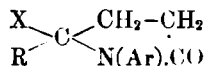


**576. Hermann Weber: Über Kondensationsprodukte aus Lävulinsäureester, Blausäure und in *p*-Stellung substituierten Anilinen.**

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

In einer Mitteilung von O. Kühling und Franz Falk<sup>1)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß bei der Kondensation von Lävulinsäureester, Blausäure und primären Homologen des Anilins die relative Stellung der Substituenten in den Anilinderivaten von erheblichem Einfluß auf den quantitativen Verlauf der Umsetzung ist, und daß die Festigkeit des bei der Kondensation entstehenden Pyrrolidonringes durch ausgesprochen negative, an diesem Kern haftende Gruppen erhöht wird. Diese Beobachtungen wurden Veranlassung, Lävulinsäureester mit Blausäure und in den verschiedenen Stellungen des Benzolkerns negativ substituierten Anilinen zu kombinieren, um festzustellen, ob die bei den isomeren Anilinhomologen beobachteten Differenzen im quantitativen Verlauf des Prozesses lediglich von der relativen Stellung des Substituenten des Anilins oder auch von seinem chemischen Charakter bezw. dem des ganzen Molekularkomplexes abhängig sind, und ob die günstige Einwirkung negativer Gruppen auf die Festigkeit des Pyrrolidonkerns auch dann bemerkbar ist, wenn diese nicht unmittelbar an dem letzteren, sondern an dem in dem Schema



mit Ar bezeichneten aromatischen Rest haften.

Zu diesem Zweck wird im hiesigen Technologischen Institut die Kondensation des Äthylesters der Lävulinsäure mit Blausäure und den isomeren Chlor-, Brom-, Jod- und Cyananilinen und den Aminoderivaten des Benzoesäureesters untersucht. Eine zusammenfassende Mitteilung über die gewonnenen Resultate soll nach vollständigem Abschluß der Arbeiten erfolgen; ich beabsichtige nur, im folgenden etwige der von mir auf Veranlassung von O. Kühling aus den entsprechenden *p*-Derivaten hergestellten Kondensationsprodukte zu beschreiben, um die weitere ungestörte Bearbeitung des Gebietes zu sichern.

Die Kondensationen wurden stets in der Weise ausgeführt, daß 20 g Lävulinsäureester, die äquivalente Menge des Anilinderivats und 4 g wasserfreie Blausäure in absolut-alkoholischer Lösung 6 Stunden lang im siedenden Wasserbade in der Druckflasche erhitzt wurden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1215 [1905].

Die Alkoholmengen wurden so bemessen, daß die Volumina der Lösungen in allen Fällen möglichst gleich waren. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und bis zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Amins mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die in den ätherischen Lösungen neben Lävulinsäureester verbleibenden direkten Kondensationsprodukte wurden nur zum Teil krystallisiert erhalten und lieferten auch dann nicht immer eindeutige Analysenergebnisse. Beim Kochen mit Alkalien erleiden sie eine teilweise Zersetzung unter Abspaltung von Blausäure. Wird die Suspension der Produkte in konzentriertem, wäßrigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bilden sich unter bisweilen ziemlich weitgehender Zersetzung Thioamide<sup>1)</sup>; die Zersetzung ist weniger stark, wenn an Stelle von wäßrigem Ammoniak alkoholisches verwendet wird. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Produkte der direkten Kondensation bewirkt sehr weitgehende, zum Teil völlige Zersetzung; die den Thioamiden entsprechenden Amidoxime konnten weder auf diesem Wege noch durch Kochen der ersteren mit Hydroxylaminlösungen in zur sicheren Identifizierung ausreichenden Mengen erhalten werden. Dagegen ließen sich fast sämtliche Nitrile leicht und mit meist guten Ausbeuten durch starke Mineralsäuren in die zugehörigen, gut charakterisierten und sehr beständigen Amide und Säuren verwandeln. Die Nitrile selbst sind etwas weniger beständig, beim Stehen im Exsiccator spalten sie geringe Mengen Blausäure ab. Die Thioamide sind im festen Zustande lange haltbar, erleiden aber beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen eine nicht sehr bedeutende Zersetzung.

#### I. Kondensation des Lävulinsäureäthylesters mit Blausäure und *p*-Chlor-anilin.

Das direkte Kondensationsprodukt stellt ein braunes Öl dar, das nach langem Stehen krystallisiert. Zur Analyse konnte es nur durch Absaugen auf porösem Porzellan, Aufnehmen in Ligroin und Abdunsten des Lösungsmittels gereinigt werden; die Verbindung bleibt hierbei als Öl zurück, welches allmählich wieder erstarrt. Sie schmilzt gegen 40—42°.

