

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 gefällttem 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.]

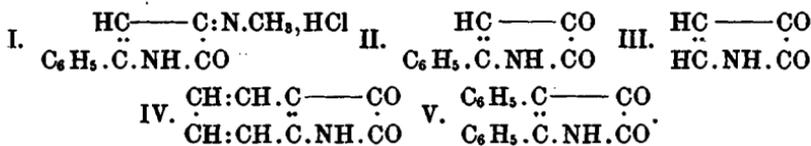
(Eingegangen am 22. Oktober 1910).

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 1H₂O läßt sich durch Salzsäure in das mit 2H₂O 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

noch nicht, von seinen Derivaten nur einige vom Typus des 4.5-Diphenyl-2.3-diketopyrrolins (Formel V), also solche, in denen beide Wassertoffatome in Stellung 4 und 5 gleichzeitig durch aromatische Reste ersetzt sind. Diese Stoffe sind erst kürzlich von Ruhemann¹⁾ durch Einwirkung der Natriumverbindungen aromatischer Säureamide auf Phenylpropionlsäureester erhalten worden.



Daß in den Körpern A und B keine Derivate der Benzoylbrenztraubensäure vorlagen, war uns von Anfang an klar, obwohl B dieselbe prozentische Zusammensetzung hatte, wie das Nitril dieser Säure. Dagegen sprachen sowohl ihre intensive Farbe, als auch das Ausbleiben der Eisenchlorid-Reaktion. Es mußten vielmehr ringförmige Gebilde sein. Wie aber unter den angegebenen Bedingungen aus dem Benzoylbrenztraubensäurenitril- α -methylimid Diketopyrrolin-Derivate entstehen können, ist nicht ohne weiteres verständlich. Als intermediäres Produkt tritt sehr wahrscheinlich der dem Nitril zugehörige Iminoäther auf:

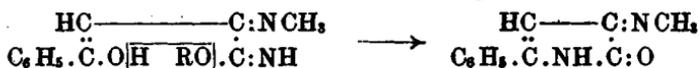


Das müssen wir aus folgenden Gründen annehmen. Erstens entsteht Körper A in anderen Lösungsmitteln als Alkohol nicht; Alkohol ist also für das Eintreten der Reaktion unerlässlich. Zweitens sind die Versuchsbedingungen gerade solche, unter denen auch sonst Nitrile in Iminoäther übergehen.

Der Iminoäther kann unter Abspaltung von Wasser mit nachfolgender Verseifung direkt das Keto-methylimino-pyrrolin liefern:



oder aber, und das halten wir für viel wahrscheinlicher, es entsteht primär unter Abspaltung von Alkohol eine lactonartige Verbindung, die dann sofort einer intramolekularen Umlagerung anheimfällt:

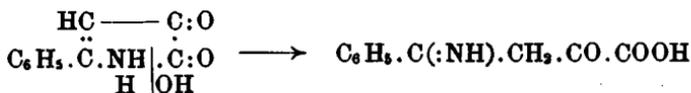


Diese Umlagerung entspricht durchaus der Umwandlung von am Sauerstoff substituierten Säureamiden in die entsprechenden Isomeren,

¹⁾ Journ. Chem Soc. London 95, 984, 1603 [1909]; 97, 462, 1438 [1910].

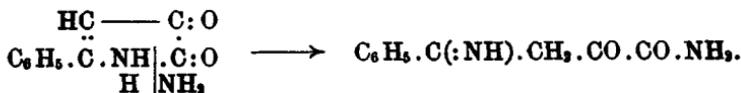
welche den Substituenten am Stickstoff enthalten, eine Reaktion, welche gewöhnlich außerordentlich leicht eintritt¹⁾.

Einen Beweis für die Richtigkeit der für Körper A und B aufgestellten Formeln liefert das Verhalten des Körpers B gegen kalte Natronlauge. An und für sich ziegelrot, löst er sich darin mit blauvioletter Farbe auf. Nach wenigen Minuten verschwindet die Farbe, und aus der nunmehr wasserklaren Lösung fällt beim Ansäuern ein weißer Stoff aus, das Benzoyl-brenztraubensäure- γ -imid:



Die Umsetzung verläuft also ganz analog wie beim Isatin. Daß in dem Reaktionsprodukte wirklich die angegebene Säure und nicht das mit ihr isomere Amid der Benzoylbrenztraubensäure vorliegt, ergibt sich aus Folgendem: Das Amid hatten wir früher schon²⁾ nach einem Verfahren dargestellt, welches jeden Zweifel an der Richtigkeit der Formel ausschließt; mit diesem ist unser Reaktionsprodukt nicht identisch. Es ist im Gegensatz zu dem richtigen Amid eine starke Säure, die durch Kohlensäure aus ihrem Natriumsalz nicht gefällt wird. Die Lösung seines Natriumsalzes ist beständig, während das Amid unter gleichen Bedingungen Acetophenon abspaltet. Die Eisenchlorid-Reaktion endlich bleibt bei der Säure zwar nicht aus, ist aber viel weniger intensiv wie bei dem isomeren Amid.

