

12. Erich Benary, Fritz Reiter und Helene Soenderop: Über die Acylierung des β -Amino-crotonsäureesters und ver- wandter Verbindungen¹⁾. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. November 1916.)

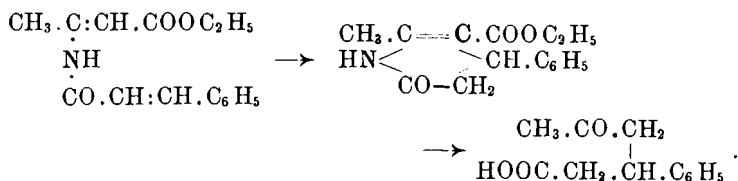
Früher ist gezeigt worden²⁾, daß Chlor-acetylchlorid, mit β -Amino-crotonsäureester in Gegenwart von Pyridin in Reaktion gebracht, am Kohlenstoff des Esters unter Bildung des Chloracetyl- β -amino-crotonsäureesters, $\text{CH}_3\text{.C(NH}_2\text{):C(CO.CH}_2\text{Cl).COO.C}_2\text{H}_5$, angreift, während Acetyl- und Benzoylchlorid unter den gleichen Bedingungen je zwei isomere, als α - und β -Verbindungen unterschiedene Stickstoffderivate liefern. Da vermutet wurde, daß für den Eintritt des Säurerestes am Kohlenstoff oder Stickstoff die Stärke der dem angewandten Säurechlorid zugrunde liegenden Säure maßgebend wäre, so wurden verschiedene Säurechloride ausgewählt und in analoger Weise mit dem Aminoester oder ihm ähnlicher Substanzen zusammengebracht, um so womöglich eine Gesetzmäßigkeit zu ermitteln, nach der Angriff am Kohlenstoff oder Stickstoff erfolgt. Störend wirkte bei den Versuchen leider die leichte Spaltbarkeit der Aminoverbindungen durch saure Agenzien. Von den 3 Nitro-benzoylchloriden, die zunächst auf den Aminoester zur Einwirkung gelangten, führten die *meta*- und *para*-Verbindung zu je 2 isomeren Stickstoffderivaten, wie die Spaltbarkeit zu den entsprechenden Nitro-benzamiden ergab; ihr Verhalten ist also dem des Benzoylchlorids analog. Dagegen ließ sich bei Anwendung von *o*-Nitrobenzoylchlorid aus dem Reaktionsgemisch nur *o*-Nitrobenzamid isolieren. Ebenso lieferten die 3 Brom-benzoylchloride keine normalen Produkte; *o*- und *m*-Brom-benzoylchlorid gaben nur die entsprechenden Amide, *p*-Brom-benzoylchlorid führte nur zum *p*-Brom-benzoesäure-anhydrid. Versuche mit Acetyl-salicylsäurechlorid verliefen völlig negativ. Dibrom-salicylsäurechlorid gab, mit Amino-crotonester in Reaktion gebracht, nur eine Substanz, die sich als ein Dibrom-salicylid erwies. Dieses Salicylid ist verschieden von dem von Anschütz³⁾ beim Erhitzen von Dibrom-salicylsäurechlorid im Vakuum über seinen Schmelzpunkt erhaltenen und auch von dem Produkt, das bei der Einwirkung von Pyridin auf Dibrom-

¹⁾ Die Versuche mit β -Amino-crotonester hat Fritz Reiter, die mit Acetyl- und Benzoyl-acetonamin Helene Soenderop ausgeführt.

²⁾ B. 42, 3912 [1909]. ³⁾ A. 346, 328 [1906].

salicylsäurechlorid in Acetonlösung nach Jackson und Earle¹⁾ entsteht. Führt man letztere Reaktion in ätherischer Lösung aus, so bildet sich das gleiche Salicylid, wie es in Gegenwart von Amino-crotonester gewonnen wurde.

Zimtsäurechlorid lieferte mit dem Aminoester bei Anwesenheit von Pyridin ein Stickstoffderivat, wie sich aus dem Verhalten beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure ergab. Dabei resultierte eine Säure, die sich als β -Phenyl- γ -acetylbuttersäure erwies²⁾. Ihre Bildung dürfte so zu erklären sein, daß zunächst intermediär ein partiell hydrierter Pyridin-Ring entsteht, der dann unter Abspaltung von Ammoniak, Verseifung der Estergruppe und Kohlensäure-Entwicklung gesprengt wird:

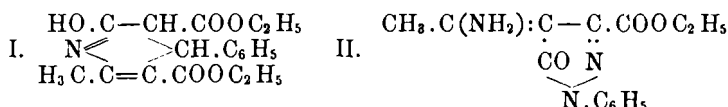


Die Aufspaltung der hypothetischen Pyridinverbindung hat nichts Auffallendes an sich; ein ähnlicher Fall liegt beim Phenyl-oxy-dihydropicolin-dicarbonsäureester³⁾ (I.) vor, der mit konzentrierter Salzsäure gleichfalls β -Phenyl- γ -acetyl-buttersäure gibt. Die Isolierung der hypothetischen Pyridinverbindung erschien möglich bei Einwirkung von Natrium-aminocrotonester auf Zimtsäureester; dabei resultierte jedoch lediglich der oben beschriebene Cinnamoyl-amino-crotonester neben einem Isomeren. Letzteres erwies sich gleichfalls als Stickstoffderivat, indem es mit Brom zusammengebracht, Dibrom-hydrozimtsäure-amid lieferte. Es dürfte als das stabile Isomere aufzufassen und demnach als β -Verbindung zu bezeichnen sein zum Unterschied von der isomeren α -Verbindung, da letztere erheblich höher schmilzt und bei solchen Isomeriefällen die stabilen Substanzen im allgemeinen den niedrigeren Schmelzpunkt haben. Eine Umwandlung des einen in das andere Isomere war nicht durchführbar. Im Gegensatz zur β - gab die α -Verbindung mit Brom ein Dibrom-Additionsprodukt, das sich aus Dibrom-hydrozimtsäurechlorid und Amino-crotonester nicht synthetisieren ließ, vielmehr wurde bei dieser Reaktion nur Dibrom-hydrozimtsäure-amid gewonnen.

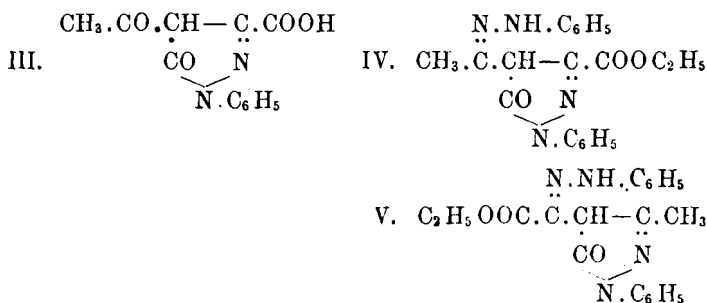
¹⁾ Am. Soc. 28, 104 [1906]. ²⁾ Vorländer, A. 294, 322 [1897]

³⁾ Knoevenagel, B. 31, 763 [1898].

Endlich wurde noch Oxalesterchlorid mit dem Aminoester bei Gegenwart von Pyridin zur Reaktion gebracht. Dabei entsteht ein Äthoxalyl-aminocrotonsäureester, der sich als Kohlenstoffderivat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{COO C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$, erwies, wie sich aus seinem Verhalten gegenüber Phenylhydrazin ergab. Erwärmt man damit den Ester in essigsaurer Lösung, so gewinnt man schöne, orangefarbene Nadeln eines Körpers, der seiner Zusammensetzung nach unter Eintritt von 1 Mol. Phenylhydrazin in das Molekül und Abspaltung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Alkohol entstanden ist. Es findet demnach Phenylhydrazon- und nachfolgend Pyrazolon-Bildung statt, so daß dem Körper die Formel II zuzuschreiben ist.



Kocht man ihn mit Natronlauge, so wird nicht nur die Estergruppe verseift, sondern auch gleichzeitig Ammoniak abgespalten. Man gelangt so zu einer 1-Phenyl-4-acetyl-pyrazolon-3-carbonsäure von der Formel III; sie ist ein Enol, da ihre alkoholische Lösung von Eisenchlorid rot gefärbt und beim Titrieren nahezu die für eine zweibasische Säure erforderliche Menge Lauge verbraucht wird. Anders wie in essigsaurer Lösung reagiert der Äthoxalyl-aminocrotonester in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin. Dabei resultiert eine Substanz der Bruttoformel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$; sie entsteht unter Beteiligung von 2 Mol. Phenylhydrazin und Abspaltung von je 1 Mol. Wasser, Alkohol und Ammoniak. Der Reaktionsverlauf erklärt sich so, daß erstens die Aminogruppe des Esters durch einen Phenylhydrazin-Rest verdrängt wird und zweitens mit der Keto-Gruppe Phenylhydrazon-Bildung stattfindet. Für die dann noch eintretende Pyrazolonbildung unter Alkoholabspaltung bestehen zwei Möglichkeiten, so daß vorläufig dahingestellt bleiben muß, welche der beiden Strukturformeln IV oder V der Substanz zukommt.



