

allmählich erstarrt. Die Kristalle liefern aus Wasser unter Zusatz von Kohle farblose Blättchen, Schmp. 78°, vom typischen Geruch der *Phenyllessigsäure*, mit der sie keine Schmelzpunktsdepression geben.

Die von dem erwähnten Harz abgetrennte saure Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers bleibt ein rötlicher Sirup zurück, aus dem sich nach einiger Zeit große, farblose Kristalle abscheiden, die aus Benzol umkristallisiert werden. Sie schmelzen bei 118° und geben mit *Mandelsäure* keine Schmelzpunktsdepression.

*Hydrolyse von XII zu Homovanillinsäure*: 2.5 g XII werden in einem Gemisch aus 20 ccm 10-proz. Salzsäure und 25 ccm Eisessig 7 Stdn. gekocht. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Der in Äther unlösliche Rückstand besteht aus Ammoniumbromid. Beim Verdampfen des Äthers erhält man einen halbfesten Rückstand, der, aus Benzol umkristallisiert, bei 140° schmilzt und mit *Homovanillinsäure* keine Schmelzpunktsdepression gibt. Ausb. 0.2 g (23 % d. Th.).

*Hydrolyse von XIV zu Benzoylcarbinol und Phenyllessigsäure*: 6 g XIV werden mit 100 ccm 5-proz. Salzsäure 2 Stdn. gekocht. Die filtrierte Lösung wird darauf schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus der äther. Lösung erhält man beim Eindampfen krist. *Benzoylcarbinol*; Schmp. nach dem Trocknen i. Vak. 86°. Ausb. 0.9 g (33 % d. Th.).

Die schwach alkalische Lösung wird angesäuert und ausgeäthert. Die beim Eindampfen der äther. Lösung erhaltene *Phenyllessigsäure* wird aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 78°, Ausb. 0.6 g (22 % d. Th.).

---

ROBERT PFLEGER und ARTUR SAUTER<sup>1)</sup>

Über  $\alpha$ -Acylamino-acrylsäuren, III<sup>2)</sup>

## ÜBER DIE CHLORIERUNG DER $\alpha$ -ACETAMINO-ZIMTSÄURE

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 9. April 1957)

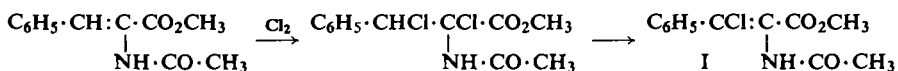
Die Chlorierung der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäureester verläuft, analog der Bromierung, unter Substitution des Wasserstoffatoms an der Kohlenstoffdoppelbindung, während bei der Einwirkung von Chlor auf die freie Säure weitgehende Zersetzung eintritt. Bei der Chlorierung des Azlactons in Eisessig werden neben dem Wasserstoff an der Kohlenstoffdoppelbindung alle drei H-Atome der Methylgruppe ersetzt. Außerdem entsteht das chlorierte Oxazolonderivat V, dessen Konstitution ermittelt und dessen Bildung durch Anlagerung von Acetylhypochlorit an das Azlacton der  $\alpha$ -Trichloracetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure erklärt wird.

Die Einwirkung von Chlor auf  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure-methylester führt, der Bromierung analog, zu  $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure-methylester (I). In der Kälte

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. A. SAUTER, Univ. Erlangen 1953.

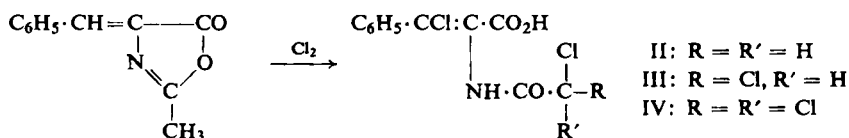
<sup>2)</sup> II. Mitteil.: R. PFLEGER und H. VOGT, Chem. Ber. 90, 1467 [1957], vorstehend.

läßt sich als Zwischenprodukt der  $\alpha$ -Acetamino- $\alpha,\beta$ -dichlor-hydrozimtsäure-methylester isolieren, der durch HCl-Abspaltung irreversibel in I übergeht.



