

auf Wasserzusatz über blau und violett nach rot umschlägt. Tannierte Baumwolle wird ähnlich wie von Neutralrot angefärbt.

Dimethylsulfat wird in Nitrobenzol-Lösung schon bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade leicht addiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther gefällt, in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, unangegriffenes Azin durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die wäßrige Lösung nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure mit festem Natriumnitrat ausgesalzen.

Aus der wäßrigen Lösung des Nitrats wurde das Chloroplatinat ausgefällt, abgesaugt, gewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{16}H_{19}N_4OCl)_2PtCl_4$ . Ber. C 39.42, H 3.90, Pt 20.02.

Gef. » 39.81, » 4.24, » 20.30.

Tannierte Baumwolle wird violettrot gefärbt.

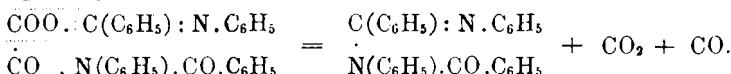
Lausanne, 6. Februar 1917, Org. Laborat. der Universität.

**84. Andreas Knust<sup>1)</sup> und Otto Mumm: Intramolekulare Umlagerungen und Ringschlüsse bei Abkömmlingen des Benzoyl-essigsäureamids.**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Februar 1917.)

Die Acylderivate der Säureamide sollten eigentlich in zwei isomeren Formen,  $R.CO.NH.CO.R_1$  und  $R.C(:NH).O.CO.R_1$ , auftreten. Statt dessen ist bisher immer nur ein einziges Produkt erhalten worden<sup>2)</sup>. Diesem teilt man gewöhnlich die erste der obigen Formel zu, faßt es also als richtiges Diacylaminio auf. Das ist aber sicher nicht immer berechtigt, wie das Beispiel des Di-benzoyl oxanilids von Mumm, Hesse und Volquartz<sup>3)</sup> zeigt. Dieser Stoff spaltet nämlich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt je 1 Mol. Koblendioxyd und Kohlenoxyd ab und geht in Benzoyl-diphenyl-benzamidin über. Koblendioxyd kann aber, wie die folgende Gleichung zeigt, beim Zerfall nur danu entstehen, wenn die Verbindung wenigstens halbseitig *O*-acyliert ist:



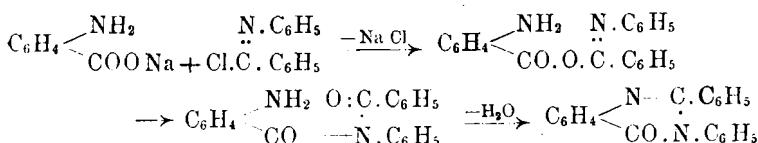
<sup>1)</sup> Andreas Knust, aus dessen Inaugural-Dissertation diese Mitteilung ein Auszug ist, hat in den letzten Augusttagen des Jahres 1916 an der Sommeden Helden Tod gefunden. Mumm.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Mumm, Hesse und Volquartz, B. 48, 379 [1915].

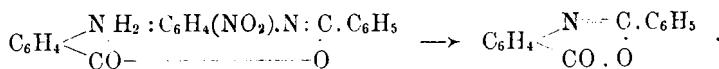
<sup>3)</sup> I. c. S. 383.

Die Natur der Säurereste scheint also von ausschlaggebender Bedeutung dafür zu sein, ob der zweite Säurerest an den Stickstoff oder an den Sauerstoff tritt. Ob einem gegebenen Diacylamin (so wollen wir im Folgenden die Stoffe ohne Rücksicht auf ihre Struktur nennen) die eine oder die andere der beiden möglichen Formeln zukommt, läßt sich gewöhnlich nur schwer feststellen. Wir haben in der vorliegenden Arbeit die Frage der Entscheidung näher zu bringen versucht, indem wir die beiden Säurereste so wählten, daß die Möglichkeit zu Ringschlüssen gegeben war. Aus den Eigenschaften der cyclischen Verbindungen mußte sich viel leichter auf den Ort der Säurereste schließen lassen.