0.2751 g Sbst.: 0.6032 g CO<sub>2</sub>, 0.1521 g H<sub>2</sub>O. — 0.229 g Sbst.: 23.1 ccm N (20°, 767 mm).

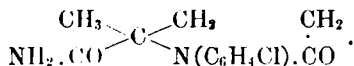
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>2</sub> Cl.	Ber.	C 61.53,	H 4.70,	N 11.96.
C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl.	. »	» 59.89,	» 6.06,	» 9.99.
	Gef.	» 59.80,	» 6.18,	» 11.86.

<sup>1)</sup> Diese Verbindungen sollen in der späteren Mitteilung eingehender beschrieben werden.

Die Analysen geben keine Entscheidung über die Frage, ob die Verbindung als Nitril der 1-*p*-Chlorphenyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}) \cdot \dot{\text{C}}\text{O} \end{array}$ , oder als Mononitril des  $\alpha$ -Methyl-

$\alpha$ -*p*-chloranilino-glutarsäureäthylesters,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , aufzufassen ist.

1-*p*-Chlorphenyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid,

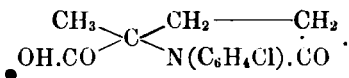


Diese Verbindung wurde erhalten, als das eben beschriebene Nitril in stark gekühlter, rauchender Salzsäure gelöst, die Lösung nach 14-stündigem Stehen auf Eis gegossen und mit Natriumcarbonat alkalisiert wurde. Das hierbei in fester Form abgeschiedene Amid wurde aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es bildet prismatische Nadeln, schmilzt bei 207°, ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, wenig in Benzol, Ligroin und Äther.

0.1585 g Sbst.: 0.3305 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O. — 0.2142 g Sbst.: 20.63 ccm N (25°, 757 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 57.14, H 5.16, N 11.11.  
Gef. » 56.87, » 5.25, » 10.99.

1-*p*-Chlorphenyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure,



Die Säure entsteht, wenn die wie oben dargestellte Lösung des Nitrils in kalter, rauchender Salzsäure nach ca. 14-stündigem Stehen auf Eis gegossen, stark verdünnt und einige Stunden am Kühler gekocht wird. Zur Reinigung kristallisiert man aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle. Bei 179° schmelzende, weiße Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, heißem Wasser und Benzol, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

0.1893 g Sbst.: 0.3939 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O. — 0.1590 g Sbst.: 7.7 ccm N (25°, 760 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 56.91, H 4.74, N 5.53, Cl 13.83.  
Gef. » 56.75, » 5.06, » 5.55, » 13.91.

Bariumsalz, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NClba + 1/2 H<sub>2</sub>O: breite, weiße, in Wasser leicht lösliche Prismen.

0.219 g Sbst.: 0.0058 g H<sub>2</sub>O (110°). — 0.2132 g Sbst. (entwässert): 0.0762 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NClba + ½ H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 2.73. Gef. H<sub>2</sub>O 2.65.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NClba. Ber. Ba 21.25. Gef. Ba 21.04.

Der Methyl ester, aus der Säure, Methylalkohol und Salzsäuregas, erstarrt nach längerem Stehen.

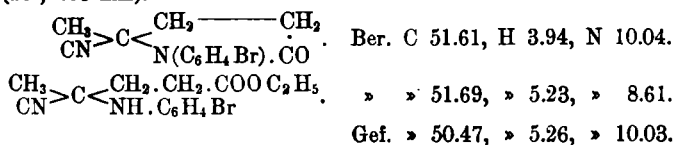
0.2383 g Sbst.: 11.1 ccm N (24°, 762 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. N 5.24. Gef. N 5.35.

## II. Kondensation des Lävulinsäureesters mit Blausäure und *p*-Brom-anilin.

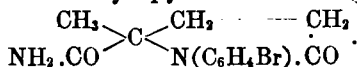
Das direkte Kondensationsprodukt wird als Öl erhalten, welches nach mehrtägigem Stehen im Vakuum krystallisiert. Zur Analyse wurde es durch Aufstreichen auf poröses Porzellan, Aufnehmen in Äther und Verdunsten des Lösungsmittels gereinigt. Feine, zu Drusen vereinigte, gelbliche Nadeln, welche bei 49—51° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Äther und Chloroform, praktisch unlöslich in Wasser und Ligroin.