Beim Versuch der Chlorierung der freien  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure tritt weitgehende Zersetzung ein.

Die Chlorierung des Azlactons der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure in Eisessig führt zu  $\alpha$ -Chloracetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure (II), wenn man ohne Belichtung arbeitet. Bei Belichtung gelangt man unter sonst gleichen Bedingungen zu einem Gemisch höher chlorierter Produkte, aus dem die  $\alpha$ -Dichloracetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure (III), die  $\alpha$ -Trichloracetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure (IV) und ein Pentachlorprodukt der Summenformel  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{NCl}_5$  (V) isoliert werden können.



Die der Säure IV entsprechende  $\alpha$ -Tribromacetamino- $\beta$ -brom-zimtsäure konnte bei der Bromierung niemals gefunden werden.

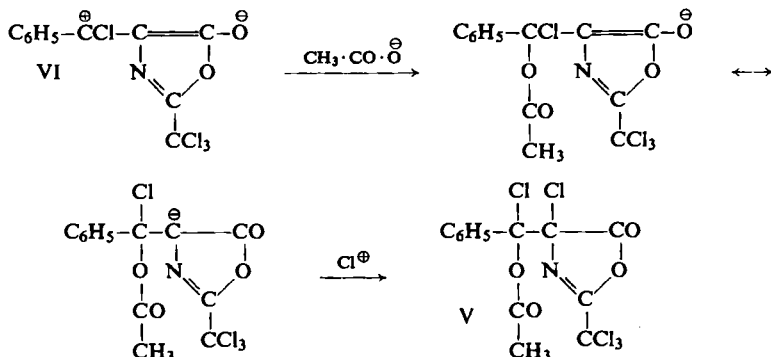
Die Konstitution der Säuren III und IV läßt sich, analog den bromierten Säuren, durch hydrolytischen Abbau beweisen, bei dem Phenylessigsäure und Dichloracetamid (aus III) bzw. Chloroform (aus IV) isoliert werden. Die Trichlormethylgruppe der Verbindung IV läßt sich auch direkt durch die Isonitrilreaktion nachweisen. Die Stellung der Chloratome in II ergibt sich aus der katalytischen Hydrierung dieses Körpers zu  $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure, die sich mit Dimethylsulfat zu I verestern läßt. Durch Alkalibehandlung von II erhält man  $\alpha$ -Hydroxyacetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure.

Die Tetrachlorsäure IV läßt sich durch Reduktion mit Dithionit in die Trichlorsäure III überführen, aus der bei der katalytischen Reduktion  $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure entsteht.

Das bei der Chlorierung des Azlactons der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure anfallende Gemisch der Reaktionsprodukte ist von wechselnder Zusammensetzung, so daß die Isolierung der Säuren III und IV manchmal Schwierigkeiten macht. Doch läßt sich in allen Fällen das Pentachlorprodukt V mühelos gewinnen.

Diese Verbindung zersetzt sich bei der Einwirkung von Alkalien restlos, gegen wäßrige Säuren, z. B. konz. Salzsäure, erweist sie sich als sehr beständig; sie läßt sich i. Vak. unzersetzt destillieren. Bei der katalytischen Reduktion mit Platinoxid in Eisessig wird III erhalten, wenn man die Hydrierung nach Aufnahme der zweimolaren Menge Wasserstoff abbricht. Bei der Einwirkung von Natriumacetat in Eisessig wird aus dem Molekül Trichloracetamid abgespalten. Danach muß das Pentachlorprodukt V das Gerüst der  $\alpha$ -Trichloracetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure enthalten. Vergleicht man seine Summenformel  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4\text{NCl}_5$  mit der des Azlactons der  $\alpha$ -Trichloracetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure (VI)  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_4$ , so ergibt sich eine

Differenz von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ . Diese Bruttoformel trifft u. a. zu für das Acetylhypochlorit, das beim Einleiten von Chlor in Essigsäure entsteht und sich leicht an Doppelbindungen anlagert<sup>3)</sup>. Man kann also vermuten, daß sich Acetylhypochlorit an intermediär entstandenes VI auf folgende Weise unter Bildung des 2-Trichlormethyl-4-chlor-4-[ $\alpha$ -chlor- $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-oxazolons-(5) (V) angelagert hat:



Der Beweis, daß diese Vermutung zutrifft, kann durch Spaltung der Verbindung mit einem Gemisch aus Methanol und Anilin erbracht werden, wobei Aminolyse und Alkoholyse nebeneinander erfolgen. Als Abbauprodukte findet man ionogenes Chlor, Acetanilid,  $\text{CO}_2$ , Trichloracetamid, Trichloressigsäure-methylester und Phenylchloressigsäure-methylester. Die beiden Ester wurden zur Identifizierung in ihre Amide übergeführt.

Die Bildung von Acetanilid bestätigt das Vorhandensein einer Acetoxy-Gruppe im Molekül. Die Stellung dieser Gruppe an der 4-ständigen Methylgruppe wird durch Feststellungen von L. HORNER und H. HOFFMANN<sup>4)</sup> wahrscheinlich gemacht, die zeigten, daß bei den Azlactonen der  $\alpha$ -Acylamino-zimtsäuren nucleophile Reagenzien an der 4-ständigen Methylengruppe angreifen. Auf Grund der Polarität der O—Cl-Bindung im Acetylhypochlorit tritt die Acetoxy-Gruppe als nucleophiler Partner auf und lagert sich in der oben formulierten Weise an.

Das Auftreten der Phenylchloressigsäure bestätigt, daß sich an der 4-ständigen Methylgruppe kein Wasserstoff mehr befinden kann, da sonst Phenylelessigsäure entstanden wäre<sup>5)</sup>.

Obwohl es sich bei V um ein gesättigtes Azlacton handelt, ist diese Verbindung, wie bereits oben erwähnt, gegen wäßrige Säuren sehr beständig<sup>6)</sup>. Dies dürfte auf den ausgesprochen hydrophoben Charakter der Substanz zurückzuführen sein, denn durch Zusatz eines Lösungsvermittlers, z. B. Aceton, wird die Verbindung von Wasser verhältnismäßig schnell vollständig zersetzt.

Die Verbindung V fällt unter den genannten Reaktionsbedingungen in etwa 35-proz. Ausbeute an. Diese läßt sich auf 60 % d. Th. steigern, wenn man durch Zusatz

<sup>3)</sup> W. BOCKEMÜLLER und F. W. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. **519**, 165 [1935].

<sup>4)</sup> Angew. Chem. **68**, 475 [1956].

<sup>5)</sup> R. PFLEGER und M. v. STRANDTMANN, Chem. Ber. **90**, 1455 [1957].

<sup>6)</sup> H. E. CARTER, Org. Reactions **3**, 213 [1947].

von ca. 10 % Acetanhydrid zum Reaktionsmedium für eine weitgehende Aufhebung der azlactonspaltenden Wirkung<sup>2)</sup> der Essigsäure auf VI sorgt, das als Vorstufe für V anzusehen ist. Bei der Chlorierung des Azlactons der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure in reinem Acetanhydrid unterbleibt die Bildung von V. Der an der Acetylhypochlorit-Addition beteiligte Acetoxyrest stammt demnach aus der Essigsäure. Dies geht auch aus einem Chlorierungsversuch in einem Gemisch aus Propionsäure und Acetanhydrid hervor, bei dem ein einheitliches Produkt der Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}O_4NCl_5$  entsteht, das sich von V um eine  $CH_2$ -Gruppe unterscheidet und bei dem es sich um 2-Trichlormethyl-4-chlor-4-[ $\alpha$ -chlor- $\alpha$ -propionyloxy-benzyl]-oxazolon-(5) handelt. Bei der Anilinspaltung dieser Verbindung wird statt des Acetanilids Propionanilid erhalten.