Einige Versuche in dieser Richtung waren schon gemacht worden. Mumm und Hesse<sup>1)</sup> hatten z. B. gezeigt, daß bei der Umsetzung von Benzanilid-imidechlorid mit anthranilsaurem Natrium Diphenyl-chinazolon entsteht, und daraus geschlossen, daß das zweifellos zuerst auftretende Isomere mit dem Säurerest am Sauerstoff sich sofort in das am Stickstoff acyierte umlagert:



Aus Benz-nitranilid-imidechlorid und anthranilsaurem Natrium hatten Mumm, Hesse und Volquartz<sup>2)</sup> unter sonst gleichen Bedingungen dagegen Benzoyl-anthranil erhalten, was beweist, daß hier der Aminobenzoylrest an Sauerstoff gebunden ist:



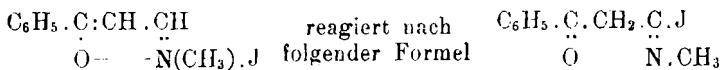
Die gleiche Methode, Umsetzung eines Imidechlorids mit dem Natriumsalz einer organischen Säure, haben wir auch bei unseren Versuchen angewandt, und zwar besonders deshalb, weil sie unter allen Umständen als primäres Produkt eine *O*-acylierte Verbindung liefert. Das benutzte Imidechlorid mußte sich möglichst von einer Säure mit mehreren reaktionsfähigen Gruppen ableiten. Unseren Wünschen entsprach das Jodmethylat (oder das ebenso reagierende, aber bequemer darzustellende Methylsulfat-Anlagerungsprodukt) des  $\alpha$ -Phenylisoxazols auf das beste. Dieser Stoff reagiert nämlich, wie frühere Versuche<sup>3)</sup> gezeigt haben, stets und zwar auch mit Salzen organischer Säuren,

<sup>1)</sup> B. 43, 2508 [1910].

<sup>2)</sup> l. c. S. 382.

<sup>3)</sup> Vergl. z. B. Claisen, B. 42, 67 [1909].

so, als ob in ihm statt eines richtigen Isoxazol-Derivates das isomere Produkt mit offener Kette, also ein Imidjodid, vorliegt.



Bei den Diacylaminen, die sich von dieser Verbindung ableiten, kann der Ringschluß außer nach der Säureamidgruppe, wie bei den früheren Versuchen, auch nach der Keton- und nach der Methylengruppe des Benzoyl-essigsäure-Restes hin eintreten.

Die folgenden Umsetzungen sind untersucht worden:

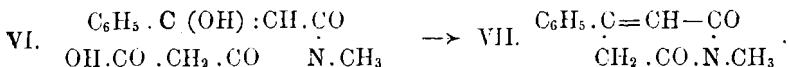
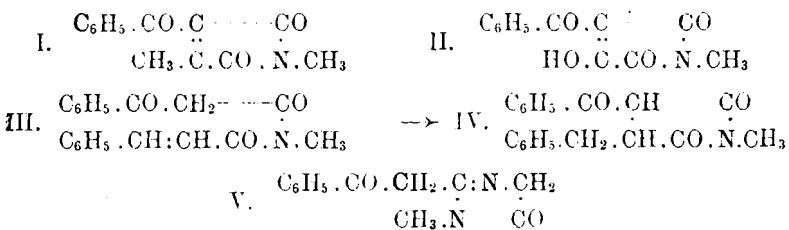
1. Mit brenztraubensaurem Natrium wurde unter Wasseraustritt zwischen der Ketongruppe der Brenztraubensäure und der Methylengruppe der Benzoylessigsäure das 4-Methyl-3-benzoyl-maleinsäure-methyl-imid (I.) erhalten.

2. Mit oxalsaurem Natrium hatten Mumm und Bergell<sup>1)</sup> 3-Benzoyl-4-oxy-maleinsäure-methylimid (*N*-Methyl- $\beta$ -benzoyl-triketopyrrolidin) (II.) bekommen.

3. Die Reaktion mit zimtsaurem Natrium hätte unter Beteiligung eines der Methylen-Wasserstoffatome zum Benzoyl-benzyl-bernsteinsäure-methylimid (IV.) führen können. Der Ringschluß war jedoch ausgeblieben, und das Produkt erwies sich als Cinnamyl-benzoylacetyl-methylamin (III.).