0.281 g Sbst.: 0.52 g CO<sub>2</sub>, 0.1322 g H<sub>2</sub>O. — 0.2808 g Sbst.: 24.4 ccm N (20°, 753 mm).



Die Analysen gestatten auch hier keinen sicheren Schluß auf die Zusammensetzung des Produkts.

1-*p*-Bromphenyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid,



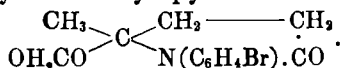
Wird wie die entsprechende Chlorverbindung gewonnen. Bei 208° schmelzende, säulenförmige Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther.

0.2638 g Sbst.: 0.4688 g CO<sub>2</sub>, 0.1048 g H<sub>2</sub>O. — 0.2789 g Sbst.: 22.4 ccm N (21°, 757 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 48.48, H 4.38, N 9.42.

Gef. » 48.47, » 4.44, » 9.29.

1-*p*-Bromphenyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure,



Die Darstellungsweise entspricht der der analog zusammengesetzten Chlorverbindung. Verfilzte, feine weiße Nadeln (aus heißem

Wasser). Schmp. 189°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Äther und Ligroin.

0.2011 g Sbst.: 0.356 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O. — 0.1299 g Sbst.: 5.2 ccm N (25°, 769 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NBr. Ber. C 48.32, H 4.03, N 4.69.

Gef. » 48.28, » 4.36, » 4.65.

Das Silbersalz bildet farblose, kurze Prismen. Zur Analyse wurde mit Kochsalzlösung digeriert.

0.2553 g Sbst.: 0.0904 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NBrAg. Ber. Ag 26.66. Gef. Ag 26.65.

Das Bariumsalz bildet in Wasser sehr leicht lösliche, kurz-prismatische Nadeln.

0.4079 g Sbst.: 0.0092 g H<sub>2</sub>O (110°). — 0.3987 g Sbst. (wasserfrei): 0.1248 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NBrba + ½ H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 2.40. Gef. H<sub>2</sub>O 2.26.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NBrba. Ber. Ba 18.63. Gef. Ba 18.43.

Methylester. Aus der Säure, Methylalkohol und Salzsäuregas. Gelbliches Öl, das nach längerem Stehen im Vakuum in kurzen Prismen krystallisiert; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Ligroin.

0.3323 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 749 mm).

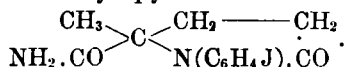
C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NBr.CH<sub>3</sub>. Ber. N 4.55. Gef. N 4.83.

Über das bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf das direkte Kondensationsprodukt gebildete Thioamid wird später berichtet werden. Bei der Einwirkung von äquivalenten Mengen salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat wird das Nitril weitgehend zersetzt. Es wurde nur eine sehr geringe Menge bei 175° schmelzender Krystalle erhalten, welche sich in verdünnter Ätzalkalilauge lösten und mit Fehlingscher Lösung die für Amidoxime charakteristische graugrüne Fällung lieferten. Als das Nitril in wäßrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin ohne Zusatz von Alkali behandelt wurde, ließen sich aus der Reaktionsflüssigkeit bei 97° schmelzende, feine Nadeln isolieren, welche als  $\gamma$ -Oximido-valeriansäure, CH<sub>3</sub>.C(:N.OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.COOH, erkannt wurden<sup>1)</sup>, also unter völliger Zersetzung der Molekel des direkten Kondensationsproduktes entstanden waren.

#### Kondensation von Lävulinsäureester mit Blausäure und *p*-Jod-anilin.

Das direkte Kondensationsprodukt wird als Öl erhalten, welches auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

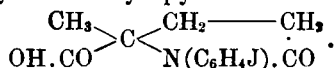
<sup>1)</sup> Näheres siehe in meiner Inaugural-Dissertation, Berlin 1905.

1-*p*-Jodphenyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid,

Das wie die entsprechende Chlor- und Bromverbindung gewonnene Amid wird aus Aceton umkrystallisiert. Nadelförmige Prismen. Schmp. 222°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther.

0.2774 g Sbst.: 0.4276 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O. — 0.2494 g Sbst.: 17.2 ccm N (22°, 775 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. C 41.86, H 3.78, N 8.13.  
Gef. » 42.04, » 3.96, » 8.14.