Die Estergruppe läßt sich unter Erhaltung des übrigen Moleküls zur Säure verseifen. Die Abspaltung eines Phenylhydrazin-Restes aus der Säure zu bewirken, und so möglicherweise zu der oben beschriebenen 1-Phenyl-4-acetyl-pyrazolon-3-carbonsäure zu gelangen, ließ sich nicht durchführen; andererseits glückte es auch nicht, ein Phenylhydrazon dieser Säure herzustellen, dessen Ester die Formel IV vorstellt, vielmehr gab die Säure nur ein Additionsprodukt mit Phenylhydrazin. Der Äthoxalyl-aminocrotonsäureester geht bei vorsichtiger Verseifung in eine Monocarbonsäure über, die wahrscheinlich als Iminoverbindung, $\text{CH}_3.\text{C}(\text{:NH}).\text{C}(\text{COOH})\text{:C}(\text{OH}).\text{COOC}_2\text{H}_5$, vorliegt, da Eisenchlorid ihre wäßrige oder alkoholische Lösung stark rötet; der Ausgangsester hingegen gibt zunächst keine Färbung, sondern erst beim Stehen nach einiger Zeit, in der vielleicht Umlagerung zum Ester der eben genannten Iminosäure vor sich geht. Daß hier nicht etwa die Estergruppe des Oxalester-Restes der Verseifung anheimgefallen, ergibt sich daraus, daß die Säure mit essigsauerm Phenylhydrazin das gleiche Produkt wie ihr Ester liefert.

Ein Isomeres des C-Äthoxalyl-aminocrotonesters wurde gewonnen, als Natrium-aminocrotonester mit Oxalester in Reaktion gebracht wurde. Dieses erwies sich als Stickstoffderivat von der Formel $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH.CO.COOC}_2\text{H}_5):\text{CH.COOC}_2\text{H}_5$, da es mit Phenylhydrazin Oxalsäure-amid-phenylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NH.CO.CO.NH}_2$, gab. Als Nebenprodukt bei der Oxalester-Kondensation resultierte die dem Ester zugehörige Monocarbonsäure, die sich auch aus diesem durch Verseifung herstellen läßt.

Nach den vorliegenden Versuchen scheinen demnach Substanzen vom Typus des β -Amino-crotonsäureesters bei der Umsetzung mit Estern in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel Stickstoffderivate zu liefern¹⁾. Ferner lag der Schluß nahe, daß bei Anwendung des Pyridin-Verfahrens bestimmte Säurechloride an den Kohlenstoff, bestimmte an den Stickstoff derartiger Aminverbindungen gleichartig gehen. Daher war die Feststellung überraschend, daß Oxalesterchlorid mit Acetyl- und ebenso mit Benzoyl-acetonamin bei

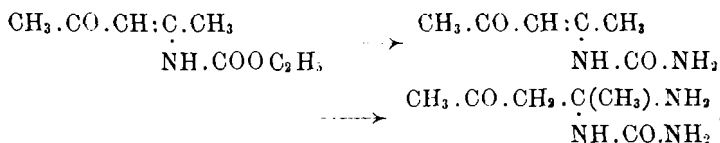
¹⁾ Dem widerspricht allerdings eine Arbeit von E. v. Meyer (J. pr. [2] 90, 1 [1914]), der seine aus dimolekularen Nitrilen und Estern in Gegenwart von Natrium-(Kalium-)äthylat gewonnenen Kondensationsprodukte sämtlich als Kohlenstoffderivate schreibt, ohne die Möglichkeit, es könnten N-Derivate vorliegen, zu diskutieren. Nach vorläufigen Versuchen, die, sobald es die Umstände gestatten, fortgesetzt werden sollen, sind einige der dort beschriebenen Substanzen sicher N-Derivate, indes scheint diese Annahme vorläufig nicht für alle zulässig, da dies mit einigen dort angegebenen Reaktionen nicht vereinbar ist.

Anwesenheit von Pyridin kein Kohlenstoffderivat, wie der Aminocrotonester, sondern je ein Stickstoffderivat gibt. Daraus folgt, daß die Anlagerung an den Kohlenstoff oder Stickstoff nicht nur von der Art des Säurechlorids, sondern auch von der des angewandten Aminokörpers abhängt, und es bedarf zur Klärung der Frage betreffs einer Gesetzmäßigkeit bei der Anlagerung noch weiteren Versuchsmaterials. Unter diesen Umständen erscheint es zweifelhaft, ob das früher beschriebene Chloracetyl-acetylacetonamin¹⁾, wie dort aus Analogiegründen angenommen, ein Kohlenstoffderivat ist; es bedarf vorläufig des Konstitutionsbeweises in jedem Einzelfalle. Acetylacetonamin verhielt sich bei den übrigen, bisher damit ausgeführten Reaktionen vom Amino-crotonsäureester nicht abweichend. So wurden mit Benzoyl- und Zimtsäurechlorid Stickstoffderivate erhalten, es war aber nur je eines zu isolieren, Isomerieerscheinungen wurden nicht beobachtet.

Mit Chlorkohlensäureester resultierte in Gegenwart von Pyridin ein Stickstoffderivat, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, wie sich aus dem Verhalten bei der Behandlung mit flüssigem Ammoniak ergab. Dabei wurden zwei Basen gewonnen, die in recht mäßiger Ausbeute neben einander entstehen und als Base I und II unterschieden werden sollen; die Menge der einen oder anderen Base scheint je nach der Quantität des angewandten Ammoniaks zu überwiegen. Base I hat die empirische Formel $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$, sie muß gemäß der Gleichung entstanden sein, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + 3\text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Mit Brom lieferte sie eine Bromverbindung, die sich als identisch mit dem Bromderivat $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ ²⁾ des Acetylaceton-harnstoffs (VI.) herausstellte; dabei kann man annehmen, daß Base I intermediär unter Abspaltung von 2 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Wasser in Acetylaceton-harnstoff sich verwandelt. Was die Entstehung der Base aus Carbäthoxy-acetylacetonamin anlangt, so ist anzunehmen, daß zunächst 1 Mol. Ammoniak unter Alkohol-Austritt zur Bildung einer Carbamidogruppe verbraucht wird, daß ein zweites Molekül sich an die Doppelbindung anlagert und wahrscheinlich so, daß die Aminogruppe an dasselbe Kohlenstoffatom tritt, an dem der Harnstoffrest haftet, da bei der Anlagerung von Harnstoff an Aminocrotonester ein Produkt von der Formel $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ entsteht³⁾, wo Aminogruppe und Harnstoffrest gleichfalls an demselben Kohlenstoffatom sich befinden. Die Reaktion würde danach nach dem Schema verlaufen:

¹⁾ B. 42, 3912 [1909]. ²⁾ Evans, J. pr. [2] 48, 493 [1893].

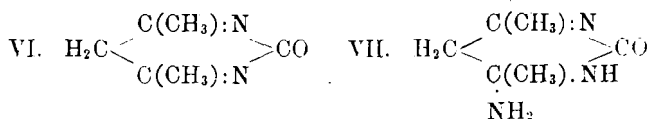
³⁾ Philippi, M. 34, 1187 [1913].



Für die Addition des dritten Mols Ammoniak, das bei der Reaktion aufgenommen wird, bleibt dann wohl nur noch die Annahme einer Anlagerung an die Ketogruppe übrig; es käme dann der Base I die Konstitution $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ zu. Die Umwandlung $\text{NH}_2 \quad \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$

mit Brom unter Ringbildung ist mit dieser Formel gut vereinbar. Es schien möglich, Base I auf anderem Wege, nämlich durch Anlagerung von Harnstoff an Acetylacetonamin und nachfolgende Addition von Ammoniak herzustellen; dies gelang aber nicht, da die Komponenten unter den Versuchsbedingungen nicht mit einander reagierten.

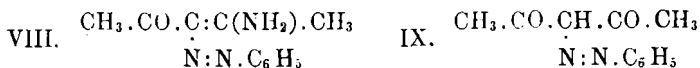
Base II, die neben Base I bei der Reaktion mit flüssigem Ammoniak isoliert wurde, hat die Bruttoformel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}_3$, sie muß nach der Gleichung gebildet sein: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + 2\text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Sie gibt mit Bromwasser, wie Base I, Bromacetylaceton-harnstoff; ferner wandelt sie sich sehr leicht, schon beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösung, unter Ammoniakverlust in Acetylaceton-harnstoff um. Daher dürfte Base II die Formel VII zu-



zuerteilen sein, in der die eine Doppelbindung des Acetylaceton-harnstoffs durch Anlagerung von 1 Mol. Ammoniak aufgehoben ist.

Die Reaktion mit flüssigem Ammoniak beweist für das Carbäthoxy-acetylacetonamin das Vorliegen eines Stickstoffderivats, da die Entstehung der Basen aus einer Kohlenstoffverbindung nicht abzuleiten wäre.

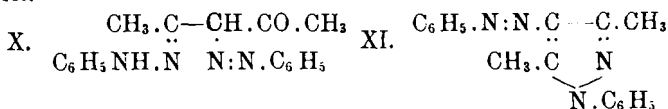
Erwähnt sei zum Schluß, daß Acetylacetonamin ähnlich wie β -Amino-crotonester¹⁾ mit Diazobenzolchlorid unter Bildung eines Benzolazo-acetylacetonamins (VIII.) kuppelt, das sich sehr



leicht in Benzolazo-acetylaceton (IX.) verwandelt. Mit Phenylhydrazin gibt das Amin das bisher nicht beschriebene Benzolazo-acetylaceton-monophenylhydrazon (X.), das sich auch aus

¹⁾ Prager, B. 34, 3600 [1901].