4. Bei Anwendung von amino-essigsaurer Natrium schloß sich der Ring zum *N*-Methyl-2-benzoylmethyl-5-imidazolon (V.).

5. Malonsaures Natrium lieferte  $\beta$ -Phenyl-glutaconsäure-methylimid (VII.) nach Austritt je eines Moleküls Kohlendioxyd und Wasser aus dem eigentlichen Diacylamin (VI.).



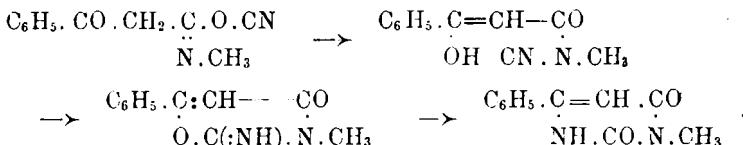
Alle diese Stoffe muß man ihrem ganzen Verhalten nach als *N*-acylierte auffassen. Z. B. müßte sich sonst leicht Methylamin abspalten lassen, was nicht der Fall ist. Überall ist demnach das pri-

<sup>1)</sup> B. 45, 3152 [1912].

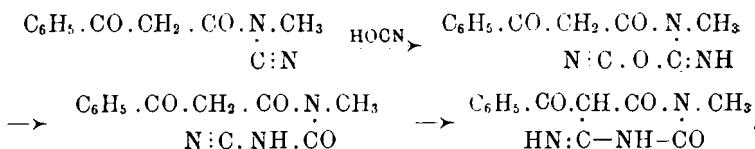
märe Produkt mit dem Säurerest am Sauerstoff der Umlagerung verfallen.

Um zu prüfen, ob andere Gruppen ebenso leicht wie ein Carbonsäure-Radikal diesen Platzwechsel vornehmen, haben wir das  $\alpha$ -Phenylisoxazol-methylsulfat auch noch mit Natriumphenolat und mit Kaliumcyanat zur Reaktion gebracht. Im ersten Falle entstand, wie erwartet werden mußte, der Methylimino-phenyläther der Benzoylessigsäure,  $C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).O.C_6H_5$ , der auf keine Weise in das isomere Produkt mit dem Phenylrest am Stickstoff umgewandelt werden konnte, eine Reaktion, welche beim *O*-Phenyläther des Benzanilids sich hatte durchführen lassen<sup>1)</sup>.

Im zweiten Falle, bei der Umsetzung mit Kaliumcyanat, war dagegen das primäre Produkt mit der Cyangruppe am Sauerstoff ebenso wenig zu fassen wie bei den Diacylaminen; die Umlagerung trat vielmehr sofort ein. Allerdings war das eigentlich erwartete Cyanmethylamid der Benzoylessigsäure noch einer weiteren Umwandlung in 1-Methyl-4-phenyl-uracil anheimgefallen. Schon die große Beständigkeit des Stoffes deutete darauf hin, daß ein cyclisches Produkt vorlag. Die folgenden Formeln veranschaulichen den Reaktionsverlauf:



Das Methyl-phenyl-uracil entstand nur in geringer Ausbeute. Das Hauptreaktionsprodukt unterschied sich von diesem seiner empirischen Zusammensetzung nach durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Cyansäure. Es wurde als 1-Methyl-4-amino-5-benzoyl-uracil erkannt. Der Reaktionsverlauf ist, wie folgende Formeln zeigen, ähnlich wie bei der Umwandlung von Cyansäure in Cyanursäure:

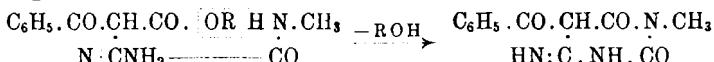


Der Stoff gibt in Übereinstimmung mit der Formel sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze. Mit Hilfe von Methylsulfat läßt sich eine Methylgruppe einführen. Aller Wahrscheinlichkeit nach tritt dieselbe ebenso wie bei der Amino-barbitursäure an den Ringstickstoff.

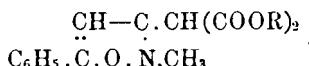
<sup>1)</sup> Mumm, Hesse und Volquartz, B. 48, 381 [1915].

