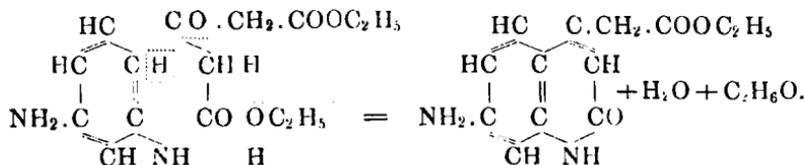


570. E. Besthorn und E. Garben: Ueber die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf meta-Phenylendiamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. November.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> ist gezeigt worden wie bei der Einwirkung von Acetessigester auf meta-Phenylendiamin in ziemlich glatter Weise ein *Bz-Amido-Lepidon*<sup>2)</sup> entsteht. Es war anzunehmen, dass aus Acetondicarbonsäureester und meta-Phenylendiamin ein *Bz-Amido-Lepidon* entstehen würde, welches an der im Pyridinkern befindlichen Methylgruppe Carboxäthyl enthält:

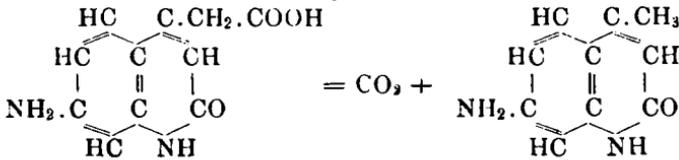


Der Versuch hat auch in diesem Sinne entschieden. Bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen von Acetondicarbonsäureester und meta-Phenylendiamin (im geschlossenen Rohr bei 100°) entsteht — der Hauptsache nach — der Körper von obiger Zusammensetzung, welchen wir *Bz-Amido-Chinolon-γ-essigsäureester* nennen wollen. Für die Reindarstellung schienen uns die Eigenschaften der freien Säure geeigneter zu sein, als die ihres Esters. Es wurde deshalb aus dem Reactionsproduct durch Verseifen mit Salzsäure die Säure, resp. deren salzsaures Salz abgeschieden und dieses dann weiter gereinigt. Die *Bz-Amido-Chinolon-γ-essigsäure* ist in Wasser schwerlöslich; die wässrige Lösung zeigt eine schöne blaue Fluorescenz. Mit concentrirten Mineralsäuren bildet die Säure Salze, die in Wasser dissociiren. Von den Salzen der alkalischen Erden zeichnet sich das Calciumsalz durch Krystallisationsvermögen besonders aus. Mit Alkohol und Salzsäure kann die *Bz-Amido-Chinolon-γ-essigsäure* leicht verestert werden. Wird die freie Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt,

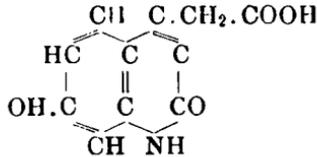
<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 796.

<sup>2)</sup> Nach den Ausführungen von Pechmann's, diese Berichte 32, 3687, nennen wir in der Folge diese Verbindungen Lepidone resp. Chinolone, also *Bz-Amido-* resp. *Bz-Oxy-Lepidon* statt wie früher *Amido-* resp. *Oxy-α-Oxy-Lepidin*.

so spaltet sich Kohlensäure ab und es hinterbleibt das *Bz*-Amido-Lepidon (von Besthorn und Byvanck).

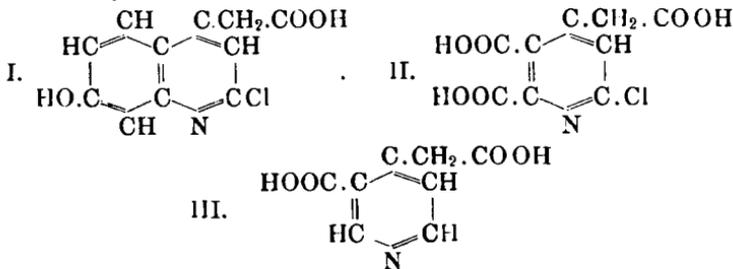


Durch Verkochen der Diazolösung der Amidosäure kann man die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzen, und es entsteht so die *Bz*-Oxy-Chinolon- $\gamma$ -essigsäure.



Auch bei dieser Säure lässt sich durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure abspalten, indem das *Bz*-Oxy-Lepidon gebildet wird.