Benzolazo-acetylaceton herstellen läßt und leicht in das bekannte 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-benzolazo-pyrazol (XI)¹⁾ überführbar ist.



Experimentelles.

α - β -[*m*-Nitrobenzoyl-amino]-crotonsäure-äthylester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Zu einem Gemisch von 13 g β -Amino-crotonsäure-äthylester und 13 g Pyridiu in 50 ccm absolutem Äther läßt man unter Eiskühlung und Rühren mit der Turbine²⁾ 18.5 g in Äther gelöstes *m*-Nitro-benzoylchlorid³⁾ zutropfen. Setzt man nach kurzem Stehen Wasser zu, so scheidet sich die Nitrobenzoylverbindung als gelblich gefärbter Krystallbrei aus, der abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen wird. Den Rest, der im Äther gelöst bleibt, gewinnt man beim Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit. Ausbeute etwa 20 g. Aus Alkohol kristallisiert die Substanz in farblosen, sechsseitigen Prismen, die, im Exsiccator getrocknet, bei 150° schmelzen.

0.1834 g Sbst.: 0.3768 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.1383 g Sbst.: 12.1 ccm N (16°, 761 mm).

C₁₃H₁₄O₅N₂. Ber. C 56.09, H 5.08, N 10.08.
 Gef. » 56.03, » 5.04, » 10.24.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Chloroform und Benzol, nicht merklich in Äther, Petroläther sowie Wasser.

Beim Kochen mit der 4-fachen Menge verdünnter Schwefelsäure tritt erst Lösung, dann Trübung und Ölabscheidung ein. Kühlt man die Reaktionsflüssigkeit mit Eis ab, so scheidet sich eine weiße Krystallmasse ab, die nach dem Absaugen mit verdünnter Sodalösung verrieben wird. Dabei geht etwas *m*-Nitro-benzoesäure in Lösung, die

¹⁾ Vergl. Beyer u. Claisen, B. 21, 1700 [1888]; Bülow u. Schlotterbeck, B. 35, 2189 [1902].

²⁾ Sorgfältiges Rühren mit einer Rührvorrichtung trägt bei all diesen sowie auch bei den früher beschriebenen (B. 42, 3912 [1909]) Umsetzungen zur Erzielung guter Ausbeuten und Vermeidung von Umlagerungen bei, da so die gebildete Salzsäure sowohl, wie auch das zugefügte Säurechlorid sofort unschädlich gemacht werden.

³⁾ Das von Claisen (B. 12, 1943 [1879]) als bei 183—184° unter 20 mm Druck siedend beschriebene *m*-Nitro-benzoylchlorid siedete unter 12 mm Druck bei 152°.

beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit gefällt wird. Das von der Sodalösung nicht Aufgenommene schmilzt, aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 141° und besteht aus *m*-Nitro-benzamid.

β - β -[*m*-Nitrobenzoyl-amino]-crotonsäure-äthylester.

Der eben beschriebene α -Ester geht beim Kochen mit Acetylchlorid in Lösung. Gießt man die Flüssigkeit nach dem Erkalten in eiskalte Sodalösung, so scheidet sich ein halbfestes Öl ab, das beim Stehen völlig erstarrt. Die β -Verbindung krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 74° schmelzen.

0.1426 g Sbst.: 0.2938 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1558 g Sbst.: 13.3 ccm N (17°, 760 mm).

C₁₃H₁₄O₅N₂. Ber. C 56.09, H 5.08, N 10.08.

Gef. » 56.19, » 4.98, » 10.03.

In Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther ist die Substanz leicht, in Äther, Petroläther und Wasser nicht merklich löslich. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure gibt sie, wie die α -Verbindung, *m*-Nitrobenzamid.

α - β -[*p*-Nitrobenzoyl-amino]-crotonsäure-äthylester.

Die Darstellung erfolgt analog der *meta*-Verbindung aus *p*-Nitrobenzoylchlorid¹⁾. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich auch hier der größte Teil der Substanz direkt aus, der Rest befindet sich im Äther und wird beim Verdunsten gewonnen. Die Ausbeute beträgt 18—20 g. Aus Alkohol erhält man glänzende Blättchen vom Schmp. 145°.

0.1624 g Sbst.: 0.3348 g CO₂, 0.0745 g H₂O. — 0.1688 g Sbst.: 14.5 ccm N (20°, 762 mm).

C₁₃H₁₄O₅N₂. Ber. C 56.09, H 5.08, N 10.08.

Gef. » 56.23, » 5.13, » 10.03.

Die α -Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigäther, mäßig in Alkohol, schwer in Äther, nicht in Wasser und Petroläther. Essigsäure oder Eisessig bewirken bereits Umlagerung zum β -Derivat.

Die Spaltung ergibt beim Arbeiten wie bei der *meta*-Verbindung, neben etwas *p*-Nitro-benzoesäure, *p*-Nitro-benzamid vom Schmp. 197°.

β - β -[*p*-Nitrobenzoyl-amino]-crotonsäure-äthylester:

Beim Kochen mit Acetylchlorid verwandelt sich der eben beschriebene α -Ester in den β -Ester. Gießt man die Flüssigkeit vor-

¹⁾ Das von Gevekoht (A. 221, 335) als bei 202—206° unter 105 mm Druck siedend beschriebene *p*-Nitro-benzoylchlorid siedete unter 12 mm Druck bei 154°.

sichtig in eiskalte Sodalösung, so scheidet er sich in fester Form ab. Aus Alkohol krystallisiert er in feinen, glänzenden Nadeln, die bei 126° schmelzen.

0.1912 g Subst.: 16.2 ccm N (19°, 774 mm).

$C_{13}H_{14}O_5N_2$. Ber. N 10.08. Gef. N 10.09.

Erfolgt das Eintragen der Acetylchlorid- in die Sodalösung zu rasch, so daß Erwärmung eintritt, so kann Spaltung unter Bildung von *p*-Nitro-benzamid eintreten. Dieses entsteht auch beim Kochen des β -Esters mit verdünnter Schwefelsäure neben *p*-Nitro-benzoesäure.

o-Nitro-benzoylchlorid und β -Amino-crotonsäure-äthylester.

Zu einem Gemisch von 13 g Amino-crotonsäureester und 13 g Pyridin in 50 ccm absolutem Äther wurden unter Eiskühlung und Turbinieren 18 g in Äther gelöstes *o*-Nitro-benzoylchlorid hinzugetropft. Nach Zugabe von Wasser wurde die Ätherschicht verdunstet, dabei hinterblieb ein gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl, das allmählich teilweise erstarrte. Das Feste wurde von dem Öl möglichst durch scharfes Absaugen getrennt und mit Äther gewaschen. Es erwies sich als *o*-Nitro-benzamid vom Schmp. 174°.

m-Brom-benzoylchlorid und β -Amino-crotonsäure-äthylester.

11 g in Äther gelöstes *m*-Brom-benzoylchlorid wurden unter Eiskühlung und Turbinieren zu einem Gemisch von 7 g Amino-crotonsäureester und 7 g Pyridin tropfenweise zugegeben. Auf Wasserzusatz ging alles in Lösung; die Ätherschicht hinterließ beim Verdunsten eine weiße, krystallinische Masse (10 g), die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 150° schmolz und sich als *m*-Brom-benzamid erwies.

p-Brom-benzoylchlorid und β -Amino-crotonsäure-äthylester.

Bringt man *p*-Brom-benzoylchlorid¹⁾ wie die *meta*-Verbindung mit Aminocrotonsäureester zusammen, so bleibt bei Zugabe von Wasser zu dem Reaktionsgemisch eine rein weiße krystallinische Masse ungelöst, die nach dem Absaugen mit verdünnter Sodalösung verrieben wurde. Etwas von der gleichen Substanz war noch im Äther enthalten; im ganzen entsprach die erhaltene Menge der des angewandten Aminoesters. Aus Xylol umkrystallisiert schmolz die Verbindung

¹⁾ *p*-Brom-benzoylchlorid (vergl. Schotten, B. 21, 2249 [1888] und Jackson, Am. 9, 84) siedete unter 20 mm Druck bei 143–144°.

bei 216°, sie war, wie sich herausstellte, identisch mit *p*-Brombenzoesäure-anhydrid.

o-Brom-benzoylchlorid und β -Amino-crotonsäure-äthylester.

o-Brom-benzoylchlorid¹⁾ lieferte mit Amino-crotonsäureester und Pyridin, in der üblichen Weise umgesetzt, ein Reaktionsgemisch, dem nach kurzem Stehen Wasser zugegeben wurde. Da sich nichts abschied, wurde die Ätherschicht verdunstet; dabei blieb ein Öl zurück, das bei mehrtägigem Stehen im Vakuum erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, erwies sich das Produkt als *o*-Brom-benzamid vom Schmp. 156°.

Acetyl-salicylsäurechlorid und β -Amino-crotonsäure-äthylester.

15 g in absolutem Äther gelöstes Acetyl-salicylsäurechlorid wurden unter Eiskühlung und Turbinieren zu 10 g Amino-crotonsäureester und 9 g Pyridin in 25 ccm absolutem Äther hinzutropft. Nach dem Durchschütteln mit Wasser wurde die Ätherschicht verdunstet; es hinterblieb ein gelbliches Öl, das auch bei längerem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigte; auch eine Vacuumdestillation, bei der etwas unveränderter Ester überging, blieb erfolglos. Beim Stehen mit Natronlauge trat Lösung ein, beim Ansäuern erfolgte nur Abscheidung von Acetyl-salicylsäure.