Das Methylierungsprodukt würde demnach als 1,3-Dimethyl-4-imino-5-benzoyl-uracil,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CO.N.CH}_3\text{HN.CN(CH}_3\text{)CO}$ , anzusprechen sein.

Das Methyl-amino-benzoyl-uracil durch eine direkte Synthese, die der Conradschen<sup>1)</sup> Synthese des Amino-veronals nachgebildet ist, nämlich aus Benzoyl-cyanessigester und Monomethyl-harnstoff herzustellen, ist uns nicht gelungen:

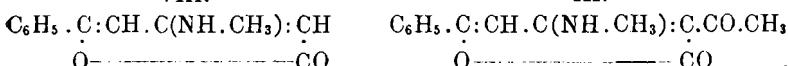
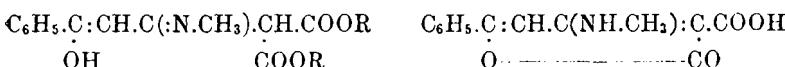


Im Anschluß an diese Versuche haben wir auch das Verhalten von  $\alpha$ -Phenyl-isoxazol-methylsulfat gegen Natriummalonester und gegen Natracetessigester geprüft. Wir hofften, daß dabei, entgegen der Regel, der Isoxazolring erhalten bleiben und ein Derivat des Dihydro-isoxazols entstehen würde, z. B. mit Natrium-malonester:



Darin sahen wir uns gefäuscht, vielmehr reagierte das Phenyl-isoxazol-methylsulfat auch hier wie ein Imidchlorid.

Natrium-malonester lieferte den Methylimino-benzoylacetyl-malonester (VIII.), der beim Verseifen unter Wasserabspaltung in 2-Methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron-1-carbonsäure (IX.) überging. Letztere Verbindung ließ sich durch Kohlendioxyd-Abspaltung in 2-Methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron (X.) verwandeln. Beim Natracetessigester trat unter Abspaltung von Alkohol sofort Ringschluß ein zu 1-Acetyl-2-methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron (XI.).



### Experimentelles.

### 4-Methyl-3-benzoyl-maleinsäure-methylenimid (Formel I).

Eine ziemlich konzentrierte wäßrige Lösung von  $\alpha$ -Phenyl-isoxazol-methylsulfat (1 Mol) wurde mit einer gesättigten Lösung von brenztraubensaurem Natrium (etwa 3 Mol) bei Zimmertemperatur vermischt. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich an den Wandungen des Gefäßes

<sup>1)</sup> A. 340, 316 [1905].

eine kleine Menge eines gelben Öles abgeschieden, von dem abgegossen wurde. Nach abermals 24 Stunden war ein weißer, krystallinischer Körper ausgefallen, der sich aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln abschied und nach dreimaligem Krystallisieren den Schmp. 247° hatte. Trotz vielfachen Umkrystallisierens war der Körper, wie die Analysen zeigen, nicht ganz rein zu erhalten. Zahlreiche andere Analysen hatten aber ergeben, daß die Differenz im Kohlenstoffwert um so kleiner wurde, je öfter man krystallisierte.

0.1021 g Sbst.: 0.2507 g CO<sub>2</sub>, 0.0455 g H<sub>2</sub>O. — 0.1076 g Sbst.: 5.7 ccm N (18°, 762 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 68.12, H 4.80, N 6.11.  
Gef. » 66.97, » 4.99, » 6.13.

Der Körper war löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, Benzol, spielend leicht löslich in Aceton und Chloroform und nicht löslich in Äther, Petroläther, Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien.

*Cinnamyl-benzoylacetyl-methylamin* (Formel (III)).

Zur etwa zehnprozentigen wäßrigen Lösung von  $\alpha$ -Phenylisoxazol-methylsulfat, die mit Eis gekühlt war, wurde langsam eine ebenfalls zehnprozentige Lösung von zimtsaurem Natrium hinzugegeben. Wegen der sauren Reaktion der ersten Lösung schied sich zunächst nur Zimtsäure ab, von der abgesaugt wurde. Die nunmehr klare Lösung blieb bei 0° stehen. Nach mehreren Stunden war sie mit einer weißen Krystallnasse erfüllt, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 97° besaß. Der Körper war leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther und Wasser.

