht isolirt werden.

Isopropylphenylglyoxalosazon,

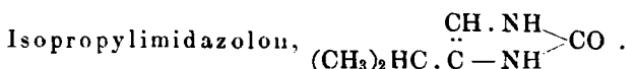


In ähnlicher Weise, wie durch Phenylhydrazin Glucosamin in Phenylglucosazon¹⁾, Amidoaldehyd in Glyoxalphenylosazon²⁾ und Amidoaceton in Methylphenylglyoxalosazon³⁾ verwandelt wird, lässt sich Amidodimethylacetonchlorhydrat in dasselbe Isopropylphenylglyoxalosazon überführen, das der Eine von uns schon früher⁴⁾ aus Isobutyrylformaldehyd dargestellt hat.

Als wir eine Mischung von 1.2 g Amidodimethylacetonchlorhydrat, 1.2 g Natriumacetat, 2.8 g Phenylhydrazin, 2.8 g Eisessig und 40 ccm Wasser entsprechend der Vorschrift von Emil Fischer 5 Stunden auf 50° erwärmt hatten, bildeteu sich hellgelb gefärbte Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 115° schmolzen.

0.1618 g Sbst.: 28.2 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₇H₂₀N₄. Ber. N 20.00. Gef. N 19.80.



Werden äquimolekulare Mengen Amidodimethylacetonchlorhydrat und Kaliumcyanat in wässriger Lösung erhitzt, so krystallisiert beim

¹⁾ Diese Berichte 19, 50.

²⁾ Diese Berichte 26, 95.

³⁾ Diese Berichte 26, 2202.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 862.

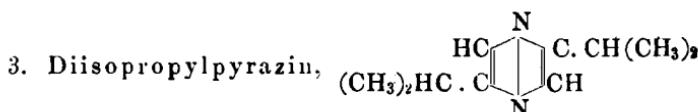
Erkalten eine weisse Substanz aus, die nach dem Auswaschen und Umlösen bei 220° schmilzt.

0.1064 g Sbst.: 0.2213 g CO₂, 0.0774 g H₂O.

0.1322 g Sbst.: 25 ccm N (14°, 748 mm).

C₆H₁₀N₂O. Ber. C 57.14, H 7.94, N 22.22.
Gef. » 56.74, » 8.08, » 22.02.

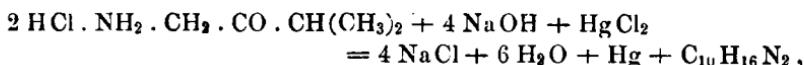
Die Analyse ergiebt, dass nicht der erwartete Harnstoff, sondern ein um ein Molekül Wasser ärmeres Condensationsproduct, dem wahrscheinlich die obige Formel zukommt, entstanden ist. Aehnliche Beobachtungen machten H. Rupe¹⁾ und S. Gabriel²⁾ bei Amidoacetophenon und Amidopropylmethylketon.



Bekanntlich gehen alle Amidocarbonylverbindungen von dem Typus



durch Zusammentritt zweier Moleküle unter Austritt von Wasser und Wasserstoff in Pyrazine über. Einem eingehenden Studium ist diese Körpergruppe neuerdings von C. Stöhr³⁾ unterzogen worden. Zur Darstellung des Diisopropylpyrazins schlugen wir den von S. Gabriel⁴⁾ angegebenen Weg ein. Entsprechend der Gleichung:



versetzten wir eine Lösung von 65 g Amidodimethylacetonchlorhydrat in 500 ccm Wasser mit 250 ccm 33-prozentiger Natronlauge und einer concentrirten Lösung von 150 g Quecksilberchlorid. Es wurde dann so lange mit Wasserdämpfen destillirt, bis das Destillat mit Quecksilberchlorid keine Trübung mehr zeigte. Erhitzt man in diesem Falle noch weiter, so erhält man im Kühlrohr eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers, der nicht weiter untersucht wurde. Zum Zweck stärkerer Concentration destillirten wir das übergegangene Wasser sammt Oeltröpfchen nochmals mit Wasserdämpfen und extrahirten dann das Destillat so lange mit Aether, bis die wässrige Schicht mit Quecksilberchlorid sich nicht mehr trübte. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel siedet glatt bei 206—207°.

¹⁾ Diese Berichte 27, 582.

²⁾ Diese Berichte 27, 1038.

³⁾ Jour. für prakt. Chem. 47, 439; 48, 18; 49, 392; 51, 449; 53, 201; 54, 481; 55, 49, 281.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2208; 27, 1037.

0.094 g Sbst.: 0.250 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

0.245 g Sbst.: 35.6 ccm N (13°, 748 mm).