Dimethylanilin, an Stelle von Pyridin bei dem Versuch angewandt, zeitigte keine besseren Resultate.

3.5-Dibrom-salicylsäurechlorid und β -Amino-crotonsäure-äthylester.

12 g in absolutem Äther gelöstes Dibrom-salicylsäurechlorid wurden unter Eiskühlung und Turbinieren mit einem Gemisch von 9 g Amino-crotonsäureester und 9 g Pyridin in absolutem Äther tropfenweise zur Reaktion gebracht. Bei Zusatz von Wasser schied sich eine weiße, krystallinische Masse ab, von der noch etwas in der Ätherschicht enthalten war. Die Substanz wurde so oft mit Sodalösung verrieben, bis sie keine Eisenchloridreaktion mehr zeigte und im Filtrat keine Fällung, bestehend aus Dibromsalicylsäure, mit Säure erfolgte. Nach dem Auskochen mit Alkohol wurde das Produkt in war-

¹⁾ *o*-Brom-benzoylchlorid (vergl. Schotten, B. 21, 2251 [1888] und Schöpf, B. 23, 3436 [1890]) siedete unter 11 mm Druck bei 116°.

mem Chloroform gelöst und durch Zugabe von Alkohol zur Abscheidung gebracht.

0.1940 g Sbst.: 0.2146 g CO₂, 0.0192 g H₂O. — 0.1391 g Sbst.: 0.1886 g AgBr.

C₇H₂O₂Br₂. Ber. C 30.23, H 0.72, Br 57.53.

Gef. » 30.17, » 1.11, » 57.70.

Demnach liegt ein Dibrom-salicylid vor. Sein Schmelzpunkt liegt bei 316°. Es ist schwer löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, leichter in Nitrobenzol, unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, Essigäther, Alkohol und Eisessig. Es ist verschieden von dem von Anschütz¹⁾ beschriebenen Dibromsalicylid, das beim Erhitzen von Dibrom-salicylsäurechlorid über seinen Schmelzpunkt unter 12 mm Druck erhalten wurde, über 285° schmilzt und in Chloroform und Benzol unlöslich ist.

Das neue Dibrom-salicylid wurde auch gewonnen, als 10 g in absolutem Äther gelöstes Dibrom-salicylsäurechlorid zu 5 g Pyridin in demselben Lösungsmittel unter Weglassung des Aminoesters, im übrigen wie oben beschrieben, zur Einwirkung auf einander gebracht wurden. Auf Zusatz von Wasser schied es sich aus.

In Acetonlösung haben bereits Jackson und Earle²⁾ Pyridin mit Dibromsalicylsäurechlorid in Reaktion gebracht. Nach ihrer Angabe entsteht dabei ein offenbar nicht einheitliches Produkt vom Schnmp. 123—223°, von dem sie annehmen, daß es vielleicht ein Heptasalicylid vorstelle.

Kein Salicylid entstand, als Dimethylanilin an Stelle von Pyridin mit Dibrom-salicylsäurechlorid zusammengebracht wurde.

Ließ man Dibrom-salicylsäurechlorid und Amino crotonsäureester in der üblichen Weise in Gegenwart von Dimethylanilin auf einander einwirken, so schied sich nach dem Zusatz von Wasser aus der Ätherschicht, nachdem sie mit wenig verdünnter Salzsäure und dann mit Sodalösung ausgeschüttelt war, eine weiße Masse ab, die mit Alkohol ausgekocht und, aus Amylalkohol unkrystallisiert, bei 305° schmolz. Die Substanz enthielt Stickstoff; die Analysen ließen auf ein Gemisch von Dibromsalicylid mit einem Dibromsalicylsäure-aminocrotonester schließen, indes war eine Trennung und Isolierung dieses Esters nicht möglich.

α - β -Cinnamoyl-aminocrotonsäure-äthylester,

CH₃.C(NH.CO.CH:CH.C₆H₅):CH.COOC₂H₅.

Die Substanz erhält man aus 18 g Zimtsäurechlorid³⁾, 13 g Amino-crotonester und 13 g Pyridin nach dem üblichen Verfahren. Auf Zu-

¹⁾ A. 346, 328 [1906].

²⁾ Am. Soc. 28, 104 [1906].

³⁾ Zimtsäurechlorid (vergl. Claisen, B. 13, 2124 [1880] und Liebermann, B. 21, 3372 [1888]) geht unter 12 mm Druck bei 130° als wasserhelles Öl über und erstarrt beim Erkalten zu langen Nadeln.

satz von Wasser zu dem Reaktionsgemisch scheidet sie sich zum Teil als gelbliche Krystallmasse aus, den Rest gewinnt man beim Verdunsten der Ätherlösung; dabei hinterbleibt ein größtenteils erstarrendes Öl, das mit verdünntem Alkohol ausgewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 20—25 g. Aus Alkohol krystallisiert der Ester in hellgelben, vierseitigen Prismen und schmilzt bei 154°.

0.1672 g Sbst.: 0.4253 g CO₂, 0.1015 g H₂O. — 0.2776 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₅H₁₇O₃N. Ber. C 69.50, H 6.62, N 5.42.

Gef. » 69.37, » 6.79, » 5.53.

Die Substanz ist in den üblichen organischen Solvenzien löslich außer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung wird sie nicht verändert. Kochen mit Acetylchlorid, in dem sie sich löst, bewirkt keine Umlagerung zu einem Isomeren. Von siedender, verdünnter Schwefelsäure wird der Ester nicht angegriffen, ebenso wenig von heißer, alkoholischer Salzsäure.

Kocht man die Substanz 15 Minuten unter Rückfluß mit konzentrierter Salzsäure, so bleibt eine geringe Menge unverändert und erstarrt beim Erkalten. Die davon abgeessene Lösung wurde auf dem Wasserbade gerade bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Sodalösung verrieben, wobei starke Ammoniakentwicklung beobachtet wurde. Nach dem Filtrieren fiel aus der eisgekühlten Lösung eine rasch krystallinisch erstarrende Säure aus, die aus heißem Wasser in sechsseitigen Prismen vom Schmp. 84° krystallisierte. Die Analyse ergab die Formel C₁₂H₁₄O₃ für die Säure. Sie erwies sich bei näherer Prüfung als identisch mit der bekannten β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure¹⁾, CH₃.CO.CH₂.CH(C₆H₅).CH₂.COOH.

Einige Male wurde bei der so ausgeführten Spaltung nur Zimtsäure erhalten.

[(α,β-Dibrom-hydrocinnamoyl)-amino]-crotonsäure-äthylester, CH₃.C(NH.CO.CHBr.CH.Br.C₆H₅):CH.COOC₂H₅.

Läßt man zu in Chloroform gelöstem α-β-Cinnamoylamino-crotonsäureester 1 Mol. Brom mit Chloroform vermischt zutropfen, so tritt Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Beim Verdunsten hinterbleibt eine weiße Krystallmasse, die aus Alkohol in sechsseitigen Prismen sich abscheidet, die bei 155° schmelzen.

0.1966 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.0723 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 0.1201 g AgBr.

C₁₅H₁₇O₃NBr₂. Ber. C 43.0, H 4.10, Br 38.15.

Gef. » 43.03, » 4.11, » 38.43.

¹⁾ Vorländer, A. 294, 324 [1897].

Die Bromverbindung ist in Chloroform, Benzol, Alkohol und Holzgeist löslich, nicht in Wasser. Sie erwies sich als sehr beständig: weder bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, noch mit konzentrierter Salzsäure wurde sie wesentlich angegriffen, ebenso wenig von Natronlauge.

β - β -Cinnamoyl-aminocrotonsäure-äthylester.

Aus 1.2 g Natriumstaub und 6.9 g Amino-crotonsäureester wurde in absolutem Äther seine Natriumverbindung hergestellt und dann in der Kälte auf einmal 9.2 g Zimtsäureester gleichfalls in Äther gelöst zugefügt. Nach mehrstündigem Erwärmen unter Rückfluß wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch mit eiskalter Schwefelsäure durchgeschüttelt; dabei blieb etwas Substanz ungelöst, die sich als α - β -Cinnamoyl-amino-crotonsäureester erwies. Die Ätherlösung hinterließ beim Verdunsten eine weiße Krystallmasse, die beim Verreiben mit nicht zu viel Äther sich nicht vollständig löste. Das Ungelöste bestand noch aus α -Ester, während die Mutterlauge den β -Ester enthielt. Er wurde mit Sodalösung ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei gewinnt man vierseitige Prismen, die bei 96° schmelzen.

0.1903 g Subst.: 0.4840 g CO₂, 0.1182 g H₂O. — 0.2621 g Subst.: 12.5 ccm N (17.5°, 739 mm).

C₁₅H₁₇O₂N. Ber. C 69.50, H 6.62, N 5.42.

Gef. » 69.37, » 6.95, » 5.45.

Der β -Ester wird von siedendem Acetylchlorid nicht verändert, auch nicht von heißer verdünnter Schwefelsäure. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure entsteht Zimtsäure. Fügt man zu einer Chloroformlösung des Esters ein Mol. Brom, so entweicht etwas Bromwasserstoff, beim Verdunsten hinterblieb ein Produkt, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 213° schmolz und sich als Dibromhydrozimtsäure-amid erwies.