0.1685 g Sbst.: 0.4585 g CO<sub>2</sub>, 0.0862 g H<sub>2</sub>O. — 0.1170 g Sbst.: 4.8 ccm N (21°, 753 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 74.23, H 5.53, N 4.56.  
Gef. » 74.21, » 5.72, » 4.68.

Durch Kochen mit mäßig verdünnter alkoholischer Salzsäure wurde das Methylamid der Zimtsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CO.NH.CH<sub>3</sub>, abgespalten und krystallisierte beim Erkalten der Lösung aus. Es wurde aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 111°. Um es zu identifizieren, wurde das Methylamid der Zimtsäure aus ihrem Chlorid als Vergleichspräparat dargestellt.

*N-Methyl-2-benzoylmethyl-5-imidazolon* (Formel V).

$\alpha$ -Phenylisoxazol-methylsulfat wurde mit überschüssigem amido-essigsaurem Natrium in möglichst konzentrierter wäßriger Lösung unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht. War die Lösung nicht zu verdünnt, so schied sich das Reaktionsprodukt nach etwa 24 Stunden

in Form rötlichgefärbter Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol fast weiß waren und bei 219° schmolzen. Der Stoff ist löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Er hat saure Eigenschaften.

0.1034 g Sbst.: 0.2515 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O. — 0.1002 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.67, H 5.56, N 12.96.

Gef. » 66.34, » 5.75, » 13.27.

*β*-Phenyl-glutaconsäure-methylimid (Formel VII).

Bei Zimmertemperatur wurde die ziemlich konzentrierte Lösung von *α*-Phenylisoxazol-methylsulfat mit überschüssigem malonsauren Natrium zusammengebracht. Die Flüssigkeit blieb zunächst mehrere Stunden klar und farblos, dann wurde sie langsam grasgrün, blaugrün und zuletzt blau. Erst darauf schied sich das Reaktionsprodukt in Form gelbbrauner Krystalle vom Rohschmp. 160° ab.

Der Körper war löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester, Eisessig und Benzol und nicht löslich in Äther, Petroläther und Wasser.

Durch einfaches Umkristallisieren aus Alkohol und auch aus anderen Lösungsmitteln war der Körper nicht ganz rein zu erhalten, wohl aber auf dem Umwege über das chlorwasserstoffsaure Salz. Dieses krystallisierte aus der Lösung des Rohproduktes in heißer alkoholischer Salzsäure beim Erkalten aus. Beim Umkristallisieren aus Alkohol gab es die Chlorwasserstoffsäure wieder ab und hatte dann den Schmp. 164°.

0.1083 g Sbst.: 0.2839 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.1061 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 744 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 71.64, H 5.47, N 6.96.

Gef. » 71.49, » 5.64, » 6.55.

Der Körper ist in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel in Alkali löslich. Es läßt sich also auch durch Titration sein Molekulargewicht feststellen.

0.1375 g Sbst. verbrauchten 7.0 ccm  $\text{NaOH}$ .

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Mol.-Gew. Ber. 201. Gef. 196.

Mit Säuren gibt der Stoff unbeständige Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz wurde schon bei der Reinigung desselben erwähnt. Es krystallisiert in weißen verfilzten Nadeln vom Schmp. 204°. Eine Titration zeigte, daß ein Molekül HCl im Molekül des Salzes enthalten ist.

0.1115 g Sbst. verbrauchten 8.7 ccm  $\text{NaOH}$  statt der berechneten 9.4 ccm  $\text{NaOH}$ .

Das schwefelsaure Salz entstand beim Auflösen des Körpers in kalter konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt

bei 256°. Beim Umkristallisieren aus Alkohol wurde die Schwefelsäure wieder abgespalten.

Methylimino-phenyläther der Benzoyl-essigsäure,  
 $C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).OC_6H_5$ .