Für die Richtigkeit der für Körper B aufgestellten Formel spricht auch sein Verhalten gegen Ammoniak, das, den Erwartungen gemäß, das Amid des Benzoyl-brenztraubensäure- γ -imids liefert:



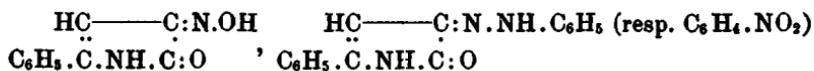
Ein weiterer Beweis liegt in der Tatsache, daß alle Versuche, die Imidgruppe im Körper B durch Sauerstoff zu ersetzen, erfolglos waren.

Um Körper A und B weiter zu charakterisieren, haben wir einige ihrer Abkömmlinge dargestellt. Dabei trat eine weitgehende Analogie mit dem Isatin zutage.

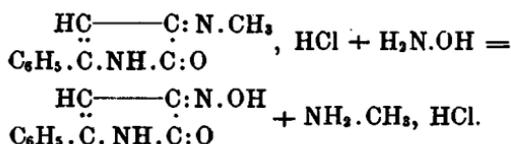
¹⁾ Vergl. z. B. Mumm, diese Berichte 43, 886 [1910].

²⁾ S. die voraufgehende Abhandlung S. 3342.

Das Oxim, das Phenylhydrazon und das *p*-Nitro-phenylhydrazon von folgenden Formeln:



entstehen, wenn man Körper B in alkoholischer oder in Eisessiglösung mit chlorwasserstoffsauerm Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Nitrophenylhydrazin kocht. Unter den gleichen Bedingungen bilden sie sich ebenso leicht aus Körper A, z. B.:



Durch den Verlauf dieser letzten Umsetzung ist der Platz des Oxim- resp. Hydrazonrestes sicher festgelegt.

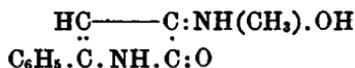
Das Oxim ist intensiv gelb, das Phenylhydrazon gelbrot, das Nitrophenylhydrazon dunkelrot. Das zuletzt genannte löst sich in Alkalien mit blauer Farbe, wahrscheinlich als Isonitroverbindung, und wird durch Säuren aus dieser Lösung unverändert wieder gefällt. Das Monoxim läßt sich mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin nur in alkalischer Lösung in Reaktion bringen. Ob aber dem Dioxim die zu erwartende ringförmige Formel oder eine solche mit offener Kette zukommt, hat sich nicht sicher entscheiden lassen. Die Tatsache, daß das Dioxim weiß ist, spricht mehr für letzteres.

Körper B, sonst in Wasser fast unlöslich, bildet beim Schütteln mit verdünnter, schwefliger Säure eine farblose Lösung. In ihr ist er in Form eines sehr unbeständigen Anlagerungsproduktes enthalten, denn beim Eindunsten scheidet er sich unverändert wieder aus. Das entsprechende Additionsprodukt von Natriumbisulfit läßt sich in fester Form isolieren. Es ist weiß und liefert nach dem Ansäuern und Eindampfen ebenfalls Körper B wieder zurück.

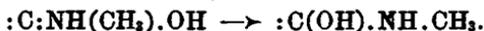
Mehr noch als in diesem Verhalten gegen Natriumbisulfit kommt die Strukturanalogie des Körpers B mit dem Isatin darin zum Ausdruck, daß er (ebenso wie übrigens auch die entsprechende Diphenylverbindung von Ruhemann) die Indophenin-Reaktion gibt. Beim Schütteln seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit thiophenhaltigem Benzol tritt intensive Grünfärbung ein (beim Isatin und beim Diphenyl-diketo-pyrrolin Blaufärbung).