Wir hatten die Absicht, aus der *Bz*-Oxy-Chinolon- $\gamma$ -essigsäure resp. ihrem Ester, analog wie dies schon Besthorn und Byvanck bei dem *Bz*-Oxy-Lepidon durchgeführt haben, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid<sup>1)</sup> das Chlorderivat der Zusammensetzung I darzustellen und dieses durch Oxydation in eine gechlorte Dicarbonsäure der  $\gamma$ -Pyridinessigsäure (II) überzuführen. Durch Ersatz des Chlors in dieser Säure durch Wasserstoff und Abspaltung der  $\alpha$ -ständigen Carboxylgruppe wäre man dann zu der — nach der Annahme von Königs — der Cincholoïponsäure zu Grunde liegenden, nicht hydrirten Säure (III) gelangt. Bis jetzt ist es uns jedoch



<sup>1)</sup> Wie der eine von uns (Besthorn) gefunden hat, wird auch das *Bz*-Oxy-Lepidon beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid bei Wasserbadtemperatur in glatter Weise in das *Bz*-Oxy- $\alpha$ -Chlor-Lepidon übergeführt. Die Hydroxylgruppe im Benzolkern wird dabei nicht durch Chlor ersetzt. Zur Darstellung des *Bz*-Oxy- $\alpha$ -Chlor-Lepidins ist dies Verfahren dem in der früheren Abhandlung angegebenen vorzuziehen.

nicht gelungen, die angeführten Reactionen in dem gewünschten Sinne durchzuführen. Die Oxychlorsäure (I) konnten wir zwar erhalten; die Versuche, daraus die Verbindung (II) darzustellen, waren bis jetzt ohne Erfolg.

### Experimenteller Theil.

#### *Bz*-Amido-Chinolon- $\gamma$ -essigsäure.

25 g im Wasserstoffstrom frisch destillirtes *m*-Phenylendiamin und 50 g Acetondicarbonsäureester wurden 24 Stunden im kochenden Wasserbad im geschlossenen Rohr erhitzt. In der Röhre war in der Regel nur geringer Druck, sie wurde noch warm entleert und mit heissem Alkohol nachgespült. Beim Zusatz von Alkohol zu der syrupösen Reactionsmasse entstand eine milchige Trübung, die beim Erwärmen wieder verschwand. Es wurde so viel Alkohol zugegeben, bis die Masse dünnflüssig war und möglichst heiss auf der Pumpe abgesaugt, wobei eine geringe Menge (1 g) eines schwer löslichen Körpers auf dem Filter zurückblieb. Vom Filtrat wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand, welcher der Hauptsache nach aus dem Ester der *Bz*-Amido-Chinolon- $\gamma$ -essigsäure besteht, mit 250 ccm 20-proc. Salzsäure versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen unter Rückflusskühlung ist die Verseifung grösstentheils erfolgt, und es beginnt sich das salzsaure Salz der freien Säure als schweres Krystallpulver auszuschcheiden.

Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen wurde die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und auf Thon getrocknet. Ausbeute 26 g.

Die dunkel gefärbten Mutterlaugen enthielten reichliche Mengen von salzsaurem *m*-Phenylendiamin. Die 26 g Rohsäure krystallisirten wir zur Reinigung aus verdünnter Salzsäure (1 L Wasser + 50 ccm conc. Salzsäure) unter Zusatz von Thierkohle um. Das so erhaltene, rein weisse, salzsaure Salz der *Bz*-Amido-Chinolon- $\gamma$ -essigsäure wurde auf der Pumpe abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigte. Dabei dissociirt das salzsaure Salz, und es bleibt die freie Säure auf dem Filter zurück. Ausbeute 17 g (ohne Mutterlaugen).

Die Säure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, auch in kochendem Wasser löst sie sich nur schwer auf; sie krystallisirt daraus in haarfeinen, farblosen Nadelchen. Die wässrige Lösung fluorescirt blau. In verdünnter, kalter Soda löst sich die Säure leicht; diese Lösung zeigt bei starker Verdünnung ebenfalls eine prächtige, bläuliche Fluorescenz. Durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäuren fällt aus dieser Lösung die Säure als voluminöser, weisser Niederschlag aus, welcher sich auf Zusatz von mehr Mineralsäure wieder auflöst.