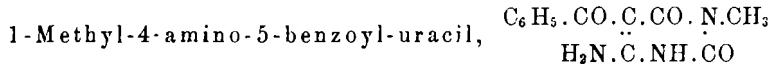
In 100 ccm Wasser von 0° wurde Natriumbicarbonat bis zur Sättigung gelöst und 5 g Phenol hinzugefügt. In diese Lösung wurde unter Röhren eine konzentrierte Lösung von 3 g  $\alpha$ -Phenylisoxazol-methylsulfat eingetropft. Dabei trat milchige Trübung ein, und allmählich schied sich ein Öl ab, das über Nacht erstarrte. Die Kristalle wurden durch Aufstreichen auf Ton von noch anhaftendem Öl befreit und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält den Körper so in weißen rhombischen Krystallen vom Schmp. 100°. Er gibt keine Eisenchloridreaktion, löst sich in Chloroform, Äther, Essigester, Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton und ist in Petroläther und Wasser unlöslich.

0.1260 g Sbst.: 0.3491 g  $CO_2$ , 0.0702 g  $H_2O$ . — 0.1200 g Sbst.: 5.9 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$ . Ber. C 75.89, H 5.93, N 5.53.

Gef. > 75.56, » 6.24, > 5.60.

Das Phenol ließ sich durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure ziemlich leicht wieder abspalten. Durch den Geruch und die Eisenchloridreaktion wurde es festgestellt.



3 g  $\alpha$ -Phenylisoxazol-methylsulfat wurden in 25 ccm Wasser gelöst und zu einer Lösung von 4.5 g Kaliumcyanat in möglichst wenig Wasser, die gut gekühlt wurde, langsam hinzugefügt. Eine Einwirkung war zunächst nicht zu bemerken. Nach viertelständigem Stehen in Eis war die Lösung zu einem dicken gelblichweißen Brei erstarrt.

Das Reaktionsprodukt ist unlöslich in Äther, Aceton, Ligroin, Chloroform, Essigester und Benzol. Etwas löslich ist es in Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel scheidet es sich in dünnen rhombischen Blättchen mit zwei Molekülen Krystallalkohol ab, die aber bei einstätigem Stehen im Vakuum vollständig wieder abgegeben werden. Eisessig war das geeignete Krystallisierungsmitel. Der Körper war in der Hitze leicht darin löslich und schied sich in der Kälte fast vollständig in weißen Nadeln vom Schmp. 302° wieder aus. Das über Kali im Vakuum getrocknete Produkt enthielt ein Molekül Eisessig.

0.1253 g Sbst.: 0.2525 g  $CO_2$ , 0.0595 g  $H_2O$ . — 0.1348 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 760 mm).

0.1640 g Sbst. verloren bei 150° im Vakuum 0.0314 g. — 0.4222 g Sbst. verloren bei 150° im Vakuum 0.0816 g.

$C_{12}H_{11}O_3N_3$ ,  $C_2H_4O_2$ . Ber. C 55.08, H 4.92, N 13.77,  $C_2H_4O_2$  19.67.

Gef. » 54.96, » 5.31, » 13.09, » 19.15. 19.33.

Die eisessigfreie Substanz lieferte folgende Werte:

0.1026 g Sbst.: 0.2183 g  $CO_2$ , 0.0462 g  $H_2O$ . — 0.1159 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 766 mm).

0.1355 g Sbst.: 0.2908 g  $CO_2$ , 0.0558 g  $H_2O$ . — 0.1015 g Sbst.: 15.0 ccm N (20°, 772 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N_3$ . Ber. C 58.77, H 4.49, N 17.14.

Gef. » 58.03, 58.53, » 5.03, 4.61, » 17.33, 17.16.

Der Körper bildet sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze. Zu den ersteren ist das Produkt zu rechnen, das bei dem Umkristallisieren aus Eisessig entsteht.

Das salzsäure Salz wurde erhalten, indem der eisessigfreie Körper mit konzentrierter Salzsäure erwärmt wurde. Beim Abkühlen schied sich das Salz in weißen Blättchen ab.

0.1196 g Sbst.: 15.3 ccm N (21°, 737 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N_3$ , HCl. Ber. N 14.90. Gef. N 14.36.

In analoger Weise wurde das salpetersäure Salz hergestellt. Es durfte dabei aber nur schwach erwärmt werden. Das Salz bildete schöne, große, weiße Oktaeder, die über Kali getrocknet wurden.

0.1284 g Sbst.: 0.2203 g  $CO_2$ , 0.0468 g  $H_2O$ . — 0.0650 g Sbst.: 10.15 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N_3$ ,  $HNO_3$ . Ber. C 46.75, H 3.89, N 18.18.