Die Bildung entsprechender pentabromierter Verbindungen bei der unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Bromierung des Azlactons der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure wurde niemals beobachtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*$\alpha$ -Acetamino- $\alpha,\beta$ -dichlor-hydrozimtsäure-methylester*: In eine Lösung von 5 g  *$\alpha$ -Acetamino-zimtsäure-methylester* in 20 ccm trockenem Chloroform wird unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß 10–15 Min. lang ein trockener *Chlor*-Strom eingeleitet. Darauf wird das Lösungsmittel bei 30° Badtemp. i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird wiederholt mit Chloroform aufgenommen und die Lösung jeweils wieder bei 30° i. Vak. eingedampft. Zum Schluß wird statt Chloroform Äther angewandt, wobei der vorher sirupöse Rückstand allmählich kristallin erstarrt. Er wird mit wenig Isopropylalkohol verrieben, nach 1 Stde. abgesaugt und i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausb. 1.9 g (28% d. Th.), Schmp. 106–107° (Zers.). Bessere Ausbeuten (45% d. Th.) und reineres Rohprodukt (Schmp. 107–109°) erhält man, wenn man bei der Chlorierung Eisessig als Lösungsmittel verwendet. Die Substanz zersetzt sich beim Versuch der Umkristallisation aus Methanol oder Isopropylalkohol. Zur Analyse wird das Rohprodukt in der 15-fachen Menge Chloroform gelöst, die Lösung i. Vak. (30°) weitgehend eingedampft und der Rückstand mit Isopropylalkohol verrieben. Schmp. 109–110° (Zers.).

$C_{12}H_{13}O_3NCl_2$  (290.1) Ber. C 49.74 H 4.52 N 4.82 Cl 24.45  
Gef. C 50.15 H 4.65 N 4.62 Cl 22.90

*$\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure-methylester (I)*: a) 10 g  *$\alpha$ -Acetamino- $\alpha,\beta$ -dichlor-hydrozimtsäure-methylester* werden auf 110° erhitzt, wobei die anfänglich entstandene Schmelze bald wieder erstarrt. Nach 1 Stde. läßt man abkühlen und kristallisiert aus 50-proz. Methanol um. Ausb. 6.3 g (73% d. Th.), Schmp. 139°. Der Ester entsteht auch bei längerem Lagern der Dichlorverbindung an der Luft bei Raumtemperatur.

$C_{12}H_{12}O_3NCl$  (253.7) Ber. C 56.81 H 4.77 Gef. C 57.30 H 4.98

b) In eine Lösung von 22 g  *$\alpha$ -Acetamino-zimtsäure-methylester* in 100 ccm Chloroform wird bei 0° ½ Stde. lang ein mäßiger *Chlor*-Strom eingeleitet. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 60–70° verdampft und der hinterbleibende Sirup tags darauf im Vakuumexsiccator mit wenig Isopropylalkohol verrieben. Der dabei erhaltene Kristallbrei wird scharf abgesaugt und 1 Stde. lang bei 100° getrocknet. Danach wird aus wäßr. Methanol umkristallisiert. Ausb. 6 g (24% d. Th.), Nadeln vom Schmp. 139°.

c) Eine Lösung von 2.4 g  *$\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure* in 30 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung wird unter Rühren mit 4 g *Dimethylsulfat* versetzt. Nach etwa ½ Stde.

scheidet sich *I* als flockiger Niederschlag ab, der aus wäbr. Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.47 g (58 % d. Th.), Schmp. 139°.

*$\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure*: a) 45 g *I* werden mit 160 ccm 10-proz. Natronlauge bis zur klaren Lösung gekocht. Beim Ansäuern der erkalteten, filtrierten Lösung fällt die freie Säure aus, die aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 31.2 g (73 % d. Th.), Nadelchen vom Schmp. 194° (Zers.).

$C_{11}H_{10}O_3NCl$  (239.7) Ber. C 55.12 H 4.21 N 5.85 Cl 14.79  
Gef. C 54.52 H 4.21 N 5.82 Cl 14.75

b) 0.7 g *II* werden in 30 ccm absol. Methanol nach Zusatz von Raney-Nickel und 0.3 g Pyridin hydriert. Nach Aufnahme von 60 ccm *Wasserstoff* wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen, filtriert und mit verd. Salzsäure versetzt. Schmp. 194° (Zers.).

c) 7.7 g *III*, gelöst in 300 ccm absol. Methanol, nehmen nach Zusatz von 3 ccm Pyridin und Raney-Nickel die berechnete Menge *Wasserstoff* (1.2 l) innerhalb von 8 Stdn. auf. Die Aufarbeitung wie bei b) liefert 4.2 g (71 % d. Th.)  *$\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure* (Kristalle aus Wasser), Schmp. 194° (Zers.).