Zur Analyse wurde ein Präparat verwandt, das mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet war.

$C_{11}H_{10}N_2O_3$ . Ber. C 60.55, H 4.58, N 12.84.

Gef. » 60.48, » 4.52, » 12.88.

Schmelzpunkt: Die Substanz beginnt bei 260° zu sintern und schmilzt gegen 271° unter Bräunung.

#### Calciumsalz.

Dieses krystallisirt in farblosen, krystallwasserhaltigen Tafelchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Bei 130° getrocknet, gab das Salz bei der Analyse folgende Zahlen:

$(C_{11}H_9O_3N_2)_2Ca + 5H_2O$ . Ber. Ca 7.09,  $H_2O$  15.95.

Gef. » 6.83, » 16.09.

#### Esterificirung der *Bz*-Amido-Chinolon- $\gamma$ -essigsäure.

5 g salzsaures Salz der Amidosäure wurden in 100 ccm absolutem Alkohol suspendirt und ein kräftiger Strom trockner Salzsäure eingeleitet. Das Gemisch erwärmt sich und das salzsaure Salz geht dabei in Lösung (aber nicht bis zur klaren Lösung). Es wurde nun unter Erwärmen auf dem Wasserbad noch 1½ Stdn. Salzsäure eingeleitet. Dabei tritt ein Punkt ein, wo sich das salzsaure Salz des Aethers in zu Klumpen vereinigten Kryställchen ausscheidet; beim längeren Kochen zerfallen diese Klumpen wieder zu einem feinen Krystallpulver. Letzteres wurde abgesaugt und nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser in einer Reibschale mit Sodalösung zerrieben. Die so erhaltene, freie Base stellt ein weisses Pulver dar, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in flachen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt des Aethers liegt bei 197—198°. In Aether und Benzol ist er ziemlich schwer löslich, in kaltem Wasser löst er sich spurenweise auf. Die Lösungen zeigen bläuliche Fluorescenz.

$C_{13}H_{14}N_2O_3$ . Ber. N 11.38. Gef. N 11.51.

Abspaltung von Kohlensäure aus der *Bz*-Amido-Chinolon- $\gamma$ -essigsäure. — Bildung von *Bz*-Amido-Lepidon.

Wird ein Reagensrohr mit getrockneter Säure rasch in ein auf 300° erhitztes Metallbad getaucht, so schmilzt die Säure unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Beim Erkalten erstarrt die Masse strahlig-krystallinisch. Sie wurde zerrieben und mit Sodalösung behandelt, hierauf abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Beim Umkrystallisiren ans Sprit wurden Krystalle vom gleichen Aussehen und vom gleichen Schmelzpunkt (270°) des *Bz*-Amido-Lepidons erhalten. Eine Stickstoffbestimmung ergab auch die für dieses berechneten Zahlen:

$C_{10}H_{10}N_2O$ . Ber. N 16.09. Gef. N 16.15.

*Bz-Oxy-Chinolon-γ-essigsäure.*

8 g *Bz-Amido-Chinolon-γ-essigsäure* wurden in 500 ccm Wasser und 200 ccm 30-procentiger Schwefelsäure heiss gelöst, dann auf 15° abgekühlt und mit 14 ccm einer Natriumnitritlösung (1:5) diazotirt. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Flüssigkeit über freier Flamme zum Sieden erhitzt und bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung im Kochen erhalten (etwa 1 Stde.). Als dann wurde von ausgeschiedenen, gelbbraunen Flocken abfiltrirt; aus dem Filtrat schieden sich beim Abkühlen nadelförmige, hellbraun gefärbte Krystalle aus. Ausbeute 6 g.

Zur Reinigung wurden sie aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die so erhaltene, nur mehr schwach gelblich gefärbten Krystalle wurden abgesaugt, erst mit wenig verdünnter Salzsäure und dann so lange mit Wasser gewaschen bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr gab (Dissociation). Wird dieses Product nochmals aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, so erhält man die Verbindung in fast weissen, verfilzten Nadelchen, die, bei 100° getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen ergaben.

$C_{11}H_9NO_4$ . Ber. C 60.27, H 4.10, N 6.39.

Gef. » 60.19, » 4.15, » 6.41.

