

tionsmittel wird gegen Ende nur noch langsam entfärbt. Der abgesaugte und mit Wasser ausgewaschene Braunstein enthält außer einem braunen, dampf- und flüchtigen Pulver wenige mg *o*-Nitrosobenzaldehyd. Das rotgelbe Braunsteinfiltrat gibt an Äther eine anfangs ölige, bald strahlig-krySTALLINISCH erstarrende Substanz ab; man zieht sie nach Beseitigung des Äthers schnell mit wenig alkalisiertem Wasser aus, saugt ab und destilliert den Rückstand mit Dampf. Die übergehenden weißen, seidenglänzenden Nadeln geben sich durch Schmelzpunkt, Geruch und durch die Indigo-Reaktion als reiner *o*-Nitrobenzaldehyd zu erkennen¹⁾. Ausbeute unter Berücksichtigung des in Lösung verbleibenden Teils annähernd 0.3 g²⁾.

Das alkalische Extrakt enthält nicht unbeträchtliche Mengen saurer Stoffe.

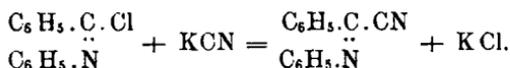
Zürich. Anal.-chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

511. Otto Mumm und Georg Münchmeyer: Überführung des Oxymethylen-acetophenons in Benzoyl-brenztraubensäure und einige neue Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

Anilid-imidchloride aromatischer Säuren lassen sich, wie der eine von uns³⁾ kürzlich gezeigt hat, durch Behandeln mit wäßriger Cyankalium-Lösung leicht in die zugehörigen Cyan-azomethine überführen, z. B.:

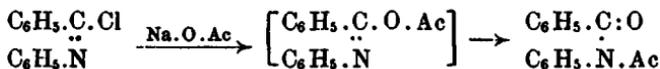


¹⁾ Das *p*-Nitrophenylhydrazon desselben scheint noch nicht beschrieben zu sein; es scheidet sich aus, wenn man alkoholische Lösungen von *o*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Nitrophenylhydrazin vermischt, wobei die Flüssigkeit rot wird. Es krystallisiert aus Alkohol bei langsamer Abkühlung in orangegelben, glänzenden Blättchen, die unter Aufschäumen — wenige Grade vorher sinternd — bei 257.5—258.5° schmelzen (Vorbad 230°). Es ist in verdünnter Natronlauge unlöslich, geht aber auf Zusatz von etwas Alkohol sofort mit permanganatartiger Farbe in Lösung.

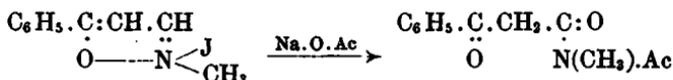
²⁾ Infolge lokaler Überoxydation kann etwas *o*-Nitrobenzaldehyd auch bei Verwendung geringerer Mengen Permanganat erhalten werden. Der im Text mitgeteilte Versuch ist — wie der IV. — als Ergänzung der Arbeit von Bamberger und Demuth (diese Berichte 36, 829 [1903]) zu betrachten.

³⁾ Mumm, diese Berichte 43, 886 [1910].

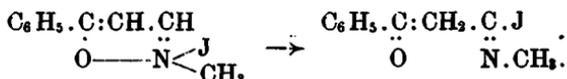
Mit Salzen von Carbonsäuren liefern sie unter sonst gleichen Bedingungen Diacyl-anilide:



Salzen von Carbonsäuren gegenüber verhalten sich die Jodmethylate und die Methylsulfat-Anlagerungsprodukte der α -alkylierten Isoxazole analog, z. B.:



Das läßt sich verstehen, wenn man berücksichtigt, daß dabei vielleicht als intermediäre Produkte auch Imidhalogenide oder verwandte Stoffe auftreten.

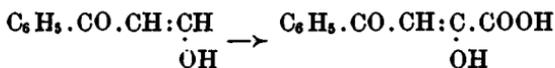


Es war demnach wahrscheinlich, daß die Jodmethylate auch mit Cyankalium ebenso wie die Anilid-imidchloride reagieren würden. Wir haben die Reaktion vorläufig am α -Phenyl-isoxazol geprüft, ganz mit dem erwarteten Erfolg. Statt des Jodmethylates benutzten wir das viel leichter zugängliche Anlagerungsprodukt von Methylsulfat. Folgende Gleichung zeigt den Reaktionsverlauf:



Die Umsetzung, die in wäßriger Lösung schon bei 0° fast momentan vor sich geht, liefert also unter Aufspaltung des Isoxazolringes ein Derivat der Benzoylbrenztraubensäure, das Benzoylbrenztraubensäurenitril- α -methylimid. Aus diesem läßt sich leicht die Säure selbst erhalten.