α , β -Dibrom-hydrozimtsäurechlorid und β -Amino-crotonsäure-äthylester.

15 g Dibromhydrozimtsäurechlorid¹⁾ in absolutem Äther wurden mit 6 g Aminocrotonsäureester und 5 g Pyridin in dem gleichen

¹⁾ Über dieses Säurechlorid bestehen nur ungenaue Angaben. Collet (C. r. 125, 306) gibt an, das Chlorid beim Bromieren von Cinnamoylchlorid in Schwefelkohlenstoff und Abdunsten im Vakuum erhalten zu haben, ohne jedoch Näheres darüber mitzuteilen. Edeleanu, Bullet. (rumän.) 3, 83, beschreibt das Chlorid, aus Dibromhydrozimtsäure und Phosphorpentachlorid

Lösungsmittel tropfenweise unter Eiskühlung und Turbinieren in Reaktion gebracht. Danach wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die Ätherlösung verdunstet. Dabei blieb eine weiße Krystallmasse (etwa 10 g) zurück, die sich als Dibrom-hydrozimtsäureamid erwies.

Dibrom-hydrozimtsäureester und Natrium-aminocrotonester.

Gibt man zu Natriumaminocrotonester in absolutem Äther, aus 1 g Natriumstaub und 5.6 g Aminocrotonester hergestellt, 15 g Dibrom-hydrozimtsäureester in dem gleichen Lösungsmittel und erwärmt dann eine Stunde unter Rückfluß, so scheidet sich eine feste Masse ab. Diese geht auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure in Lösung; beim Verdunsten der Ätherschicht hinterblieb ein Öl, das allmählich zum Teil erstarrte. Die feste Abscheidung erwies sich als Dibrom-hydrozimtsäureamid. Das übrigbleibende Öl wurde bei 12 mm Druck destilliert; dabei ging zunächst etwas unveränderter Aminoester über, der Rest bei 155–160° als farbloses, klares Öl, das nicht erstarrte. Es bestand aus Mono- oder Dibrom-zimtsäureester, da beim Kochen mit alkoholischem Kali α -Brom-zimtsäure erhalten wurde.

C-Äthoxalyl- β -amino-crotonsäure-äthylester,
 $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5).\text{CO}.\text{COOC}_2\text{H}_5.$

25 g mit absolutem Äther verdünntes Oxalesterchlorid¹⁾ werden zu einem Gemisch von 24 g Amino-crotonester und 18 g Pyridin in absolutem Äther unter Eiskühlung und Turbinieren langsam zugetropft. Nach kurzem Stehen wird mit Wasser durchgeschüttelt, wobei sich meistens ein Teil der Äthoxalylverbindung als weiße Krystallmasse ausscheidet; nach dem Absaugen verreibt man sie mit wenig Alkohol und krystallisiert dann aus Alkohol um. Die erhaltene Ätherschicht schüttelt man noch einige Male mit wenig Wasser aus und verdunstet dann, dabei bleibt die Äthoxalylverbindung als weiße Krystallmasse zurück; sie muß sogleich durch Verreiben mit wenig Alkohol von

herstellbar, als ölige, nicht fest zu erhaltende, sehr unbeständige Masse. Rein und krystallisiert gewinnt man α,β -Dibrom-hydrozimtsäurechlorid am besten folgendermaßen: 15 g Dibrom-hydrozimtsäure werden in 140 g Petroläther mit 12 g Phosphorpentachlorid am Rückflußkühler zur Reaktion gebracht, später so lange erwärmt, bis klare Lösung erfolgt. Von etwas unverändertem Pentachlorid wird warm filtriert, beim Erkalten scheidet sich das Säurechlorid als krystallinische Masse ab. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther gewinnt man Aggregate farbloser Nadeln, die bei 91° schmelzen. Die reine Substanz ist an der Luft verhältnismäßig beständig und zersetzt sich erst allmählich. Mit wäßrigem Ammoniak reagiert sie sehr heftig unter Bildung von Dibrom-hydrozimtsäure-amid.

¹⁾ Diels, B. 37, 3678 [1904].

anhaltendem Pyridin befreit werden, da sie sich sonst beim Stehen unter Dunkelfärbung zersetzt. Das trockne Rohprodukt wird dann aus Alkohol umkrystallisiert, woraus es sich in sechsseitigen Prismen abscheidet, die bei 87° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 35 g.

0.2178 g Sbst.: 0.4176 g CO_2 , 0.1334 g H_2O . — 0.2034 g Sbst.: 10.85 ccm N (17.5° , 772 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 52.37, H 6.60, N 6.11.

Gef. » 52.29, » 6.85, » 6.37.

Der Ester ist mäßig löslich in heißem Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigäther, nicht in Petroläther. Alkoholisches Eisenchlorid erzeugt keine Rotfärbung. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte stark reduziert. Die Substanz ist in reiner Form vollkommen haltbar. Acetylchlorid verändert sie nicht.

C-Äthoxalyl- β -amino-crotonsäure,
 $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Übergießt man den eben beschriebenen Ester mit 1 Mol. *n*-Natronlauge, so erfolgt ziemlich rasch unter etwas Ammoniak-Entwicklung Lösung. Säuert man mit verdünnter Essigsäure schwach an und versetzt mit Kupferacetatlösung, so fällt das hellgrüne Kupfersalz der Säure allmählich vollständig aus. Es wurde mit verdünnter Essigsäure, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Im Capillarrohr zersetzt es sich bei 213° . Den Analysen zufolge enthält es 2 Mol. Wasser.

0.2375 g Sbst.: 0.3343 g CO_2 , 0.1054 g H_2O . — 0.1918 g Sbst.: 9.2 ccm N (18° , 758 mm). — 0.3974 g Sbst.: 0.0623 g CuO .

$\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 38.34, H 4.84, N 5.60, Cu 12.69.

Gef. » 38.39, » 4.97, » 5.61, » 12.52.

Zerlegt man das Kupfersalz in ätherischer Suspension mit Schwefelwasserstoff, so bleibt beim Verdunsten des Äthers die Säure in fester Form zurück. Sie bildet aus Aceton umkrystallisiert kleine, sechsseitige Prismen, die bei 124° unter Zersetzung schmelzen.

0.1626 g Sbst.: 0.2852 g CO_2 , 0.0830 g H_2O . — 0.1884 g Sbst.: 11.5 ccm N (19° , 750 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 47.73, H 5.52, N 6.97.

Gef. » 47.84, » 5.71, » 7.05.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigäther und Aceton, nicht in Äther, Petroläther und Benzol, sehr schwer in Chloroform. Ihre wäßrige oder alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung, ferner reduziert sie ammoniakalische Silber-

lösung. Mit Phenylhydrazin reagiert sie in essigsaurer Lösung wie ihr Ester unter Bildung des unten beschriebenen Pyrazolonkörpers vom Schmp. 219°. Die Säure ist recht leicht zersetzlich, schon beim Erwärmen mit Wasser wird sie in eine schwarze, wie Kohle aussehende Masse verwandelt.

C-Äthoxalyl- β -amino-crotonsäureester und alkoholisches Phenylhydrazin: Pyrazol-Derivat der Formel IV oder V.

Kocht man gleiche Mengen Phenylhydrazin und Äthoxalyl-amino-crotonester einige Zeit unter Rückfluß mit absolutem Alkohol, so entweicht reichlich Ammoniak. Verdampft man das Lösungsmittel, so bleibt ein gelblich gefärbtes, festes Produkt zurück, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 147° schmilzt. Die gleiche Substanz erhält man auch, wenn man den Ester in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin 24 Stunden stehen läßt und dann mit Wasser ausfällt.

0.1769 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.1779 g Sbst.: 24 ccm N (19°, 745 mm).

C₂₀H₂₀O₃N₄. Ber. C 65.89, H 5.55, N 15.38.

Gef. » 65.77, » 5.72, » 15.47.

Die Substanz ist löslich in Alkohol, Benzol, Essigäther, Holzgeist, nicht in Äther und Petroläther, sowie Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blauer Farbe.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali bleibt sie unverändert, hingegen erfolgt Verseifung, wenn man sie etwa 6 Stunden mit *n*-Natronlauge unter Rückfluß kocht, dabei gewinnt man eine klare Lösung; fügt man unter Eiskühlung verdünnte Schwefelsäure hinzu, so fällt eine Säure in fester Form allmählich völlig aus. Sie schmilzt aus Alkohol umkrystallisiert bei 253°.

0.1386 g Sbst.: 0.3266 g CO₂, 0.0613 g H₂O. — 0.1247 g Sbst.: 18.5 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₈H₁₆O₃N₄. Ber. C 64.25, H 4.81, N 16.67.

Gef. » 64.27, » 4.95, » 16.90.

Bei der Titration verbrauchten 0.1432 g Sbst. 4.25 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Natronlauge (ber. 4.24 ccm).

Die Säure ist mäßig löslich in Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, Essigäther, Chloroform und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blauer Farbe, die ein Tropfen Eisenchlorid in eine violette verwandelt. Von kochender konzentrierter Salzsäure wird die Substanz nicht angegriffen. Erhitzt man sie in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin und gibt später Wasser dazu, so wird ein aus Aceton in feinen Nadeln vom Schmp. 129° krystallisierender Körper ausgefällt, der durch Addition

von 1 Mol. Phenylhydrazin aus der Säure entstanden ihr Phenylhydrazin-Salz vorstellt.