1-*p*-Jodphenyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure,

Aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet die Säure dünne, weiße, bei 211—212° schmelzende Nadeln. Beim Umkrystallisieren scheidet sich etwas Jod ab. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

0.2566 g Sbst.: 0.3924 g CO<sub>2</sub>, 0.0804 g H<sub>2</sub>O. — 0.1888 g Sbst.: 6.2 ccm N (22°, 770 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NJ. Ber. C 41.74, H 3.48, N 4.03.  
Gef. » 41.71, » 3.51, » 3.85.

Silbersalz. In kaltem Wasser schwer lösliche, kurze Prismen, welche sich am Licht bräunen.

0.2476 g Sbst. (mit NaCl-Lösung digeriert): 0.0783 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NJAg. Ber. Ag 23.89. Gef. Ag 23.80.

Methylester. Braunes, dickflüssiges Öl.

0.1990 g Sbst.: 6.3 ccm N (22°, 772 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NJ.CH<sub>3</sub>. Ber. N 3.89. Gef. N 3.72.

Kondensation des Lävulinsäureesters mit Blausäure und *p*-Amino-benzonitril.

Das beim Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung in der Druckflasche erhaltene und mit verdünnter Salzsäure behandelte Produkt bildet ein braunes Öl, aus dem sich nach längerer Zeit sehr geringe Mengen von Krystallen abschieden. Nach dem Lösen in Aceton und Abscheiden durch Ligroin schmolzen diese bei 77°. Zur Analyse reichte das Material nicht aus. Alle Versuche, durch Einwirkung

von konzentrierten Mineralsäuren, Alkalien, Alkohol und Salzsäuregas, Hydroxylamin<sup>1)</sup> u. dergl. auf das direkt erhaltene ölige Produkt zu gut charakterisierten Verbindungen zu gelangen, schlugen fehl. Die Tendenz der Kombination zur Bildung eines Kondensationsproduktes bzw. die Beständigkeit des zunächst entstandenen Komplexes ist demnach eine sehr geringe, was augenscheinlich auf den Einfluß der Cyangruppe des *p*-Aminobenzonitrils zurückzuführen ist. Nach Ostwalds Untersuchungen<sup>2)</sup> bedingt eine in organischen Molekeln substituierend eintretende Cyangruppe eine im Verhältnis zu den Halogenen beträchtliche Verstärkung des negativen bzw. Herabsetzung des positiven Charakters. Der ungünstige Ausfall der oben skizzierten Versuche beweist sonach, daß der Eintritt eines ausgesprochen negativierend wirkenden Substituenten in die Anilinkomponente der Kombination der Bildung eines Pyrrolidonderivats entgegenwirkt, bzw. dessen Beständigkeit höchst ungünstig beeinflußt, während, wie eingangs ausgeführt wurde, ein direkt am Pyrrolidonkern stehender negativer Substituent die Beständigkeit des letzteren erhöht.

Kondensation des Lävulinsäureesters mit Blausäure und *p*-Amino-benzoessäureester.

Der Versuch wurde unternommen, um auf indirektem Wege zu Verbindungen zu gelangen, welche aus dem Kondensationsprodukt des Lävulinsäureesters mit Blausäure und *p*-Aminobenzonitril dargestellt werden sollten. Das direkt erhaltene Produkt bildet nach der vorher beschriebenen Aufarbeitung ein braunes Öl, welches bald zu Krystallen erstarrt, die durch Aufstreichen auf Ton und Umlösen aus Benzol-Ligroin gereinigt wurden. Schmp. 75°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin.

0.2713 g Sbst.: 0.635 g CO<sub>2</sub>, 0.1712 g H<sub>2</sub>O. — 0.2614 g Sbst.: 0.6121 g CO<sub>2</sub>, 0.1655 g H<sub>2</sub>O. — 0.2172 g Sbst.: 15.9 ccm N (23°, 767 mm).

Für ein Pyrrolidonderivat der Formel 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CN} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array} \text{CH}_3$$
 berechnet sich:

C 66.17, H 5.88, N 10.29,

für ein ohne Ringschluß gebildetes Kondensationsprodukt der Formel

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CN} \end{array}$$
 C 64.15, H 6.91, N 8.80.

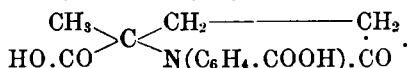
Gef. C 63.84, 63.86, H 7.06, 7.08, N 8.52.

<sup>1)</sup> Nur mit alkoholischem Schwefelammonium wurde eine geringe Menge gelber, bei 134—135° schmelzender Nadeln erhalten.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physikal. Chem. **3**, 178, 258.