Da nun für α -alkylierte Isoxazole die Oxymethylenketone als Ausgangsmaterial dienen, tut sich hier ein Weg auf, der von einem Oxymethylenketon zu einer um ein Kohlenstoffatom reicheren Diketon-carbonsäure führt, z. B.:

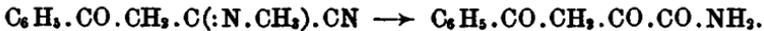


Oxymethylen-acetophenon Benzoylbrenztraubensäure

Das Benzoylbrenztraubensäurenitril- α -methylimid haben wir stufenweise zur Benzoylbrenztraubensäure und zu Derivaten der Benzoyl-essigsäure abgebaut.

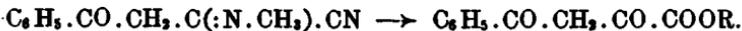
Durch stark gekühlte, konzentrierte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure wird die Nitrilgruppe zur Carboxylgruppe verseift:
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CN \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot COOH.$

Gelangen verdünnte Mineralsäuren bei Zimmertemperatur zur Einwirkung, so bleibt die Verseifung des Nitrils beim Säureamid stehen; gleichzeitig wird aber die Methylimidgruppe abgespalten:

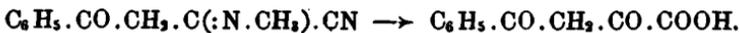


Es resultiert also das Amid der Benzoyl-brenztraubensäure, welches auf andere Weise bisher noch nicht erhalten worden ist.

Ein Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, bei Zimmertemperatur zur Einwirkung gebracht, läßt den Ester der Benzoyl-brenztraubensäure entstehen:



Kochen mit verdünnter oder mehrtägiges Stehen bei Zimmertemperatur mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure liefert Benzoyl-brenztraubensäure:



Die große Beständigkeit der Benzoyl-brenztraubensäure gegen kalte, konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, die bei dieser Gelegenheit zu Tage trat, hat uns auf ein gegen früher verbessertes Verfahren zu ihrer Darstellung geführt: Der nach Claisen und Baeyer¹⁾ leicht zugängliche Benzoylbrenztraubensäureester läßt sich durch Schütteln mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure quantitativ zur Säure verseifen.

Die bisher besprochenen Umwandlungsprodukte unseres Nitrils, die alle in saurer Lösung entstehen, leiten sich von der Benzoylbrenztraubensäure ab. Natriummethylat oder methylalkoholisches Kali dagegen liefern unter Sprengung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ein Derivat der Benzoyl-essigsäure:



In ähnlicher Weise wird bekanntermaßen die Cyangruppe des Brenztraubensäurenitrils durch Natriumhydroxyd abgespalten:



Daß in dem Reaktionsprodukt des Nitrils mit Natriummethylat wirklich der in der Gleichung formulierte Methylimino-methyläther der Benzoyl-essigsäure vorliegt, haben wir folgendermaßen bewiesen:

¹⁾ Diese Berichte 20, 2181 [1887].

1. Der Körper stimmt im Schmelzpunkt und Aussehen mit dem von Mumm¹⁾ auf andere Weise dargestellten Methyliminoäther der Benzoylessigsäure überein.

2. Wäßrige Chlorwasserstoffsäure führt den Körper in den Methyl ester der Benzoyl-essigsäure über:



3. Mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure entsteht das Methylamid der Benzoyl-essigsäure:



Das letztere hat Mumm²⁾ früher auch schon nach einem anderen Verfahren dargestellt.

Von den möglichen Abbauprodukten unseres Nitrils war das Benzoyl-brenztraubensäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}$, noch von besonderem Interesse. Obwohl die Aussichten, es zu bekommen, von vorn herein nur gering waren, nachdem sich einmal die große Reaktionsfähigkeit der Nitrilgruppe gezeigt hatte, haben wir doch eine ganze Reihe dahinzielender Versuche angestellt, aber ohne das erhoffte Resultat.

