

resorcins, wegen der *gem*-Dimethylgruppe, sich als viel beständiger erwiesen, als die Derivate des Hydroresorcins selber. Harries und Antoni haben ferner gezeigt, dass trotz der analogen Bildungsweise die aus Dimethylhydroresorcin und Dihydroresorcin erhaltenen Kohlenwasserstoffe nicht analog constituirt sind, sondern die Doppelbindung in verschiedenen Stellungen enthalten, was nicht der Fall sein sollte wenn sich diese beiden Hydroresorcine ganz analog verhielten.

Chemical Laboratory St. Thomas's Hospital London S. E.

#### 460. Carl Bülow und Ernst Nottbohm: Ueber Diketone und Tetraketone aus *p*-Amidoacetophenon.

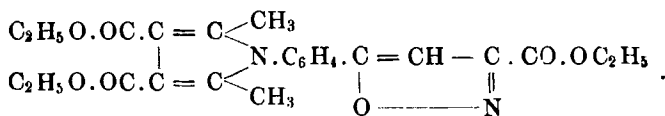
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. Juli 1903.)

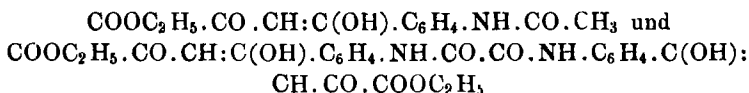
Vor einiger Zeit beschrieben und charakterisirten Bülow und Nottbohm<sup>1)</sup> ein neues, complicirt gebautes »1.3-Diketon« bzw. »Ketoenol«, den *p* [*N*-Benzoylbrenztraubensäureäthylester]-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäurediäthylester. Er wurde gewonnen durch Condensation des aus *p* Amidoacetophenon und Diacetbernsteinsäureester erhaltenen *p*-[*N*-Acetophenon]-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureesters mit Oxalsäure in Gegenwart von metallischem Natrium. Aus dieser Verbindung war durch Zusammenlegung mit Hydroxylamin ein Isoxazolringabkömmling entstanden, in welchem entweder der Phenolrest mit dem daran hängenden Pyrrolkern am 3. oder am 5. Kohlenstoffatom, oder umgekehrt die Carbäthoxylgruppe am 5. oder am 3. sitzen musste. Eine Entscheidung konnte experimentell nicht gefällt werden. Inzwischen haben Bülow und Wagner aus Benzoylbrenztraubensäureester und Resorcin ein Benzopyranolcarbonsäurederivat erhalten, dessen Aufspaltung seine Zusammensetzung mit grosser Sicherheit erkennen liess: Die Phenylgruppe des angewandten Diketons steht in *o*-, die Carboxylgruppe in *p*-Stellung zum Pyranolringsauerstoffatom. Daraus folgt, dass die Benzoylbrenztraubensäure in ihrer Ketoenolform reagierte und dass die CO-Gruppe dem Oxalsäure, die C(OH)-Gruppe dem Benzoësäure-Rest angehört. Da nun von Bülow und seinen Mitarbeitern bereits häufig ganz ähnliche Erscheinungen experimentell erwiesen werden konnten, so erscheint der Schluss zulässig, dass in dem *p*-[*N*-Benzoylbrenztraubensäureester]-2.5-dimethylpyrrol-3.4-

<sup>1)</sup> Bülow und Nottbohm, diese Berichte 36, 392 [1903]. Bülow und Wagner, diese Berichte 36, 1941 [1903].

dicarbonsäurediäthylester die Keto- der Carboxyl-Gruppe benachbart ist. Demzufolge ist nunmehr die Constitution unseres oben erwähnten Isoxazols festgelegt; es ist definitiv zu bezeichnen als 5-[*p*-*N*-Phenylen-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäurediäthylester]-isoxazol-3-carbonsäureester und folgendermaassen zu formuliren:



Ganz ähnlich wie wir früher den eben besprochenen 2-Keto-4-enol-1-carbonsäureester herstellten, konnten wir jetzt aus Acetyl-*p*-amidoacetophenon und Oxalyl-dis [*p*-Amidoacetophenon] zum Acetyl-*p*-Amidobenzoylbrenztraubensäureester und zum Oxalyl-dis-*p*-Amidobenzoylbrenztraubensäureester gelangen, denen wir, mit Rücksicht auf die voranstehenden Auseinandersetzungen, die Constitutionsformeln



zuertheilen.