0.1324 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.2101 g Sbst.: 34.6 ccm N (22°, 763 mm).

C₂₄H₂₄O₃N₆. Ber. C 64.82, H 5.45, N 18.92.

Gef. » 64.74, » 5.59, » 18.83.

1-Phenyl-4-[α -amino-äthyliden]-pyrazolon-5-[carbonsäure-3-äthylester] (Formel II).

Erwärmt man den C-Äthoxalyl-amino-crotonester in 50-prozentiger Essigsäure mit der gleichen Gewichtsmenge Phenylhydrazin im Wasserbade, so scheidet sich das Reaktionsprodukt in orangeroten Nadeln allmählich vollständig ab. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht mit verdünnter Essigsäure nach. Aus Alkohol erhält man schöne orangegelbe Nadeln, die bei 219° unter Zersetzung schmelzen.

0.1304 g Sbst.: 0.2936 g CO₂, 0.0661 g H₂O. — 0.2102 g Sbst.: 27.9 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₄H₁₁O₃N₃. Ber. C 61.50, H 5.50, N 15.39.

Gef. » 61.41, » 5.67, » 15.50.

Die Substanz ist mäßig löslich in Alkohol, Essigäther, Chloroform, nicht in Benzol, Äther, Petroläther und Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure erzeugt Eisenchlorid eine grüne Färbung. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin wird die Verbindung nicht verändert.

1-Phenyl-4-acetyl-pyrazolon-5-carbonsäure-3 (Formel III).

Kocht man den eben beschriebenen Ester mit *n*-Natronlauge unter Rückfluß bis zur klaren Lösung, wobei reichlich Ammoniak entweicht, und säuert nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure an, so fällt die Säure krystallinisch aus; vollständig wird die Fällung erst bei längerem Stehen unter Eiskühlung. Aus Alkohol gewinnt man Nadeln, die bei 242° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1532 g Sbst.: 0.3276 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.2034 g Sbst.: 19.8 ccm N (17°, 756 mm).

C₁₂H₁₀O₄N₂. Ber. C 58.51, H 4.10, N 11.39.

Gef. » 58.32, » 4.33, » 11.40.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther, Eisessig, mäßig in warmem Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. Sie ist ein Enol, da ihre alkoholische Lösung von Eisenchlorid rot gefärbt wird. Bei der Titration wurden Werte erhalten, die nicht ganz die für eine zweibasische Säure berechneten erreichten. Erhitzt man die trockne Säure über den Schmelzpunkt bis zur Beendigung der Gasentwicklung, nimmt den zähflüssi-

gen Rückstand in Sodalösung auf und fällt mit Salzsäure, so scheidet sich eine aus Aceton in Blättchen vom Schmp. 169° krystallisierende Substanz aus, die zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte.

Läßt man die Pyrazolon-carbonsäure in 50-prozentiger Essigsäure mit Phenylhydrazin längere Zeit stehen, so fällt eine Verbindung aus, die aus Methylalkohol umkrystallisiert bei 190° schmilzt. Sie entsteht auch beim Erhitzen der Säure mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Sie ist ein Additionsprodukt von 2 Mol. Phenylhydrazin an 1 Mol. Säure.

0.1600 g Sbst.: 0.3660 g CO_2 , 0.0826 g H_2O . — 0.1147 g Sbst.: 18 ccm N (22° , 769 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. C 62.30, H 5.60, N 18.18.

Gef. » 62.39, » 5.78, » 18.17.

Die Substanz ist mäßig löslich in Aceton und Alkohol, nicht in Äther, Petroläther und Benzol. Ihre alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid rot gefärbt. Von Sodalösung wird sie aufgenommen und von Mineralsäuren wieder unverändert ausgefällt.

Erwärmt man die Phenyl-acetyl-pyrazolon-carbonsäure mit Phenylhydrazin in 50-prozentiger Essigsäure auf dem Wasserbade und läßt dann in Eis stehen, so scheidet sich eine nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 130 — 131° schmelzende Substanz ab, die sich als identisch mit *symm.* Acetyl-phenylhydrazin, $\text{CH}_3\text{CO.NH.NH.C}_6\text{H}_5$, erwies.

N-Äthoxalyl- β -amino-crotonsäure-äthylester,

$\text{CH}_3\text{C}(\text{NH.CO.COOC}_2\text{H}_5):\text{CH.COOC}_2\text{H}_5$.

Bereitet man aus 1 g Natriumstaub und 5.6 g Amino-crotonester die Natriumverbindung des Esters in absolutem Äther und gießt dann auf einmal 6.3 g Oxalester dazu, so tritt sofort unter Erwärmung Reaktion ein. Das halbfeste, gelbliche Reaktionsgemisch wurde mit kalter, verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei alles in Lösung geht, und dann die Ätherschicht zur Entfernung saurer Reaktionsprodukte mit verdünnter Sodalösung erschöpfend ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt der Ester als weiße Krystallmasse (etwa 4 g). Aus Petroläther erhält man rhombische Plättchen, die bei 60° schmelzen.

0.2379 g Sbst.: 0.4562 g CO_2 , 0.1435 g H_2O . — 0.1524 g Sbst.: 8.2 ccm N (19° , 759 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 52.37, H 6.61, N 6.11.

Gef. » 52.28, » 6.75, » 6.14.

Der Ester ist in den üblichen organischen Solvenzien löslich, nicht in kaltem Wasser. Acetylchlorid verändert ihn nicht. Beim Kochen mit Natronlauge erfolgt Spaltung unter Bildung von Ammoniak und Oxalsäure.

Erhitzt man die Substanz mit Phenylhydrazin in 50-prozentiger Essigsäure auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine aus Alkohol umkrystallisierbare, bei 235° schmelzende, gelbliche Verbindung aus. Sie erwies sich als identisch mit Oxalsäure-amid-phenylhydrazid¹⁾, $C_6H_5.NH.NH.CO.CO.NH_2$.

0.1079 g Subst.: 22.5 ccm N (19°, 759 mm).

$C_8H_9O_2N_3$. Ber. N 23.48. Gef. N 23.82.

Läßt man den Ester mit 1 Mol. *n*-Natronlauge in der Kälte stehen, so erfolgt Verseifung. Aus der Lösung fällt verdünnte Salzsäure die nachstehend beschriebene Monocarbonsäure.

β -Oxaminsäure-crotonsäure-äthylester,

$CH_3.C(NH.CO.COOH):CH.COOC_2H_5$.

Die Säure ist in der bei der oben beschriebenen Reaktion zwischen Oxalester und Natrium-aminocrotonester erhaltenen Ätherschicht enthalten und wird beim Ausschütteln mit Sodalösung extrahiert. Die alkalische Flüssigkeit wird dann angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt die Säure in einer Menge von etwa 6 g. Aus Benzol krystallisiert sie in farblosen Nadeln, die bei 107° schmelzen.

0.1800 g Subst.: 0.3152 g CO_2 , 0.0872 g H_2O . — 0.1698 g Subst.: 9.9 ccm N (18°, 766 mm).

$C_8H_{11}O_5N$. Ber. C 47.73, H 5.42, N 6.96.

Gef. » 47.71, » 5.42, » 6.90.

Die Säure ist aus ihrem Ester auch durch Verseifung mit alkoholischem Kali erhältlich. Beim Stehen der Säure mit Phenylhydrazin in 50-prozentiger Essigsäure fällt nach kurzer Zeit eine Verbindung aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 146° schmilzt. Sie ist durch Addition von 1 Mol. Phenylhydrazin zu 1 Mol. Säure entstanden.

0.2041 g Subst.: 0.4080 g CO_2 , 0.1119 g H_2O . — 0.1558 g Subst.: 17.9 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{14}H_{19}O_5N_3$. Ber. C 54.33, H 6.26, N 13.59.

Gef. » 54.52, » 6.13, » 13.47.

Erwärmt man hingegen die Säure mit Phenylhydrazin in 50-prozentiger Essigsäure, so liefert sie, wie ihr Ester, Oxalsäure-amid-phenylhydrazid.

N-Benzoyl-acetylacetonamin, $CH_3.CO.CH:C(NH.CO.C_6H_5).CH_3$.

Zu 4 g Acetyl-acetonamin und 3 g Pyridin in 12 ccm absolutem Äther wurden unter Eiskühlung und stetem Umschütteln 5.2 g Benzoylchlorid zugetropft, dabei erstarrt das Ganze zu einem dicken Krystallbrei. Auf Zugabe von Wasser bleibt der größte Teil der Ben-

¹⁾ Thiele, A. 295, 168 [1897].

zoylverbindung als weiße Krystallmasse ungelöst, den Rest gewinnt man beim Verdunsten der Ätherlösung. Aus Holzgeist erhält man große Prismen, die bei 82° schmelzen.

0.1407 g Sbst.: 0.3637 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1283 g Sbst.: 8.1 ccm N (18°, 737 mm).

C₁₂H₁₃O₂N. Ber. C 70.89, H 6.45, N 6.90.

Gef. » 70.50, » 6.41, » 7.06.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, schwer in Äther und Eisessig, nicht in Petroläther und Wasser. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheid sich beim Erkalten der Flüssigkeit eine weiße Krystallmasse ab, die aus Benzoesäure und Benzamid bestand. Acetylchlorid zersetzt die Benzoylverbindung beim Stehen unter Dunkelbraunfärbung.