Einer dieser Versuche lieferte uns einen Stoff, der zwar die empirische Zusammensetzung des gesuchten Nitrils hatte, dessen intensive Farbe und sonstige Eigenschaften sich aber nicht mit der Nitrilformel vertrugen. Ihn haben wir zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht, über welche in der folgenden Abhandlung berichtet wird. Dasselbst werden auch noch zwei weitere Derivate der Benzoyl-brenztraubensäure beschrieben, das γ -Imid derselben, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$, und dessen Amid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, die als Spaltungsprodukte jener farbigen Verbindung erhalten worden sind.

Experimentelles.

Darstellung von α -Phenyl-isoxazol.

Das für die Darstellung des α -Phenylisoxazols nötige Oxy-methylen-acetophenon-Natrium wurde nach der Methode von Claisen³⁾ durch Kondensation von Acetophenon mit Ameisensäureester mittels Natrium in der üblichen Weise hergestellt. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, den Ameisensäureester im Überschuß anzuwenden. Wenn wir auf 120 g Acetophenon (1 Mol.), statt wie früher 80 g (1 Mol.), 120 g (1 1/2 Mol.) Ameisensäureester zur Einwirkung brachten,

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Kiel 1902, S. 40.

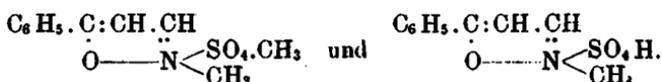
²⁾ loc. cit. S. 39.

³⁾ Vergl. Zöpfchen, Inaugural-Dissertation, Kiel 1899.

stieg die Ausbeute an Natriumsalz von 100 g auf 150 g. Es scheint demnach, daß ein Teil des Ameisensäureesters durch eine gleichzeitig mit der Hauptreaktion verlaufende Nebenreaktion verbraucht wird. Welcher Art dieselbe ist, haben wir noch nicht ermittelt. Jedenfalls wird es sich empfehlen, den Ameisensäureester auch bei der Darstellung anderer Oxymethylenketone im Überschuß zu nehmen.

Die Überführung des Oxymethylen-acetophenon-Natriums in α -Phenylisoxazol erfolgte nach dem ebenfalls von Zöpfchen¹⁾ angegebenen Verfahren mit dem Oxim als Zwischenprodukt. Letzteres war bisher immer nur in Portionen von je 8.5 g dargestellt worden; die Ausbeute wurde aber keineswegs geringer, wenn wir viel größere Mengen auf einmal in Arbeit nahmen. Wir gingen gewöhnlich von 25 g der Natriumverbindung aus. Ein geringer Überschuß an Hydroxylamin-chlorhydrat (statt 1 Mol. $1\frac{1}{4}$ Mol.) verbesserte die Ausbeute.

α -Phenylisoxazol-methylsulfat und saures Sulfat.



Zur Darstellung des Methylsulfat-Anlagerungsproduktes wurde eine Mischung äquimolekularer Mengen α -Phenylisoxazol und Methylsulfat in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln im Wasserbade allmählich auf 100° erhitzt. Sehr langsames Erhitzen und gutes Umschütteln sind deshalb nötig, weil sonst die Reaktion leicht mit explosionsartiger Heftigkeit eintritt. Zur Vollendung der Umsetzung wurde die Masse noch ein bis zwei Stunden im Wasserbade gelassen und dann gewöhnlich als Rohprodukt weiter verarbeitet, nachdem orientierende Versuche gezeigt hatten, daß für die folgenden Reaktionen eine weitere Reinigung unnötig ist. Das Methylsulfat-Anlagerungsprodukt hat auf Veranlassung von Claisen Mumm²⁾ auf dieselbe Weise schon früher dargestellt und näher untersucht. Die Reindarstellung machte damals mitunter Schwierigkeiten, weil das zunächst als dickflüssiges Öl vorliegende Anlagerungsprodukt häufig erst nach langem Stehen im Exsiccator fest wurde. Wie wir bei der Wiederholung der Versuche fanden, geht das Rohprodukt sofort in rein weiße Krystalle von dem richtigen Schmp. 78—80° über, wenn man es mit sehr gut gekühltem Aceton durchschüttelt. Kocht man dagegen das Anlagerungsprodukt mit Aceton, so geht es im ersten Augenblick in Lösung, bei weiter fortgesetztem Sieden krystallisiert

¹⁾ S. auch M u m m, Inaugural-Dissertation, Kiel 1902.

²⁾ Inaugural-Dissertation, S. 30.