#### Acetyl-*p*-amidobenzoylbrenztraubensäureester.

1 Mol.-Gew. Acetyl-*p*-amidoacetophenon<sup>1)</sup> wurde in 4 Mol.-Gew. Oxalsäureäthylester gelöst, schnell 2 Mol.-Gew. Natriumdraht hinzugefügt, und der das Gemisch enthaltende Kolben sofort mit dem Rückflusskühler verbunden, da in den allermeisten Fällen alsbald eine so lebhaft Reaction eintritt, dass die Flüssigkeit in's Sieden geräth und sich dunkel zu färben beginnt. Gegen Ende der Reaction, wenn die Masse anfängt, fest zu werden, ist durch gutes Rühren und Zerdücken der festen Brocken dafür Sorge zu tragen, dass möglichst alles Metall in Lösung gehe, und die Wechselwirkung der Substanzen durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu unterstützen. Nach 3—4 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man lässt erkalten und trägt den fest gewordenen Kuchen langsam und in kleinen Portionen in mit Essigsäure angesäuertes Wasser ein, darauf achtend, dass etwa noch vorhandenes eingehülltes Natrium verschwinde. Nach mehrstündigem Stehen wird abfiltrirt, der Filtrerrückstand nochmals mit 30-procentiger Essigsäure angerührt, dann abgenutscht und nun mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Schliesslich krystallisirt man die Verbindung aus verdünntem Aceton um und erhält auf diese Weise den reinen Acetyl-*p*-amidobenzoylbrenztraubensäureester in

<sup>1)</sup> Klingel, diese Berichte 18, 2687 [1885].

schön ausgebildeten, gelblichen Nadeln, die merkwürdiger Weise vollkommen unscharf zwischen 80—124° schmelzen, ein Umstand, der noch genauer untersucht werden soll. Ausbeute an reinem Ester: 50—60 pCt. der Theorie.

0.1743 g Sbst.: 0.3859 g CO<sub>2</sub>, 0.0853 g H<sub>2</sub>O. — 0.1732 g Sbst.: 8 ccm N (24°, 742 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 60.6, H 5.4, N 5.05.

Gef. » 60.4, » 5.4, » 5.05.

Das Kupfersalz des Acetyl-*p*-amidobenzoylbrenztraubensäureesters erhält man, wenn man seine verdünnt-alkoholische Lösung mit einer concentrirt-wässrigen Solution von Kupferacetat versetzt. Die Metallverbindung fällt sofort als graugrüner Niederschlag aus, den man nach einander mit Wasser, Alkohol und zum Schluss mit Aether auswäscht.

Man kann das Kupfersalz aus viel heissem Alkohol umkrystallisieren und gewinnt es so in schönen, grünlich gefärbten Nadelchen.

0.1440 g Sbst. ergaben nach dem Glühen 0.0183 g CuO.

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>.Cu. Ber. Cu 10.3. Gef. Cu 10.16.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf den Ketoenolcarbonsäureester gewinnt man zwei verschiedene Körper. 2 g des Esters wurden in der Wärme in Alkohol gelöst, dann die Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin in 50-procentigem Sprit hinzugegeben und nun das Ganze ca. 2 Stunden zum langsamen Sieden erhitzt. Lässt man erkalten und fügt vorsichtig Wasser hinzu, so fällt alsbald eine geringe Menge schwerer Krystalle zu Boden. Man filtrirt sie ab. Giebt man zur Mutterlauge mehr Wasser, so scheiden sich nun in der Hauptsache farblose Nadeln aus, die man durch fractionirte Krystallisation aus heissem Alkohol ganz rein erhalten kann. Sie schmelzen bei 177—178°, sind schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Eisessig, Aceton u. s. w.

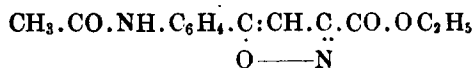
Der Analyse nach liegt ein Monoxim des Ketoenolcarbonsäureesters vor.

0.2198 g Sbst.: 0.4619 g CO<sub>2</sub>, 0.1070 g H<sub>2</sub>O. — 0.1709 g Sbst.: 0.3617 g CO<sub>2</sub>, 0.0840 g H<sub>2</sub>O. — 0.1780 g Sbst.: 15.6 ccm N (17°, 727 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.6, H 5.5, N 9.6.

Gef. » 57.3, 57.7, » 5.4, 5.5, » 9.7.