*2-Methyl-4-[ $\alpha$ -chlor-benzal]-oxazolone-(5)*, *Azlacton der  $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure*: 2.4 g  *$\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure* werden einige Minuten mit 5 ccm Acetanhydrid gekocht. Durch Eindampfen i. Vak. erhält man einen sirupösen Rückstand, aus dem das *Azlacton* allmählich auskristallisiert. Ausb. 1.6 g (77 % d. Th.), Schmp. 115°.

$C_{11}H_8O_2NCl$  (221.6) Ber. C 59.62 H 3.64 Gef. C 58.99 H 3.58

*$\alpha$ -Chloracetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure (II)*: In eine Lösung von 18.7 g *Azlacton der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure* in 80 ccm Essigsäure wird bei 80° ohne Belichtung 25 Min. lang ein mäßiger *Chlor-Strom* eingeleitet. Der über Nacht abgeschiedene Niederschlag wird aus wäbr. Methanol umkristallisiert. Ausb. 5.5 g (20 % d. Th.) Blättchen vom Schmp. 213° (Zers.).

$C_{11}H_9O_3NCl_2$  (274.1) Ber. C 48.20 H 3.31 N 5.11 Cl 25.87  
Gef. C 48.01 H 3.40 N 5.02 Cl 26.28

*Methylester*: Analog I,c) aus 2.74 g *II* mit *Dimethylsulfat*. Aus wäbr. Methanol wird der Ester mit 1 Mol. Kristallwasser erhalten. Ausb. 1.67 g (55 % d. Th.), Schmp. 109° unter Bläschenbildung.

$C_{12}H_{11}O_3NCl_2 + H_2O$  (306.1) Ber. C 47.08 H 4.28 Gef. C 47.18 H 4.55

*$\alpha$ -Hydroxyacetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure*: 1.37 g *II* werden 15 Min. in 20 ccm 20-proz. Natriumcarbonatlösung gekocht. Nach dem Erkalten fällt das Natriumsalz der Hydroxysäure aus. Durch Ansäuern erhält man die freie Säure, die aus Wasser umkristallisiert wird. Ausb. 0.54 g (42 % d. Th.) Nadeln vom Schmp. 199° (Zers.).

$C_{11}H_{10}O_4NCl$  (255.7) Ber. C 51.67 H 3.94 N 5.47 Cl 13.87  
Gef. C 51.96 H 3.91 H 5.99 Cl 13.97

*$\alpha$ -Dichloracetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure(III)*: a) In eine Lösung von 374 g *Azlacton der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure* in 2 l Essigsäure wird bei 90° unter Belichtung 45 Min. lang ein kräftiger *Chlor-Strom* eingeleitet. Unter Aufhellung der gelben Lösung entweichen große Mengen Chlorwasserstoff. Über Nacht scheidet sich *III* in Nadeln ab, die aus wäbr. Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 67 g (11 % d. Th.), watteartige Nadeln vom Schmp. 203° (Zers.). Die Mutterlauge des Chlorierungsansatzes wird auf IV verarbeitet.

$C_{11}H_8O_3NCl_3$  (308.6) Ber. C 42.81 H 2.61 N 4.54 Cl 34.47  
Gef. C 42.79 H 2.75 N 4.37 Cl 35.00

b) Eine Lösung von 5 g *IV* in 100 ccm 10-proz. Ammoniak wird mit einer Lösung von 3 g Natriumdithionit in 20 ccm Wasser versetzt. Man erhitzt zum Sieden und säuert nach dem Erkalten mit verd. Salpetersäure an. Umkristallisation aus wäßr. Methanol. Ausb. 2.6 g (58 % d. Th.), Schmp. 203° (Zers.).