Gef. » 46.79, » 4.08, » 17.88.

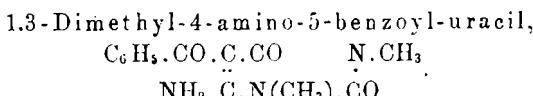
Die Salze spalteten die Säure wieder ab, wenn man sie aus einem organischen Lösungsmittel krystallisierte.

Von den Metallsalzen wurde das Kaliumsalz durch Behandeln mit alkoholischem Kaliummethylat in Form kleiner derber Krystalle erhalten. Es enthält ein Atom Kalium im Molekül.

0.1341 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{12}H_{10}O_3N_3K$ . Ber. N 14.79. Gef. N 14.81.

Das Uracil wird durch längeres Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Vielstündigtes Kochen mit konzentrierter Salzsäure lieferte als einziges faßbares Spaltungsprodukt Benzoesäure. Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid waren nicht zur Reaktion zu bringen.



Die Monomethylverbindung wurde in normaler Kalilauge gelöst, abwechselnd Methylsulfat und Kalilauge hinzugefügt und tüchtig ge-

schüttelt. Schließlich wurde filtriert, mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Das Reaktionsprodukt war sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol, Aceton und Essigester. Nicht löslich war es in Äther, Petroläther, Benzol und Wasser. Es krystallisierte aus Alkohol in breiten Nadeln vom Schmp. 250°.

0.1024 g Sbst.: 0.2250 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O. — 0.0940 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 60.22, H 5.02, N 16.21.  
Gef. » 59.93, » 5.21, » 16.48.



Wenn man die ersten Eisessig-Mutterlaugen des Methyl-amino-benzoyl-uracils im Vakuum über Kali zur Trockne eindunstete, blieb ein geringer Rückstand, der fast ausschließlich aus dem oben formulierten Körper bestand. Er war unlöslich in Alkalien und wurde deshalb zur Entfernung von Spuren des Hauptproduktes mit Natronlauge gewaschen. Dann wurde er aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisiert, aus dem er sich in dicken rhombischen Krystallen abschied. Nach viermaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt fest bei 221°. Das Produkt war ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, etwas leichter in Eisessig. Unlöslich war es in Äther, Petroläther, Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien.

0.1008 g Sbst.: 0.2400 g CO<sub>2</sub>, 0.0470 g H<sub>2</sub>O. — 0.1003 g Sbst.: 12.05 ccm N (19°, 765 mm).

0.2855 g Sbst. in 13.15 g absolutem Alkohol gaben 0.115° Siedepunkts erhöhung.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.54, H 4.95, N 13.86. Mol. Gew. 202.  
Gef. » 64.94, » 5.22, » 13.90. » 217.

Durch vierstündiges Kochen mit  $n/2$ -alkoholischer Salzsäure wurde der Körper nicht verändert. Beim Eindunsten der Lösung blieb eine erst ölige, dann erstarrende, wasserlösliche Masse zurück, die sich als das chlorwasserstoffsaure Salz des Uracils erwies. Es ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und zeigte dann den Schmp. 221°. Eine Mischung des Salzes mit dem freien Uracil schmolz bereits bei 183°.

0.0865 g Sbst.: 0.1751 g CO<sub>2</sub>. — 0.0811 g Sbst.: 8.1 ccm N (17°, 771 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HCl. Ber. C 55.23, N 11.74.  
Gef. » 55.21, » 11.67.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde das Uracil nicht verändert.

## Methylimino-benzoylacetyl-malonester (Formel VIII).

Zu einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Natrium-Malonester (etwa 3 Mol) wurde  $\alpha$ -Phenylisoxazol-methylsulfat (1 Mol), ebenfalls in Alkohol gelöst, hinzugefügt. Es trat starke Erwärmung ein. Die Lösung wurde dann noch drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Reaktionsprodukt in Form verfilzter, weißer Nadeln ab. Beim teilweisen Abdampfen des Lösungsmittels wurde eine weitere Menge erhalten. Das Rohprodukt wurde zunächst mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt lange, feine Nadeln vom Schmp. 121°, die in Petroläther und Wasser unlöslich waren, sich dagegen in Alkohol, Äther, Essigester, Benzol und Eisessig lösten.