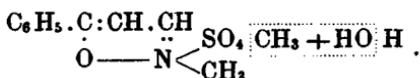
dann allmählich ein weißer Stoff aus, der seinem Schmelzpunkte (135°) und der Analyse nach das saure Sulfat ist.

0.1930 g Sbst.: 0.3284 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₁₀H₁₁NO₅S. Ber. C 46.69, H 4.28.

Gef. > 46.41, > 4.36.

Dieses Verfahren zur Darstellung des sauren Sulfates ist dem früheren — wiederholtes Eindampfen mit Wasser — überlegen. Die Ausbeute war so gut wie quantitativ: aus 6.9 g neutralem wurden, statt der berechneten 6.5 g, 6.2 g saures Sulfat erhalten. Obgleich getrocknetes Aceton »aus der Bisulfitverbindung« zur Anwendung gekommen war, konnte die Umsetzung doch nur unter dem Einfluß geringer Mengen Wassers vor sich gegangen sein:



Dann mußte aber bei der Reaktion Methylalkohol entstanden und in der Aceton-Mutterlauge nachweisbar sein. Das war in der Tat der Fall, wie sich mittels einer von Kahn¹⁾ angegebenen Reaktion, deren Zuverlässigkeit vorher durch Kontrollversuche bestätigt wurde, zeigen ließ.

Benzoyl-brenztraubensäurenitril- α -methylimid,



Der in der Überschrift genannte Stoff schied sich in fester Form aus, wenn wir eine wäßrige Lösung des α -Phenylisoxazol-methylsulfats oder auch des sauren Sulfats unter guter Kühlung mit Cyankalium behandelten. Dabei trat eine Erscheinung zu Tage, die nicht unerwähnt bleiben soll, obgleich sie nicht aufgeklärt werden konnte. Mitunter erhielten wir nämlich statt eines, wie gewöhnlich, hellgelben, fast weißen Körpers, einen citronengelben als Reaktionsprodukt. Der letztere bildete sich besonders dann, wenn wir die Lösung des Additionsproduktes nicht direkt mit Cyankalium mischten, sondern sie zunächst stark blausauer machten und dann Natronlauge in kleinen Portionen hinzufügten. Beide Stoffe behielten bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus indifferenten Lösungsmitteln ihre verschiedene Farbe bei. Im übrigen waren sie jedoch, auch in Bezug auf ihre Schmelzpunkte, vollkommen identisch. Vielleicht handelte es sich um zwei sehr labile Isomere, die etwa in dem Verhältnis von Enol- zu Ketoform standen. Die Produkte waren aber nie ganz einheitlich zu bekommen, denn die Intensität ihrer Farbe wechselte je nach den gerade eingehaltenen Bedingungen.

¹⁾ Pharm. Ztg. 50, 651 [1905].

Deshalb haben wir zur Darstellung des Nitrils gewöhnlich das rohe Anlagerungsprodukt von Methylsulfat an α -Phenylisoxazol benutzt. Es wurde in Wasser aufgenommen und das darin enthaltene unveränderte Isoxazol und Methylsulfat durch Ausäthern entfernt. Beim Eintropfen von wäßrigem Cyankalium in diese — sehr gut gekühlte — Lösung schied sich der gesuchte Stoff ab. Aus Alkohol krystallisierte er in gelblichen Nadeln vom Schmp. 128°. Er war löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Ligroin, schwerer in Chloroform und unlöslich in Wasser, sowie in verdünnten Säuren und Basen.

0.1739 g Sbst.: 0.4530 g CO₂, 0.0833 g H₂O. — 0.1496 g Sbst.: 19.6 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₁H₁₀N₂O. Ber. C 70.95, H 5.38, N 15.05.
Gef. » 71.05, » 5.36, » 14.93.

Benzoyl-brenztraubensäure-äthylester,
C₆H₅.CO.CH₂.CO.COOC₂H₅.

Wenn das Nitril mit einem Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und Äthylalkohol übergossen und tüchtig durchgeschüttelt wurde, ging es mit rötlicher Farbe in Lösung. Nachdem diese Lösung etwa einen Tag lang sich selbst überlassen worden war, ließ sich durch Wasser ein weißes Produkt fällen, das, durch Ausschütteln mit kaltem Wasser und nachheriges Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt, einheitlich bei 43° schmolz. Die dadurch wahrscheinlich gewordene Zusammensetzung des Körpers als des Benzoylbrenztraubensäure-äthylesters wurde durch einen Vergleich desselben mit dem nach Claisen und Baeyer¹⁾ hergestellten Ester sichergestellt.