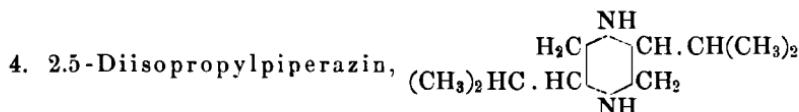
C₁₀H₁₆N₂. Ber. C 73.09, H 9.82, N 17.07.

Gef. » 72.55, » 10.06, » 16.98.

Das 2.5-Diisopropylpyrazin stellt eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit von jasminähnlichem Gemisch dar.

Das specifische Gewicht beträgt 0.924 bei 15°.

Es konnte durch Abkühlung mit Eis und Kochsalz nicht zum Erstarren gebracht werden. In Wasser ist die Substanz ziemlich löslich, die wässrige Lösung verhält sich gegen Lakmus neutral und giebt mit Sublimatlösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Diisopropylpyrazin liefert mit Bromwasser ein schwer lösliches, gelbes, krystallinisches Additionsproduct, das beim längeren Aufbewahren, rasch beim Lösen in Alkohol unter Abgabe von Brom wieder in den ursprünglichen Körper sich zurückverwandelt, wie dies von F. Treadwell¹⁾ beim 2.5-Dimethyl-3.6-Diäthylpyrazin beobachtet wurde.



Die Pyrazine nehmen beim Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit metallischem Natrium leicht und quantitativ 6 Atome Wasserstoff auf und gehen in die Hexahydrogruppe — Piperazine — über²⁾. So erhielten wir als Product der Reduction des Diisopropylpyrazins das Diisopropylpiperazin. Wir trugen in die heisse, alkoholische Lösung des Pyrazins etwa die sechsfache Menge des zur Reduction erforderlichen Metalls ein, versetzten dann die Lösung mit Wasser und schüttelten mit Chloroform aus. Der größte Theil des Chloroforms kann im Wasserbade abdestillirt werden, ohne dass eine nennenswerthe Menge der neuen Base übergeht.

Wird der letzte Rest des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so bleibt eine feste, weisse Masse zurück, die durch Waschen mit Aether, in welchem sie sehr wenig löslich ist, und durch Umkristallisiren aus Benzol oder Chloroform gereinigt wird.

Das so gewonnene Diisopropylpiperazin schmilzt bei 58° zu einer farblosen Flüssigkeit, ist leicht sublimirbar und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Es siedet glatt bei 234°. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch.

Diisopropylpiperazinchlorhydrat, C₁₀H₂₂N₂ · 2 HCl.

Als wir eine Lösung von 1.7 g Diisopropylpiperazin in 5 ccm Wasser mit 3 ccm concentrirter Salzsäure versetzten, schied sich so-

¹⁾ Diese Berichte 14, 1468, 2161.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 47, 491; 55, 49.

fort das Chlorhydrat als weisse, krystallinische Substanz aus. In Wasser ist das Salz ziemlich leicht, in überschüssiger Salzsäure und absolutem Alkohol dagegen schwer löslich. Es schmilzt bei 220° unter gleichzeitiger Sublimation. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt.

0.1210 g Sbst.: 0.2175 g CO₂, 0.1055 g H₂O.

0.309 g Sbst.: 0.362 g AgCl.

C₁₀H₂₂N₂.2HCl. Ber. C 49.34, H 9.94, Cl 28.74.

Gef. » 49.00, » 9.75, » 28.96.

Harnsaures Diisopropylpiperazin bildet beim Eindunsten seiner wässrigen Lösung rautenförmige, farblose Krystalle. 100 g Lösung enthielten bei 20° 2.56 g Salz.

Behandelt man das Chlorhydrat des Diisopropylpiperazins nach dem von C. Stöhr angegebenen Verfahren¹⁾ mit Natriumnitrit, so bilden sich in der wässrigen Lösung sofort farblose Krystalle, die in Aether und Alkohol leicht löslich sind und glatt bei 136° schmelzen. Die Substanz, die nicht weiter untersucht wurde, ist jedenfalls Dinitrosodiisopropylpiperazin.

Die wässrige Lösung von Diisopropylpiperazinechlorhydrat gibt auf Zusatz von Bromwasser einen gelben Niederschlag, der sich in Alkohol löst und daraus in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten ist. Lässt man diese einige Tage an der Luft stehen, so werden sie unter Abgabe von Brom vollständig farblos; sie sind nun in Alkohol schwer und in Wasser leicht löslich und erwiesen sich als bromwasserstoffsaures Diisopropylpiperazin. Eine analoge Beobachtung haben A. Schmidt und G. Wichmann²⁾ beim Piperazin gemacht.