N-Benzoyl-acetonamin-Phenylhydrazon.

Löst man 2 g der Benzoylverbindung in 4 ccm warmem Eisessig und gibt nach dem Abkühlen 2 g Phenylhydrazin dazu, so scheidet sich ein weicher, voluminöser, gelber Krystallbrei allmählich ab. Es wurde Wasser zugegeben, abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure und wenig Holzgeist nachgewaschen. Aus Methylalkohol gewinnt man gelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 130° schmelzen.

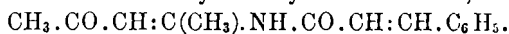
0.2371 g Sbst.: 0.6365 g CO₂, 0.1404 g H₂O. — 0.1237 g Sbst.: 15.3 ccm N (15°, 759 mm).

C₁₃H₁₉ON₃. Ber. C 73.67, H 6.53, N 14.34.

Gef. » 73.22, » 6.63, » 14.45.

Das Phenylhydrazon ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Methylalkohol, Eisessig und Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure gibt es mit Eisenchlorid eine vorübergehende schwache Violettärbung.

N-Cinnamoyl-acetylacetonamin,



Die Substanz wird nach dem üblichen Verfahren aus 3 g Acetylacetonamin, 4 g Pyridin und 5 g Zimtsäurechlorid erhalten. Das Reaktionsgemisch erstarrt bei der Operation zu einem gelblichen Brei. Auf Wasserzusatz fällt ein Teil der Cinnamoylverbindung aus. Sie krystallisiert aus Alkohol in weißen, seidenglänzenden Prismen, die bei 80—81° schmelzen.

0.1359 g Sbst.: 0.3641 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.0913 g Sbst.: 4.9 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₄H₁₅O₂N. Ber. C 73.32, H 6.60, N 6.11.

Gef. » 73.07, » 6.61, » 6.13.

Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform schwerer in Äther, Alkohol, Benzol und Essigäther, nicht in Petrol äther und Wasser. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit weinroter Farbe aufgenommen. Acetylchlorid zersetzt unter Rotfärbung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure entsteht Zimtsäureamid neben Zimtsäure.

N-Cinnamoyl-acetylacetonamin-Phenylhydrazon.

Beim Stehen der Cinnamoylverbindung oder Erwärmen mit alkoholischem Phenylhydrazin bildet sich das Phenylhydrazon; es scheidet sich in orangefarbenen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 148—149° schmelzen.

0.1119 g Sbst.: 0.3080 g CO₂, 0.0663 g H₂O. — 0.1448 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 766 mm).

C₂₀H₂₁ON₂. Ber. C 75.19, H 6.63, N 13.17.
Gef. » 75.07, » 6.63, » 13.18.

Das Phenylhydrazon ist in den üblichen organischen Solvenzien außer Petroläther löslich, nicht in Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure erzeugt es eine weinrote Färbung, die auf Zusatz von Eisenchlorid in grüngelb umschlägt.

N-Äthoxalyl-acetylacetonamin,
CH₃.CO.CH:C(CH₃).NH.CO.COOC₂H₅.

Die Darstellung der Verbindung erfolgt in der üblichen Weise aus 4 g Acetylacetonamin, 4 g Pyridin und 5.2 g Oxalesterchlorid. Gegen Schluß der Reaktion hat sich eine orange-gelb gefärbte dicke Masse abgeschieden. Auf Zugabe von Wasser bleibt die Äthoxalylverbindung als krümeliges, gelb gefärbtes Produkt zum größten Teil ungelöst. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol, woraus sich Nadeln abscheiden, schmilzt die Substanz bei 100°.

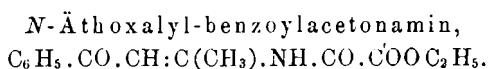
0.1229 g Sbst.: 0.2433 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1009 g Sbst.: 6.2 ccm N (18°, 762 mm).

C₉H₁₃O₄N. Ber. C 54.23, H 6.58, N 7.04.
Gef. » 53.99, » 6.31, » 7.11.

In Chloroform ist die Substanz leicht löslich, schwerer in anderen der üblichen organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser. Bei 12-stündigem Stehen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin scheidet sich eine Verbindung vom Schmp. 230° ab, die sich als Oxalsäure-phenylhydrazid-amid erwies; rascher erfolgt die Spaltung in der Wärme.

Zwecks Verseifung der Estergruppe wurde das *N*-Äthoxalyl-acetylacetonamin fein pulverisiert mit *n*-Natronlauge übergossen; bei häufigem Um-

schütteln trat im Laufe einer halben Stunde Lösung ein. Beim schwachen Ansäuern mit Essigsäure fiel nichts aus, auf Zugabe von Phenylhydrazin schieden sich glänzende Blättchen von Oxal-phenylhydrazidsäure ab. Wurde die schwach essigsäure Lösung mit Kupferacetatlösung versetzt, so trat allmählich Abscheidung eines teils blau, teils grünlich gefärbten Niederschlags ein, der schon das Aussehen eines Gemisches hatte. Die nähere Untersuchung zeigte das Vorliegen eines Gemenges von Acetylacetonkupfer und Kupferoxalat. Daraus geht hervor, daß das *N*-Äthoxalyl-acetylacetonamin von Alkali in Acetylaceton und Oxalsäure gespalten wird, ohne daß lediglich Verseifung der Estergruppe erfolgt.



4 g fein pulverisiertes Benzoyl-acetonamin wurden mit 4 g Pyridin und 100 ccm absolutem Äther übergossen, wobei ein Teil des Amins ungelöst blieb. Unter Eiskühlung und Turbinieren wurden dann 3.2 g mit 20 ccm absolutem Äther verdünntes Oxalesterchlorid allmählich zutropft. Nach 3-stündigem Stehen blieb auf Zugabe von Wasser zu der bräunlich gefärbten Masse etwas Harz ungelöst. Die Ätherschicht hinterließ beim Verdunsten sternförmige, gelbliche Krystalle neben harzigem Öl. Zur Entfernung von noch anhaftendem Pyridin wurde die klebrige Masse mehrmals mit Wasser gewaschen und dann mit kaltem absolutem Alkohol übergossen. Die Substanz, die sich dabei nicht sofort löste, wurde abfiltriert, sie bestand aus unverändertem Benzoyl-acetonamin. Aus der alkoholischen Lösung fiel auf Zusatz von wenig Wasser beim Kühlen mit Eis die Äthoxalylverbindung in gelblichen Flocken aus, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz sie bei 88–89°.

0.1362 g Sbst.: 0.3202 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1144 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₄H₁₅O₄N. Ber. C 64.34, H 5.79, N 5.37.

Gef. » 64.12, » 5.85, » 5.39.

Die Substanz bildet seidenglänzende Nadeln. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Holzgeist und Eisessig, schwerer in Aceton, Petroläther und Äther, nicht in Wasser. Nach dem Erwärmen mit alkoholischem Phenylhydrazin scheidet sich beim Erkalten Oxalsäure-amid-phenylhydrazid aus. Da die Ausbeute an Äthoxalylverbindung gering war, was möglicherweise daran lag, daß das Benzoylacetone im Äther bei der Umsetzung nur unvollständig gelöst war, so wurde die Reaktion in Chloroform als Lösungsmittel versucht, gab aber kein günstigeres Resultat.

N-Carbäthoxy-acetylacetonamin,
 $\text{CH}_2\text{.CO.CH:C(CH}_3\text{).NH.COOC}_2\text{H}_5$.

Die Substanz entsteht nach der üblichen Arbeitsweise aus 10 g Acetylacetonamin, 11 g Pyridin und 10.8 g Chlorkohlensäureester in absolutem Äther. Bei Beendigung der Umsetzung erstarrt das Ganze zu einem dicken, weißen Brei. Auf Zusatz von Wasser ging alles in Lösung, die Ätherschicht hinterließ beim Verdunsten gelblich gefärbte Nadeln, die sofort zur Entfernung von anhaftendem Pyridin mit Wasser gewaschen werden müssen, da sonst Zersetzung, zunächst unter Rotfärbung der Substanz eintritt. Aus wenig Alkohol und Ausspritzen mit Wasser krystallisiert sie in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 57° schmelzen. Die Ausbeute betrug etwa 11 g.

0.1074 g Sbst.: 0.2215 g CO_2 , 0.0719 g H_2O . — 0.1148 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 766 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 56.10, H 7.66, N 8.19.

Gef. » 56.25, » 7.49, » 8.08.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Petroläther, nicht in Wasser. Rein ist sie unzersetzt haltbar. Beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak tritt keine Veränderung ein, bei mehrstündigem Erhitzen damit auf 110° erfolgt weitgehende Zersetzung.

»Base I« (vgl. S. 69).

8 g Carbäthoxy-acetylacetonamin wurden im Einschmelzrohr mit etwa 30 ccm flüssigem Ammoniak 14 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen; dabei geht das Amin zunächst in Lösung, allmählich findet dann Abscheidung glänzender Blättchen statt. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks wurde die feste Substanz von der bräunlich gefärbten Mutterlauge abgesaugt und vorsichtig mit absolutem Äther nachgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol begann die Substanz im Capillarrohr bei 190° sich dunkel zu färben und schmolz unter Aufschäumen bei 206°. Aus der Mutterlauge ließ sich mit absolutem Äther noch etwas von der Substanz ausfällen.