0.1310 g Sbst.: 0.3069 g  $\text{CO}_2$ , 0.0781 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1333 g Sbst.: 5.4 ccm N (20°, 748 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 63.95, H 6.58, N 4.39.

Gef. » 63.89, » 6.67, » 4.65.

2-Methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron-1-carbonsäure (Formel IX).

Fester Methylimino-benzoylacetyl-malonester wurde mit frischbereiteter, noch heißer alkoholischer Kalilauge übergossen, worin er sich sofort mit gelber Farbe löste. Die Lösung wurde dann im Sieden gehalten, solange als sie klar blieb. Nach wenigen Minuten war die Verseifung schon beendet, und das Kaliumsalz schied sich gallertartig ab. Durch Zusatz von Wasser brachte man es in Lösung und füllte die freie Säure durch Ansäuern mit Salzsäure aus. Sie krystallisiert aus Alkohol in kurzen Nadeln, die oft sternförmig angeordnet sind, und bei 201° schmelzen.

0.1383 g Sbst.: 0.3201 g  $\text{CO}_2$ , 0.0579 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1033 g Sbst.: 5.15 ccm N (16°, 744 mm).

0.1985 g Sbst. mit NaOH im Überschuß versetzt und zurücktitriert mit HCl verbrauchten 8.1 ccm  $\text{NaOH}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 63.67, H 4.49, N 5.71. Mol.-Gew. 245.

Gef. » 63.13, » 4.68, » 5.77. » 246.

Die bei der Titration erhaltene verdünnte Lösung des Natriumsalzes war nach dem Erkalten zu einer wasserklaren, völlig durchsichtigen Gallerte erstarrt.

2-Methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron (Formel X).

Die soeben beschriebene Carbonsäure spaltet beim Erhitzen im Paraffinbad auf 205—208° Kohlendioxyd ab. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt und schmilzt nunmehr bei 179°. Durch Umkristallisieren aus Essigester erhält man es in derben Krystallen vom

Schmp. 180°. Der Stoff ist in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester leicht löslich und unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

0.1036 g Sbst.: 0.2689 g CO<sub>2</sub>, 0.0518 g H<sub>2</sub>O. — 0.1061 g Sbst.: 6.6 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 71.64, H 5.47, N 6.97.  
Gef. » 70.70, » 5.60, » 7.11.

Der Körper besitzt keine sauren, wohl aber basische Eigenschaften. Sein salzsaures Salz erhält man, wenn man ihn mit alkoholischer Salzsäure schwach erwärmt. Das Salz krystallisiert beim Erkalten in feinen Nadeln vom Schmp. 117° aus. Es lässt sich aus reinen Lösungsmitteln nicht umkrystallisieren, ohne die Salzsäure wieder abzuspalten.

#### 1-Acetyl-2-methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron (Formel XI).

Der Versuch mit Natracetessigester wurde in der gleichen Weise wie beim Malonester durchgeführt. Das Gemisch erwärmt sich bis zum Sieden des Alkohols und wurde dann noch drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt, das beim Erkalten auskrystallisierte, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. Es bildet rhombische Blättchen vom Schmp. 161°. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester und unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Er hat weder saure noch basische Eigenschaften.

0.1165 g Sbst.: 0.2937 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1039 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.13, H 5.35, N 5.76.  
Gef. » 68.75, » 5.57, » 5.94.

Es gelang uns nicht, die Acetylgruppe abzuspalten und den Stoff in 2-Methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron zu verwandeln.

---

#### 85. Gerhard Grüttner und Erich Krause: Bleitetraalkyle mit sekundären Alkohol-Radikalen und ihr Verhalten gegen Halogenen.

(VII. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.)

[Aus dem Anorg. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 24. Februar 1917.)

Halogen-Substitutionsprodukte von Bleialkylen mit sekundären Alkoholradikalen isolierte Tafel<sup>1)</sup>) aus dem bei der Reduktion von Ketonen an Bleikathoden entstehenden Gemisch gesättigter und ungesättigter Bleialkylen. Dieses auf halogenfreie, sekundäre Verbindungen

---

<sup>1)</sup> B. 44, 334 [1911].