c) 4.2 g *V*, gelöst in 180 ccm Eisessig, nehmen nach Zugabe von Platinoxid innerhalb von 2–3 Stdn. 450 ccm *Wasserstoff* auf. Beim Eindampfen der vom Katalysator befreiten Lösung i. Vak. bleibt ein fester Rückstand, der in Hydrogencarbonatlösung aufgenommen wird. Nach Reinigung dieser Lösung mit Kohle wird die Säure mit verd. Salzsäure ausgefällt und dreimal aus wäßr. Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (71 % d. Th.), Schmp. 203° (Zers.). *Methylester*: Analog I, c) aus 3.1 g *III* mit *Dimethylsulfat*. Ausb. 2 g (62 % d. Th.), Schmp. 162°.

$C_{12}H_{10}O_3NCl_3$  (322.6) Ber. C 44.68 H 3.12 Gef. C 43.97 H 3.09

*$\alpha$ -Trichloracetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure(IV)*: Aus der Mutterlauge von *IIIa* scheidet sich *IV* nach 2-tägigem Stehenlassen in derben Kristallen ab. Umkristallisation aus wäßr. Methanol. Ausb. 65 g (9.5 % d. Th.), Schmp. 228° (Zers.).

$C_{11}H_7O_3NCl_4$  (343.0) Ber. C 38.52 H 2.06 N 4.08 Cl 41.35  
Gef. C 38.41 H 2.10 N 3.70 Cl 41.76

*2-Trichlormethyl-4-[ $\alpha$ -chlor-benzal]-oxazolon-(5)*, *Azlacton der  $\alpha$ -Trichloracetamino- $\beta$ -chlor-zimtsäure (VI)*: 3.43 g *IV* werden 3 Min. lang in 5 ccm Acetanhydrid gekocht. Beim Einengen der Lösung i. Vak. kristallisiert *VI* in gelblichen, derben Nadeln vom Schmp. 126°. Ausb. 2.35 g (72 % d. Th.).

$C_{11}H_5O_2NCl_4$  (325.0) Ber. C 40.65 H 1.55 N 4.31 Cl 43.64  
Gef. C 40.43 H 1.63 N 4.25 Cl 43.49

*2-Trichlormethyl-4-chlor-4-[ $\alpha$ -chlor- $\alpha$ -acetoxy-benzyl]-oxazolon-(5) (V)*: 18.7 g *Azlacton der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure* werden in einem Gemisch aus 125 ccm *Eisessig* und 15 ccm Acetanhydrid unter Erwärmen gelöst. Bei 80° wird im Sonnenlicht 40 Min. lang ein mäßiger *Chlor*-Strom eingeleitet. Nach mehrtägigem Stehenlassen wird der farblose, grobkristalline Niederschlag abgesaugt und aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 25 g (60 % d. Th.), Schmp. 154°, Sdp.<sub>0.5</sub> 172°.

$C_{13}H_8O_4NCl_5$  (419.5) Ber. C 37.21 H 1.92 N 3.34 Cl 42.26  
Gef. C 37.02 H 2.00 N 3.15 Cl 42.50

*2-Trichlormethyl-4-chlor-4-[ $\alpha$ -chlor- $\alpha$ -propionyloxy-benzyl]-oxazolon-(5)*: Analog *V* aus 18.7 g *Azlacton der  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure*, 125 ccm *Propionsäure* und 15 ccm Acetanhydrid. Ausb. 15 g (35 % d. Th.), Schmp. 108°.

$C_{14}H_{10}O_4NCl_5$  (433.5) Ber. C 38.78 H 2.32 N 3.24 Cl 40.90  
Gef. C 39.13 H 2.22 N 3.07 Cl 41.14

### Abbaureaktionen

*Hydrolyse von III*: 2 g *III*, 5 ccm konz. Schwefelsäure, 5 ccm Wasser und 10 ccm Methanol werden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch wird nach Verdünnen mit 30 ccm Wasser das Methanol und ein Teil des Wassers i. Vak. abdestilliert. Das Destillat wird mit wäßr. Ammoniaklösung geschüttelt und ausgeäthert. Der nach Abdampfen des Äthers erhaltene Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 95°, die mit *Dichloracetamid* keine Schmelzpunktsdepression geben. Ein vom Destillationsrückstand abgetrenntes Öl wird in Äther aufgenommen und mit Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt. Aus der wäßr. Phase fällt beim Ansäuern ein weißer Niederschlag aus,

der nach dem Trocknen aus Benzin umkristallisiert wird. Blättchen vom Schmp. 76°, die mit *Phenyllessigsäure* keine Schmelzpunktsdepression geben.