Die Analysen zeigen also, daß die erhaltene Verbindung der zweiten Formel entspricht.

1-*p*-Carboxylphenyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäure,



Aus dem vorstehenden Nitril durch Lösen in rauchender Salzsäure, Verdünnen nach 12-stündigem Stehen und Kochen der Lösung. Schief abgeschrittene Prismen, welche 1 Mol. Wasser enthalten, das bei 110° entweicht. Schmp. 228—229°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther und Chloroform.

0.356 g lufttrockne Sbst.: 0.0226 g H<sub>2</sub>O (110°). — 0.2409 g Sbst.: 10.25 ccm N (24°, 765 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N + 1 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.40, N 4.98.

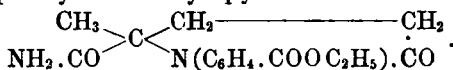
Gef. > 6.35, > 4.92.

0.2253 g Sbst. (wasserfrei): 0.4897 g CO<sub>2</sub>, 0.1042 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 59.31, H 4.94.

Gef. > 59.28, > 5.17.

1-*p*-Carboxäthylphenyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid,



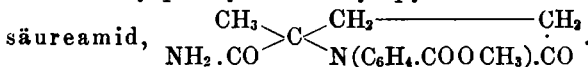
Das in früher beschriebener Weise aus dem Nitril unter Ring-schluß entstehende Produkt bildet Krystalle, welche in Aceton, Alkohol, Chloroform, heißem Benzol und heißem Wasser ziemlich leicht, in Ligroin und Äther kaum löslich sind. Schmp. 149°.

0.1914 g Sbst.: 0.4336 g CO<sub>2</sub>, 0.1126 g H<sub>2</sub>O. — 0.2128 g Sbst.: 0.4816 g CO<sub>2</sub>, 0.1235 g H<sub>2</sub>O. — 0.2321 g Sbst.: 19.2 ccm N (24°, 760 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.07, H 6.21, N 9.65.

Gef. > 61.79, 61.73, > 6.58, 6.49, > 9.61.

1-*p*-Carboxmethylphenyl-2-methyl-pyrrolidon-2-carbonsäureamid,



Entsteht in gleicher Weise wie die vorstehend beschriebene Verbindung aus dem Kondensationsprodukt aus Lävulinsäureester, Blausäure und *p*-Aminobenzoesäuremethylester. Aus heißem Benzol bildet die Verbindung bei 171—172° schmelzende Krystalle, welche sich in Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Benzol leicht, in heißem Wasser schwer, kaum in Äther und Ligroin lösen.



0.2213 g Sbst.: 0.4923 g CO<sub>2</sub>, 0.1179 g H<sub>2</sub>O. — 0.1938 g Sbst.: 17 ccm N (27°, 767 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.86, H 5.79, N 10.14.  
Gef. » 60.67, » 5.96, » 10.07.

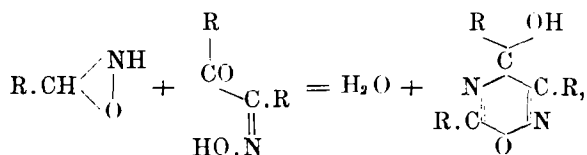
Technologisches Institut der Universität Berlin.

### 577. Otto Diels und Erich Sasse: Zur Kenntnis der Oxidiazine (II).

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

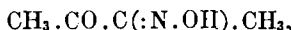
Nach Beobachtungen von O. Diels und R. van der Leeden<sup>1)</sup> lassen sich Isonitrosoketone mit Aldoximen zu »Oxidiazinen« kondensieren:



die, wie damals gezeigt worden ist, durch charakteristische Eigenschaften ausgezeichnet sind.

Wir haben seitdem diese eigentümliche Reaktion an einer Reihe weiterer Beispiele studiert und berichten im folgenden über die gewonnenen Resultate.

Das bei den früheren Versuchen verwendete Diacetylmonoxim,



haben wir nunmehr durch die Monoxime zweier  $\alpha$ -Ketoaldehyde, nämlich Isonitroso-aceton und Isonitroso-acetophenon,



ersetzt, weil diese Verbindungen — sofern sie überhaupt in der gewünschten Richtung reagierten — die Entstehung einfacherer Repräsentanten versprachen. Es stellte sich heraus, daß die Oxidiazinkondensation bei Verwendung von *syn*-Benzaldoxim-chlorhydrat als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3357 [1905].