5. Nitrosoimido-bisdimethylaceton, NO.N[CH₂.CO.CH(CH₃)₂]₂.

Wird die bei der Darstellung des Dimethylketopyrrolidons zurückbleibende syrpartige Mutterlauge so lange mit Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt, als noch Kohlensäure entweicht, dann die Reactionsmasse mit Thierkohle behandelt und eingeengt, so bleibt ein krystallinisches Gemenge der Chlorhydrate des Amidodimethylacetons und des Imidobisdimethylacetons zurück. Das Chlorhydrat der letzteren Verbindung ist in Wasser und besonders in Weingeist schwerer löslich, als das der ersten. Trotzdem konnte die Substanz nicht genügend analysenrein dargestellt werden. Dagegen gelang es leicht, die Nitrosoverbindung zu isoliren. Als die wässrige Lösung des Chlorhydrats von Imidobisdimethylacetone mit der äquimolekularen Menge Natriumnitrits zusammengebracht wurde, fiel die Nitrosoverbindung in Gestalt farbloser Nadeln aus. Dieselbe ist in heißen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 47, 504.

²⁾ Diese Berichte 24, 3244.

Wasser leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. Auch in Aether, weniger leicht in Alkohol ist die Verbindung löslich. Sie schmilzt bei 112°.

0.1055 g Sbst.: 0.217 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

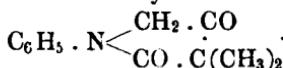
0.3220 g Sbst.: 37.8 ccm N (16°, 745 mm).

C₁₀H₁₈N₂O₃. Ber. C 56.02, H 8.47, N 13.16.

Gef. » 56.11, » 8.86, » 13.07.

Hierdurch ist der Nachweis geliefert, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromdimethylacetessigester, außer Amidodimethylacetessigester bzw. Dimethylketopyrrolidon, als Nebenprodukt noch Imidobisdimethylacetessigester auftritt.

6. 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3-keto-5-pyrrolidon,



Lässt man eine ätherische Lösung von 22.3 g Bromdimethylacetessigester und 18.6 g Anilin mehrere Tage stehen, so tritt eine vollständige Umsetzung ein. Die von Anilinbromhydrat abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers ein Oel, das auf Zusatz von Wasser alsbald erstarrt. Das noch etwas gelblich gefärbte Rohproduct wird aus warmem Methylalkohol in farblosen Krystallen erhalten und erwies sich als

Anilidodimethylacetessigester, C₆H₅ · NH · CH₂ · CO · C(CH₃)₂ · COOCH₃.

0.110 g Sbst.: 0.267 g CO₂, 0.072 g H₂O

0.3231 g Sbst.: 16.5 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₃H₁₇O₃N. Ber. C 66.35, H 7.28, N 5.92.

Gef. » 66.21, » 7.33, » 6.08.

Die Verbindung schmilzt bei 64°; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und wässriger Salzsäure. Nach längerem Stehen an der Luft verflüssigen sich die Krystalle. Beim Erhitzen auf 160—180°, ebenso aber auch beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure spaltet der Anilidester Methylalkohol ab und giebt

Phenyldimethylketopyrrolidon.

0.1028 g Sbst.: 0.2662 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

0.204 g Sbst.: 12.5 ccm N (22°, 752 mm).

C₁₂H₁₃O₂N. Ber. C 70.84, H 6.45, N 6.91.

Gef. » 70.64, » 6.68, » 6.91.

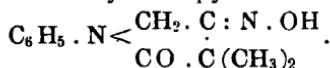
Das Phenyldimethylketopyrrolidon schmilzt bei 104° und siedet unzersetzt bei 315—316°. Die farblosen Krystalle sind unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser, dagegen lösen sie sich reichlich in Chloroform, Essigester und siedendem Weingeist. Die alkoholisch-wässrige Lösung reagiert neutral, färbt sich nicht mit Eisenchlorid und gibt keine Fällung mit Platinchlorid. Derselbe

Körper entsteht auch unter Abspaltung von Blausäure und Methylalkohol, wenn Anilin mit Cyandimethylacetessigester auf 140—150° erhitzt wird.

0.2129 g Sbst.: 13.2 ccm N (25°, 752 mm).

$C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.91. Gef. N 7.22.

Phenyldimethylketopyrrolidonoxim,



Als 1.4 g Phenylketopyrrolidon mit 1.4 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 1.2 g Natriumbicarbonat in verdünnter alkoholischer Lösung etwa 1/2 Stunde am Rückflusskühler erhitzt wurden, fiel nach dem Verdunsten des Alkohols auf Wasserzusatz das Oxim in glänzend weissen Prismen (Schmp. 168°) aus.

0.1115 g Sbst.: 0.2687 g CO_2 , 0.0662 g H_2O .