Die zuerst ausgeschiedenen »schweren Krystalle«, die ein ander Mal unter kaum veränderten Versuchsbedingungen als Hauptreactionsendproduct auftraten, erwiesen sich als das Isoxazol, dem wir die Formel:



zuertheilen. Es bildet derbe Krystallkörner, löst sich in heissem Aceton, Benzol, Chloroform, Alkohol und Eisessig und ist schwer

löslich in Ligroïn und Aether. Seine Existenz beweist das Vorhandensein der Ketoenolgruppen.

0.2260 g Sbst.: 0.5093 g CO<sub>2</sub>, 0.1032 g H<sub>2</sub>O. — 0.1657 g Sbst.: 14.8 ccm N (14°, 744 mm). — 0.2000 g Sbst.: 17.9 ccm N (15°, 743 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.3, H 5.1, N 10.2.

Gef. » 61.3, » 5.1, » 10.29, 10.25.

[Anilin-azo]-acetyl-*p*-amidobenzoylbrenztraubensäureester,

CH<sub>3</sub>.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(OH):C[N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>].CO.CO.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Der benachbarten Hydroxylgruppe wegen — etwa vergleichbar dem  $\beta$ -Naphthol — muss das Methenylwasserstoffatom des Acetyl-*p*-amidobenzoylbrenztraubensäureesters durch Diazoniumreste ersetzbar sein. Lässt sich die Reaction durchführen, so ist das zu gleicher Zeit ein Beweis für das Vorhandensein der genannten Gruppierung. 2 g des Ketoenolsäureesters wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit einer äquimolekularen Diazoniumchloridlösung versetzt. Fügt man dann etwas mehr als die für zwei Moleküle berechnete Menge einer concentrirt-wässrigen Natriumacetatlösung hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Körper ab. Fügt man zur Mutterlauge nach 24-stündigem Stehen Wasser, so erhält man eine weitere Portion der Verbindung. Das Kuppelungsproduct wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wodurch man es in braunrothen Nadeln bekommt, die bei 123—124° schmelzen.

[Anilin azo]-acetyl-*p*-amidobenzoylbrenztraubensäureester ist ausserdem löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig, weniger gut in Aether und nicht in Ligroïn. Er zeigt die Bülow'sche Reaction nicht.

0.1786 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 739 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 11.0. Gef. N 10.7.

Acetyl-*p*-amidobenzoylbrenztraubensäure.

2 g des Esters werden mit 50 g concentrirter (36-procentiger) Salzsäure übergossen und 10 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten. Dabei geht der grössere Theil des Esters in Lösung, worauf dann umgekehrt alsbald das Verseifungsproduct sich wieder ausscheidet. Jetzt fügt man nochmals 50 g Salzsäure hinzu und erhitzt abermals 20 Minuten zum Kocheu. Beim Erkaltenlassen nimmt die Ausscheidung zu. Den abgesaugten Krystallbrei löst man zuerst aus heissem Eisessig, dann zweimal aus Wasser um und gewinnt so die Acetyl-*p*-amido-benzoylbrenztraubensäure in feinen, schwach grünlichen, moosig gruppirtten Nadeln vom Schmp. 221.5°. (Sollten sich beim Umkrystallisiren aus Wasser, ausser den am Boden liegenden

Nadeln, geringe Mengen eines flockigen, in der Mutterlauge herum schwimmenden Körpers zeigen, so entfernt man sie durch Abschlämmen mit Wasser.) Die reine Säure ist unlöslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin, löslich in heissem Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit gelbgrüner Farbe auf, verdünnte Sodalaugelöst sie leicht, Säurezusatz scheidet sie wieder ab. Schmilzt man sie mit Resorcin zusammen, so erhält man eine Schmelze, die sich in Alkohol mit intensiv rother Farbe löst.

0.1118 g Sbst.: 0.2376 g CO<sub>2</sub>, 0.0452 g H<sub>2</sub>O. — 0.1690 g Sbst.: 8.5 ccm N (19°, 736 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 57.8, H 4.4, N 5.6.

Gef. » 57.9, » 4.5, » 5.6.

Oxalyl-bis[*p*-Amidobenzoylbrenztraubensäureester].