Benzoyl-brenztraubensäure, C₆H₅.CO.CH₂.CO.COOH.

Das Nitril ging beim Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure allmählich in Lösung. Wurde das Erwärmen dann noch einige Minuten fortgesetzt und schließlich die Lösung abgekühlt, so krystallisierte ein rein weißes Produkt aus, das sich als Benzoylbrenztraubensäure erwies.

0.1753 g Sbst.: 0.3992 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₁₀H₈O₄. Ber. C 62.50, H 4.17.
Gef. » 62.11, » 4.24.

Um die genannte Zusammensetzung ganz sicher zu beweisen, haben wir nach Claisen und Brömme²⁾ Benzoylbrenztraubensäure

¹⁾ Diese Berichte 20, 2181 [1887]. ²⁾ Diese Berichte 21, 1131 [1888].

als Vergleichspräparat dargestellt. Dabei fanden wir das im folgenden beschriebene einfache Herstellungsverfahren, mit dem wir bessere Resultate erzielten als nach der alten Methode.

Der nach Claisen und Baeyer dargestellte Äthylester wurde mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in einer Stöpselflasche auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Sobald derselbe mit der Säure in Berührung kam, färbte er sich eigenartiger Weise intensiv gelb. Nach 30-stündigem Schütteln wurde abgesaugt. Der Ester war dann fast quantitativ in die Säure übergegangen: 3 g Ester lieferten 2.3 g Säure, während die theoretische Ausbeute 2.6 g beträgt.

Benzoyl-brenztraubensäure- α -methylimid,
 $C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).COOH$,

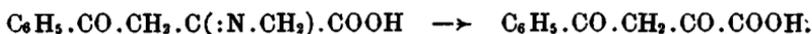
In wenig mit Kältemischung gekühlter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Nitril mit gelbbrauner Farbe. Aus der kalten Lösung fällt nach kurzer Zeit das Benzoylbrenztraubensäure- α -methylimid als gelber Niederschlag aus. Damit dasselbe nicht ungelöste Anteile des Ausgangsprodukts einschließt, muß man letzteres durch kräftiges Schütteln oder Umrühren möglichst vollkommen in Lösung zu bringen suchen, bevor die Ausscheidung des Reaktionsproduktes beginnt.

Wenn konzentrierte Salpetersäure als Lösungsmittel benutzt wird, erhält man denselben Körper. Man arbeitet dann so, daß man das Nitril unter guter Kühlung darin löst und das Umsetzungsprodukt nach kurzem Stehen der Lösung durch Zusatz von Eis und Wasser ausfällt.

Aus Alkohol krystallisiert es in gelben Nadelchen vom Schmp. 163°.

Es ist in Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich. Verdünnte Natronlauge nimmt es spielend auf, während verdünnte Säure es nicht löst.

Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nach einiger Zeit tief dunkelrot. Das wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Methyliminogruppe verhältnismäßig leicht durch Sauerstoff ersetzt wird:



0.1308 g Sbst.: 0.3074 g CO_2 , 0.0671 g H_2O . — 0.1539 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{11}H_{11}NO_3$ Ber. C 64.39, H 5.37, N 6.83.

Gef. » 64.34, » 5.76, » 6.52.

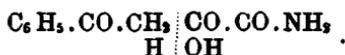
Benzoyl-brenztraubensäure-amid.

Dieses Zwischenprodukt der Verseifung des Nitrils zur Benzoylbrenztraubensäure wurde erhalten, wenn man dasselbe mit kalter ver-

dünnter Chlorwasserstoffsäure behandelte. Dabei verfahren wir folgendermaßen: Das Nitril wurde zunächst mit einem großen Überschuß, wenigstens drei Molekülen, etwa normaler Chlorwasserstoffsäure in einer Reibschale möglichst innig verrieben und das Ganze dann längere Zeit kräftig geschüttelt. Die gelbe Farbe des in der Säure suspendierten Nitrils ging dabei nach und nach in weiß über. Als nach Verlauf von 36 Stunden abgesaugt wurde, war vollständige Umwandlung in das Amid eingetreten. Dasselbe läßt sich aus Benzol oder aus 50-proz. Alkohol krystallisieren. Aus dem ersteren Lösungsmittel erhält man es in derben, lanzettförmigen, weißen Krystallen, die unter Gasentwicklung bei 138° schmelzen.