Schmelzpunkt: gegen 320° unter Bräunung. Löslichkeit: in kaltem Wasser sehr schwer löslich, ebenso schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. In Bicarbonatlösung ist die Säure löslich und theilt der Flüssigkeit eine prächtige, blaue Fluorescenz, die besonders beim Verdünnen schön hervortritt. Beim vorsichtigen Erhitzen der Säure im Reagenrohr über freier Flamme sublimirt unter Kohlen-säureabspaltung *Bz-Oxy-Lepidon*.

*Esterificirung der Bz-Oxy-Chinolon-γ-essigsäure.*

10 g Säure wurden in 120 ccm absolutem Alkohol suspendirt und zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen auf dem Wasserbade Salzsäure eingeleitet. Nach 2-stündigem Einleiten wurde unterbrochen, der Alkohol verdampft und der syrupöse Rückstand mit kaltem Wasser versetzt. Letzterer erstarrte dabei zu einer fast weissen Masse, welche zerrieben, abgesaugt und öfters mit Wasser gewaschen wurde. Zum Entfernen der etwa beigemischten, nicht veresterten Säure, wurde die Masse mit wenig verdünnter Sodalösung behandelt und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, feine Krystallnadelchen, die über 180° erweichten und bei 204–205° schmolzen (geringe Gasentwicklung). Die nach dem Abkühlen im Schmelzpunktsröhrchen erstarrte Masse schmolz bei nochmaligem Erhitzen erst über 220°. In heissem absolutem Alkohol ist die Substanz ziemlich löslich, schwer löslich

ist sie in Aether und Benzol. In viel verdünnter, kalter Sodalösung löst sich der Ester auf (blaue Fluorescenz) und wird durch Einleiten von Kohlensäure aus dieser Lösung in mikroskopisch feinen Nadelchen wieder ausgefällt. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen.

$C_{12}H_{13}NO_4$ . Ber. N 5.95. Gef. N 5.65.

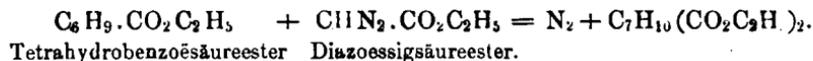
Beim Erwärmen des Esters mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad wird das Hydroxyl im Pyriinkern durch Chlor ersetzt.

### 571. W. Braren und E. Buchner: Synthese einer gesättigten bicyclischen Dicarbonsäure.

[Vorl. Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Landwirthsch. Hochsch. in Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Buchner.)

Durch Anlagerung von Diazoessigester an theilweise hydrirte Benzolderivate musste es, analog der Einwirkung dieses Körpers auf ungesättigte Fettsäureester, möglich sein, unter Stickstoffabspaltung zu Abkömmlingen eines combinirten Kohlenstoffringes, bestehend aus einem Drei- und einem Sechs-Ring, zu gelangen. Nach längerem Suchen haben wir im *A'*-Tetrahydrobenzoësäureester von Aschan eine Substanz gefunden, welche für diese Reaction geeignet ist. Aequimolekulare Mengen der Ausgangsstoffe werden im Oelbad unter Rückfluss auf 110—120° erhitzt, wobei Stickstoffentwicklung auftritt, solange, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist (16—24 Stdn.). Das Product, mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und getrocknet, geht unter vermindertem Druck bei 156—164° (18 mm) über und ist stickstofffrei; die Ausbeute beträgt nicht ganz ein Drittel vom Gewicht des Tetrahydroesters, während fast zwei Drittel des Letzteren unverändert zurückgewonnen werden. Eine Analyse des Oeles bestätigte die Bildungsgleichung:



Durch Verseifen mit kochender alkoholischer Kalilauge und Ansäuern wird ein dickflüssiges Säuregemenge erhalten, aus welchem sich nach 1—2 Tagen eine feste Säure abscheidet. Dieselbe zeigt, umkrystallisirt, den Schmp. 152° und ist in sodaalkalischer Lösung beständig gegen Permanganat. Die Analyse, das Verhalten gegen Acetylchlorid, welches leicht zur Bildung eines Anhydrids führt, aus dem die ursprüngliche Säure wieder zurückgewonnen werden kann, und die Molekulargrösse des Anhydrids berechtigen dazu, den Körper als die gesuchte Dicarbonsäure,  $C_7H_{10}(CO_2H)_2$ , aufzufassen, deren