2 g *p*-Amidoacetophenon werden in der vierfach molekularen Menge (ca. 8 g) warmen Oxalsäureesters gelöst und die doppelt molekulare Menge Natriumdraht (0.8 g) hinzugegeben. Dabei tritt fast immer sofort heftige Reaction ein, weswegen das Kölbchen, welches das Gemisch enthält, mit Rückflusskühler verbunden werden muss. Eventuell unterstützt man die Wechselwirkung durch Wärmezufuhr von aussen und Umrühren. Ist alles fest geworden, so lässt man erkalten und bringt die Masse in mit Essigsäure angesäuertes Wasser (Vorsicht wegen etwa noch vorhandenen Natriums!), decantirt, lässt sie nochmals mit neu hinzugefügter Essigsäure stehen, nutsch ab, wäscht aus und kristallisirt endlich den Filtrerrückstand aus viel siedendem Eisessig um. Man erhält den Oxalyl-bis[*p*-amidobenzoylbrenztraubensäureester] in mikroskopisch kleinen Nadeln, die bei 151° zu schmelzen beginnen, bei 180—191° Gas entwickeln, dann, wie es scheint, wieder fest werden und, noch höher erhitzt, endgiltig flüssig werden. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln schwer oder garnicht löslich.

0.1535 g Sbst.: 0.3361 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O. — 0.1434 g Sbst.: 6.6 ccm N (4°, 738 mm).

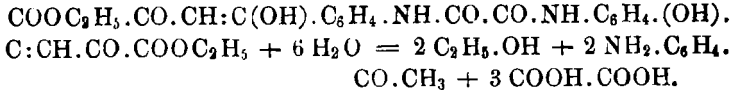
C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.54, H 4.6, N 5.34.

Gef. » 50.71, » 5.0, » 5.49.

Zur Spaltung des Oxalyl-bis[*p*-Amidobenzoylbrenztraubensäureesters] kocht man 4 g desselben eine Stunde am Rückflusskühler mit 200 g 36-procentiger Natronlauge. Es war dabei fast alles bis auf einen kleinen Rest in Lösung gegangen. Beim Erkalten schied sich ein reichlicher Niederschlag ab, der durch Schütteln mit viel Wasser fast vollständig wieder in Lösung ging. Jetzt wurde die freie Lauge durch Einleiten von Kohlensäure abgesättigt und dann die Flüssigkeit mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Verrauchenlassen

des Lösungsmittels hinterblieb ein fester, bei 106° schmelzender Körper, der als *p*-Amidoacetophenon charakterisirt wurde.

Aus der mit Aether extrahirten, bicarbonathaltigen Flüssigkeit lässt sich, nach Uebersättigen mit Essigsäure, durch Chlorcalciumzusatz in reichlicher Menge Calciumoxalat abscheiden. Die Spaltung verläuft also in der Hauptsache nach der Gleichung:



461. Eug. Bamberger und F. Pyman: Ueber *o*-Hydroxylaminobenzoësäureester.

(Eingegangen am 22. Juli 1903.)

Die HH. Alway und Walker theilen in dem eben erschienenen Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> mit, dass sie durch Reduction von Nitrobenzoësäureestern mit Zink und Essigsäure und nachfolgende Oxydation die Ester von Nitrosobenzoësäuren erhalten haben. Die Thatsache der im Princip nicht neuen Darstellung von aromatischen Nitrosoverbindungen würde uns nicht zur nachfolgenden, vorläufigen Mittheilung veranlassen, wenn es sich nicht zugleich um gewisse, kürzlich von uns aufgefundene Hydroxylaminokörper — die *o*-Hydroxylaminobenzoëster — handelte, die in gewissen Eigenschaften von allen bisher bekannten Arylhydroxylaminen abweichen und daher in besonderem Maasse untersuchenswerth sind.

Die HH. Alway und Walker haben die alkoholisch-essigsäure Lösung der *o*-Nitrobenzoësäureester mit Zinkstaub reducirt und die so erhaltene Flüssigkeit »ohne weitere Reinigung« oxydirt; ob sie versucht haben, die in der Reduktionslösung enthaltenen Hydroxylaminoverbindungen zu isoliren oder ihre Eigenschaften kennen zu lernen, ist aus der Beschreibung nicht ersichtlich. Wir haben den *o*-Hydroxylaminobenzoësäureäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , (schon mehrere Wochen vor dem Erscheinen der Alway-Walker'schen Publication) durch Reduction des *o*-Nitrobenzoësäureesters mit Zinkstaub und Salmiak dargestellt. Er bildet weisse, seideglänzende, am Licht sich gelb färbende Nadeln, welche bei 78.5° (Bad 72°) schmelzen<sup>2)</sup> und etwa 2° früher bereits zu erweichen beginnen. Löslichkeit:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2312 [1903].

<sup>2)</sup> Alle Schmelzpunktangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.