In den gebräuchlicheren organischen Lösungsmitteln ist es leicht, in Wasser dagegen schwer löslich. In verdünntem Alkali oder Soda löst es sich wenn auch nicht sehr leicht. Durch sofortiges Ansäuern oder Einleiten von Kohlensäure läßt sich aus der Lösung das Amid regenerieren.

Läßt man dagegen die Lösung des Natriumsalzes längere Zeit stehen, so tritt unter Abscheidung von Acetophenon Zerfall ein:



Erhitzt man das Amid mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure längere Zeit im siedenden Wasserbade, so bildet es Benzoylbrenztraubensäure.

Mit Eisenchlorid gibt es sofort Dunkelrotfärbung.

0.1756 g Sbst.: 0.4027 g CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.1564 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₀H₉NO₃. Ber. C 62.83, H 4.71, N 7.33.

Gef. » 62.54, » 4.80, » 7.39.

Wenn das Amid mit nicht zu verdünnter Natronlauge oder Soda-lösung übergossen wird, löst es sich zunächst auf, alsbald krystallisiert aber sein Natriumsalz wieder aus, das verhältnismäßig schwer in Wasser löslich ist. Folgende Natriumbestimmung wurde vom Rohprodukt gemacht.

0.2243 g Sbst.: 0.0821 g Na₂SO₄.

C₁₀H₉NO₃Na. Ber. Na 10.80. Gef. Na 11.87.

Methylimino-methyläther der Benzoyl-essigsäure,



Das Nitril wurde mit so viel einer normalen methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat oder Kali, als ein bis zwei Gramm-molekülen entspricht, etwa zwei Minuten lang gekocht. Die braunrote Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und der schmutzigbraune

schließlich Erfolg, als wir das Anlagerungsprodukt statt mit einer starken Base mit Bariumcarbonat behandelten.

Eine nicht zu verdünnte wäßrige Lösung von α -Phenylisoxazol-methylsulfat wurde 12—15 Stunden lang mit gefälltem Bariumcarbonat auf der Schüttelmaschine in kräftiger Bewegung gehalten. Die ganze Masse wurde darauf zum Sieden erhitzt und heiß abgesaugt. Der feste Rückstand wurde zur Entfernung etwa darin enthaltenen Methylamids mit Alkohol ausgekocht, das Lösungsmittel verdampft und das zurückbleibende Produkt, in heißem Wasser gelöst, mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Beim Erkalten krystallisierte das Methylamid der Benzoylessigsäure vom Schmp. 101—102° aus. Die Ausbeute war gut: 3.3 g α -Phenylisoxazol-methylsulfat lieferten 2.1 g Benzoylessigsäure-methylamid und hätten theoretisch liefern sollen 2.2 g.

512. Otto Mumm und Georg Münchmeyer:
5-Phenyl-2.3-diketo-pyrrolin, ein dem Isatin entsprechender
einkerniger Stoff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1910).

Wenn man das in der voraufgehenden Abhandlung beschriebene Benzoylbrenztraubensäurenitril- α -methylimid, $C_6H_5.CO.CH_2.C(:N, CH_3).CN$, in alkoholischer Lösung unter Kühlung mit trockner Chlorwasserstoffsäure behandelt, krystallisiert ein dunkelrotes Salz aus — wie im Folgenden gezeigt werden soll —, das 5-Phenyl-2-keto-3-methylimino-pyrrolin-Chlorhydrat (Formel I). Wir wollen es der Einfachheit halber Körper A nennen. Es enthält je nach den Darstellungsbedingungen ein oder zwei Moleküle Wasser, die beim Erwärmen im Vakuum abgespalten werden. Das Produkt mit $1H_2O$ läßt sich durch Salzsäure in das mit $2H_2O$ überführen. Das Pikrat krystallisiert ohne Wasser.

Körper A geht beim Aufkochen mit Wasser, oder besser noch beim längeren Stehen mit kaltem Wasser, unter Abspaltung von Methylamin-Chlorhydrat leicht und quantitativ in ein in schönen ziegelroten Blättchen krystallisierendes Produkt, das 5-Phenyl-2.3-diketo-pyrrolin (Formel II) über; es möge Körper B heißen.

Körper B besitzt als einfacher Abkömmling des dem Isatin (Formel IV) entsprechenden einkernigen Produktes, des 2.3-Diketo-pyrrolins (Formel III) einigee Interesse. Letzteres selbst kennt man