0.0233 g Sbst.¹⁾: 0.0348 g CO_2 , 0.0188 g H_2O . — 0.0864 g Sbst.: 23.8 ccm N (20°, 752 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 40.87, H 9.16, N 31.81.

Gef. » 40.73, » 9.03, » 31.75.

In Wasser löst sich die Verbindung leicht, schwerer in Alkohol, nicht in Äther. Ihre wäßrige Lösung bläut Lackmus intensiv. Fügt

¹⁾ Mikroanalyse nach Pregl.

man zu der wäßrigen Lösung Natriumnitrit und etwas Salzsäure, so scheidet sich ein gelb gefärbter Körper aus, der gegen 240—245° unter Aufschäumen schmilzt. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Bromwasser bis zur bleibenden Färbung, so fallen allmählich glitzernde Blättchen aus, die sich als identisch mit dem bekannten Bromderivat des Acetylaceton-harnstoffs¹⁾ (Formel VI) erwiesen.

0.1659 g Sbst.: 0.1967 g AgBr.

$C_6H_{10}O_3N_2Br_2$. Ber. Br 50.27. Gef. Br 50.45.

»Base II« (vgl. S. 69).

Bei der Umsetzung des Carbäthoxy-acetylacetonamins mit flüssigem Ammoniak schied sich bisweilen die eben beschriebene Base I nur in verschwindender Menge ab und zwar wahrscheinlich in den Fällen, wo etwas mehr Ammoniak wie sonst zugegen war. Nach dem Absaugen der vorhandenen Base I fiel aus der braunen Flüssigkeit, die stark wie rohes Acetamid roch, in einer Kältemischung auf Zugabe von viel absolutem Äther eine beträchtliche Menge verfilzter Nadelchen aus, die mit viel absolutem Äther ausgewaschen wurden.

0.1734 g Sbst.: 0.3232 g CO_2 , 0.1212 g H_2O . — 0.1104 g Sbst.: 30 ccm N (24°, 750 mm).

$C_6H_{11}ON_3$. Ber. C 51.02, H 7.86, N 29.78.

Gef. » 50.83, » 7.82, » 29.91.

Die Base schmilzt bei 72—74°. Ihre wäßrige Lösung bläut Lackmus stark, ihre alkoholische wird von Eisenchlorid tief braun gefärbt. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigäther, schwerer in Benzol, kaum in absolutem Äther, nicht in Petroläther. Beim Kochen der Base mit Alkohol entweicht Ammoniak, und beim Erkalten krystallisiert eine Substanz vom Schmp. 202° aus, die sich als identisch mit Acetylaceton-harnstoff erwies. Die gleiche Veränderung erleidet die Base beim Schmelzen und auch schon beim Stehen ihrer alkoholischen Lösung. Ihre wäßrige Lösung gab mit etwas Salzsäure und Platinchlorid versetzt keinen Niederschlag von Platinsalmiak. Beim Behandeln der Base mit Bromwasser fiel, wie bei Base I, das Bromderivat des Acetylaceton-harnstoffs aus.

(N:N. C_6H_5)

Benzolazo-acetylacetonamin, $CH_3.CO.C:C(NH_2).CH_3$

4 g Acetyl-acetonamin wurden mit 20 ccm Wasser versetzt, das 2 g Natriumacetat enthielt, und diese Lösung unter Eiskühlung lang-

¹⁾ Evans, J. pr. [2] 48, 493 [1893].

sam zu einer aus 2.8 g Anilin, 2.1 g Natriumnitrit und 7.4 ccm Salzsäure in 60 ccm Wasser bereiteten Diazobenzolchloridlösung zugegeben. Unter starker Gelbfärbung der Lösung begann sofort die Ausscheidung eines gelben Körpers und in wenigen Minuten war die Flüssigkeit zu einem dicken, gelben Brei erstarrt. Die Substanz wurde abgesaugt und mit Eiswasser ausgewaschen. Sie krystallisierte aus wenig Alkohol bei Zugabe von Wasser in feinen, gelben, glänzenden Spießen, die bei 125° schmolzen.

0.1164 g Sbst.: 0.2778 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.0908 g Sbst.: 16.7 ccm N (25°, 762 mm).

C₁₁H₁₃ON₃. Ber. C 64.98, H 6.45, N 20.69.

Gef. » 65.09, » 6.35, » 20.47.

Die Substanz ist leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien außer Petroläther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit dunkelroter Farbe aufgenommen. Gegen kaltes Alkali ist sie beständig, Säure gegenüber aber sehr empfindlich. Beim Stehen mit verdünnter Salzsäure wird sie rasch in Benzolazo-acetylaceton vom Schnmp. 90° übergeführt. Schon längeres Stehen in der Laboratoriumsluft bewirkt diese Umwandlung.

Benzolazo-acetylaceton-Monophenylhydrazon.

Als 3 g Benzolazo-acetylacetonamin mit 2.5 g Phenylhydrazin und 20 ccm Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade gekocht wurden, begann nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde die Ausscheidung einer gelben voluminösen Substanz, dabei entwich anfangs Ammoniak. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt, mit viel Alkohol nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Daraus gewinnt man das Phenylhydrazon als gelbe voluminöse aus verfilzten Nadelchen bestehende Masse, die bei 185° unter Aufschäumen schmelzen. Es ist auch aus Benzolazo-acetylaceton beim Erwärmen mit alkoholischem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhältlich.

0.1271 g Sbst.: 0.3223 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.0934 g Sbst.: 15.4 ccm N (19°, 755 mm).

C₁₇H₁₈ON₄. Ber. C 69.35, H 6.17, N 19.05.

Gef. » 69.16, » 6.19, » 18.84.

Das Phenylhydrazon ist mäßig löslich in Chloroform, Eisessig, Essigäther, schwer in Alkohol, Benzol, Aceton, kaum in Äther, nicht in Petroläther und in Wasser. Es ist stark pyroelektrisch. Von kalter Natronlauge oder Salzsäure wird es nicht angegriffen. Erhitzt man es mit etwas Phenylhydrazin im Ölbade 1 Stunde auf 130° und gießt die warm in wenig Alkohol gelöste Schmelze in verdünnte Salzsäure, so fällt eine harzige Masse aus, die beim Behandeln mit Alko-

hol Krystalle vom Schmp. 62° liefert. Diese Substanz ist identisch mit dem bekannten 1-Phenyl-3.5-dimethyl-4-benzolazo-pyrazol¹⁾. Es entsteht auch beim Kochen des Phenylhydrazons mit essigsaurem Phenylhydrazin²⁾ und auch aus Benzolazo-acetylacetonamin beim Erhitzen mit Phenylhydrazin im Ölbade auf 130° oder Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin.

13. Sten Kallenberg: Stereochemie der Rhodanine. I.

(Eingegangen am 6. November 1916.)

Der erste Vertreter der Rhodanine wurde schon im Jahre 1877 von M. Nencki³⁾ durch Umsatz von Chloressigsäure mit Rhodan ammonium erhalten. Da der neue Stoff schwach sauer war, nannte ihn Nencki Rhodaninsäure, und wegen seiner leichten Spaltbarkeit in Rhodanwasserstoff und Thioglykolsäure bei der Einwirkung von Alkalien, faßte er ihn als Rhodanid der Thioglykolsäure auf. In Zusammenhang mit einer kritischen Studie über den Bau der Thiohydantoine und verwandten Verbindungen zogen jedoch Liebermann und Lange⁴⁾ vor, die Rhodaninsäure als Thiazolidin-Derivat (Formel I) anzusehen, und diese Konstitution ist dann dank mehrerer Arbeiten über die Darstellung und Eigenschaften dieser und anderer α -Keto- μ -thioketo-thiazolidine völlig bestätigt worden. Besonders sind viele am Stickstoff substituierte Derivate dargestellt worden, und da diese Derivate nicht mehr sauer reagieren, weil sie keinen Imidowasserstoff enthalten, so schlug R. Andreasch⁵⁾ vor, den Namen Rhodanin kurzweg für die ganze Körperklasse zu verwenden, und dies schien um so zweckmäßiger, weil bald auch entsprechende Hydrate, welche echte Säuren sind, nämlich die Thiocarbin-thioglykolsäuren, bekannt wurden⁶⁾.

Die Rhodanine sind schön krystallisierte Körper, welche in Wasser fast unlöslich und in den meisten anderen Lösungsmitteln mehr oder weniger schwer löslich sind. Bei vorsichtiger Behandlung mit Alkalien hydratisieren sie sich und gehen in Salze von Thiocarbin-thioglykolsäuren über, aber sie können auch dabei, wenn mit

¹⁾ Beyer u. Claisen, B. **21**, 1702 [1888].

²⁾ Vergl. Bülow u. Schlotterbeck, B. **35**, 2189 [1902].

³⁾ J. pr. [2] **16**, 1 [1877]. ⁴⁾ B. **12**, 1588 [1879]. ⁵⁾ M. **25**, 159 [1903].

⁶⁾ B. Holmberg: B. **39**, 3008 [1906]. — J. pr. [2] **79**, 253 [1908] und [2] **81**, 45 [1910]. In diesen Mitteilungen findet man auch die ältere Literatur zitiert. — H. Körner: B. **41**, 1903 [1908].