*Hydrolyse von IV*: 2 g feingepulvertes IV werden in einer Mischung aus 1 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser 4 Stdn. im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die farblose Lösung von schwerem, bräunlichem Öl, das stark nach *Chloroform* riecht, dekantiert. Dieses Öl gibt starke Isonitrilreaktion. Die schwefelsaure Lösung wird ausgeäthert. Der Äther wird mit Hydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, diese angesäuert und wieder ausgeäthert. Diese äther. Lösung hinterläßt beim Abdampfen Kristalle vom Schmp. 76°, die mit *Phenyllessigsäure* keine Schmelzpunktsdepression geben.

*Spaltung von V mit Natriumacetat und Eisessig*: 7 g V, 10 g Natriumacetat und 30 ccm Eisessig werden 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abgetrennt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung wird mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bei 190° destilliert. Ausb. 1.1 g (41 % d. Th.). Silberweiße Kristalle vom Schmp. 139°, die mit *Trichloracetamid* keine Schmelzpunktsdepression geben.

*Spaltung von V mit Anilin*: 42 g feingepulvertes V werden portionsweise in eine Mischung aus 20 g frisch dest. Anilin und 300 ccm absol. Methanol unter Rühren eingetragen. Nach etwa 1 stdg. Rühren hat sich der größte Teil von V unter Dunkelfärbung gelöst. Die Lösung wird kurz auf 50° erwärmt, wobei CO<sub>2</sub> entweicht. Die Reaktionslösung, in der sich ionogenes Chlor nachweisen läßt, wird i. Vak. auf etwa 1/3 eingengt. Bei Zusatz der doppelten Menge Wasser scheidet sich ein dunkles Öl ab, das in Äther aufgenommen wird. Die äther. Lösung wird mit Salzsäure, Hydrogencarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt und dann i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird durch Wasserdampfdestillation in einen wasserdampf-flüchtigen Anteil A und einen nicht flüchtigen Anteil B zerlegt. A wird aus dem Destillat ausgeäthert. Die äther. Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen Rückstand, der, mit wenig Äther verrieben, zum Teil kristallin erstarrt. Die abfiltrierten silberglänzenden, süß schmeckenden Kristallblättchen (1 g) schmelzen bei 139° und geben mit *Trichloracetamid* keine Schmelzpunktsdepression. Das äther. Filtrat gibt beim Eindampfen ein Öl, das sich i. Vak. in zwei Fraktionen (C, D) zerlegen läßt. Fraktion C: Sdp.<sub>12</sub> 44°, geringe Mengen *Trichloressigsäuremethylester*, der sich mit Ammoniak in *Trichloracetamid* überführen läßt. Fraktion D: Sdp.<sub>12</sub> 124°, 10 g *Phenylchloressigsäuremethylester*, der mit konz. Ammoniak *Phenylchloressigsäureamid* vom Schmp. 122° ergibt. Die Fraktion D läßt sich durch Kochen mit Kalilauge zu *Mandelsäure* umsetzen; Schmp. 118°. Der nicht flüchtige Anteil B kristallisiert beim Abkühlen der Lösung in schimmernden Blättchen vom Schmp. 114°, die mit *Acetanilid* keine Schmelzpunktsdepression geben. Ausb. 6 g.

*Spaltung von 2-Trichlormethyl-4-chlor-4-[ $\alpha$ -chlor- $\alpha$ -propionyloxy-benzyl]-oxazolone-(5)*: Analog vorstehendem Abbau aus 5 g des Oxazolons. Neben CO<sub>2</sub> und ionogenem Chlor werden 0.24 g *Trichloracetamid*, 0.65 g *Phenylchloressigsäureamid* und 1.05 g *Propionanilid* vom Schmp. 105° erhalten.

---