0.1266 g Sbst.: 0.3055 g CO_2 , 0.0760 g H_2O .

0.1225 g Sbst.: 13.8 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{12}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 66.03, H 6.42, N 12.87.

Gef. » 65.74, 65.82, » 6.64, 6.72, » 12.84.

Phenylhydrazonverbindung, $C_6H_5 \cdot N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$

Erwärmt man gleiche Mengen Pyrrolidon und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, verdunstet dann den Alkohol und setzt verdünnte Essigsäure hinzu, so fällt das neue Reactionsproduct aus. Durch Auswaschen mit wenig Aether und Petroläther und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol lässt es sich leicht rein gewinnen. Es bildet farblose Blättchen, die bei 180° sich gelb färben und sintern, aber erst bei 196° vollständig schmelzen.

0.113 g Sbst.: 0.3044 g CO_2 , 0.0701 g H_2O ,

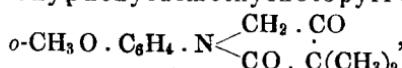
0.1268 g Sbst.: 16.5 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{18}H_{19}N_3O$. Ber. C 73.64, H 6.53, N 14.36.

Gef. » 73.56, » 6.89, » 14.52.

In gleicher Weise wie Anilin wirken auch Amidophenoläther auf Bromdimethylacetessigester ein. So wurde noch dargestellt:

o-Methoxyphenylketopyrrolidon,



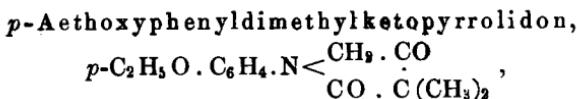
aus *o*-Anisidin. Die Verbindung bildet farblose, bei 132° schmelzende Krystalle.

0.1117 g Sbst.: 0.2728 g CO_2 , 0.0609 g H_2O .

0.3005 g Sbst.: 16 ccm N (9°, 743 mm).

$C_{13}H_{15}NO_3$. Ber. C 66.91, H 6.48, N 6.02.

Gef. » 66.62, » 6.10, » 6.26.



dargestellt mittels *p*-Phenetidin, ist eine weisse, krystallinische, bei 130° schmelzende Substanz.

0.1565 g Sbst. : 0.3880 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

0.4265 g Sbst. : 21 ccm N (10°, 750 mm).

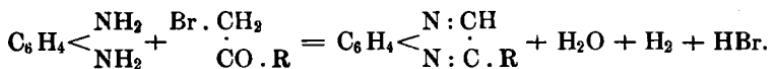
C₁₄H₁₇NO₃. Ber. C 68.01, H 6.90, N 5.68.
Gef. » 67.70, » 7.09, » 5.81.

M. Scholtz und P. Friemehlt¹⁾ haben kürzlich constatirt, dass 1.4-Dibrompentan mit *p*-Toluidin und mit *m*-Nitranilin Pyrrolidinderivate liefern, dass dagegen bei den betreffenden *o*-Substitutionsproducten des Anilins eine Ringschliessung nicht möglich ist. Die Bildung des *o*-Methoxyphenyldimethylketopyrrolidons beweist, dass eine derartige Verhinderung der Ringschliessung durch einen Ortho-Substituenten bei der Einwirkung von aromatischen Aminen auf Bromdimethylacetessigester nicht stattfindet.

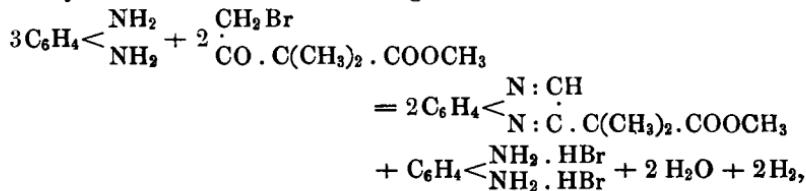
179. M. Conrad und K. Hock: Ueber die Einwirkung von *o*-Phenyldiamin auf Bromdimethylacetessigester.

(Eingegangen am 22. April.)

O. Hinsberg hat nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von α -halogensubstituirten Ketonen auf aromatische *o*-Diamine die Reaktion in folgender Weise verläuft:



Dem entsprechend musste aus Bromdimethylacetessigester und *o*-Phenyldiamin nach der Gleichung:



ein Chinoxalindimethylessigester entstehen.

Um zu diesem Körper zu gelangen, wurde eine methylalkoholische Lösung von 32 g Phenylendiamin und 44.6 g Bromdimethylacetessigester etwa eine Stunde im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, dann der Methylalkohol verdunstet und der Rückstand mit Wasser

¹⁾ Diese Berichte 32, 849.