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die dem Körper A zugrunde liegende Base. Man stellt sie am besten dar, indem man die wäßrige

Lösung des roten Salzes mit Natriumbicarbonat versetzt. Sie hat die Zusammensetzung der Ammoniumbase:



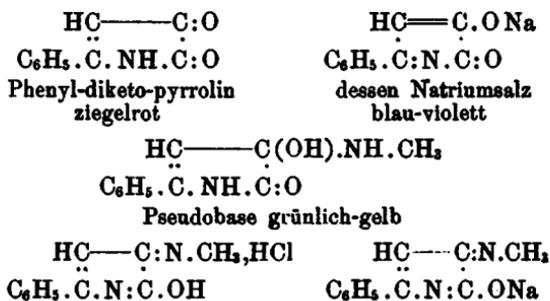
Diese kann aber nicht vorliegen, denn sie müßte wie ihr Chlorhydrat rot sein. Statt dessen ist sie schwach grünlich-gelb. Ferner müßte sie stark basische Eigenschaften haben, was auch nicht zutrifft. Ähnliche Verhältnisse sind des öfteren, hauptsächlich von Hantzsch¹⁾, bei anderen organischen Basen und deren Salzen beobachtet worden. Nach ihm erklärt sich diese Erscheinung bekanntlich dadurch, daß die primär wirklich entstehende echte Ammoniumbase nicht beständig ist, vielmehr unter Wanderung der Hydroxylgruppe in eine Verbindung von anderer Konstitution und infolgedessen auch Farbe, die »Pseudobase« übergeht. Das Wahrscheinlichste ist in unserem Falle eine Wanderung der Hydroxylgruppe an das benachbarte Kohlenstoffatom:



Das Molekül Wasser läßt sich durch Erhitzen im Vakuum nicht abspalten, ist also, wie die Formel es verlangt, konstitutionell gebunden.

Die auffälligste Eigenschaft dieser Pseudobase ist, daß sie mit Natronlauge ein ebenso intensiv rotes Salz bildet, wie mit Chlorwasserstoffsäure. Die Salze haben außer der Farbe noch das gemeinsame, daß sie beide mit zwei Molekülen Wasser krystallisieren. Sie müssen also zweifellos analoge Konstitution besitzen.

Im Folgenden sind für die wichtigeren der von uns untersuchten Stoffe von den möglichen tautomeren Formeln diejenigen zusammengestellt, welche nach unserer Ansicht am besten der Farbe und dem sonstigen Verhalten gerecht werden:

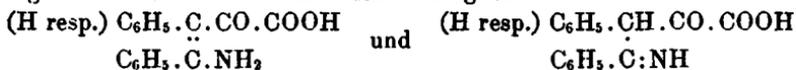


deren Salze
intensiv rot; enthalten 2 Mol. H₂O.

¹⁾ Z. B. diese Berichte 83, 760 [1900]; 87, 3434 [1904].

Das Phenyl-diketo-pyrrolin muß wegen seiner frappanten Ähnlichkeit mit dem Isatin auch analog konstituiert sein, also die Lactamformel¹⁾ besitzen. Den beiden roten Salzen des Phenyl-keto-methylimino-pyrrolins haben wir die Lactimformel beigelegt, weil die Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff größer ist als zum Stickstoff. Würde ihnen die Lactamformel zukommen, so müßte übrigens auch ihre Farbe statt viel intensiver, schwächer sein als diejenige des Diketo-pyrrolins, entsprechend der von Willstätter²⁾ aufgefundenen Tatsache, daß die Gruppe C:N.CH₃ ein schwächerer Chromophor ist, als die Gruppe C:O. Bei der Formulierung des blauviolettten Natriumsalzes haben wir uns der Ruhemannschen³⁾ Auffassung des ebenfalls blauviolettten Natriumsalzes des Isatins angeschlossen. Ruhemann hat seine Formel aus der Tatsache hergeleitet, daß die Fähigkeit zur Bildung violetter Salze bestehen bleibt, wenn im Isatin die α -ständige Ketongruppe durch einen der zweiwertigen Reste :N.OR oder :CH.C₆H₅ substituiert wird, jedoch verschwindet, wenn diese Reste an das β -Kohlenstoffatom treten. Beim Natriumsalz des Phenyl-diketo-pyrrolins gibt nur diese Formel eine Erklärung dafür, weshalb die Farbe so ungleich viel tiefer ist, als bei dem Natriumsalz der entsprechenden Methylimino-Verbindung, und weshalb bei dem violetten Natriumsalz fast momentan unter Entfärbung Sprengung des Ringes erfolgt, während das rote Salz der Methylimino-Verbindung selbst gegen konzentriertes Alkali recht beständig ist. So findet durch unsere Beobachtungen am Phenyl-diketo-pyrrolin Ruhemanns Formel für die Natrium-Verbindung des Isatins eine Stütze.

Obwohl die Spaltung mittels Natronlauge bei dem Isatin, dem Diphenyl-diketo-pyrrolin und dem Phenyl-diketo-pyrrolin durchaus gleich verläuft, zeigen die Spaltungsprodukte insofern ein verschiedenes Verhalten, als diejenigen der beiden ersten Stoffe unter Abspaltung von Wasser außerordentlich leicht den Ring wieder zurückbilden, während das Spaltungsprodukt des letzteren sich jedem Versuche, es wieder zum Ringe zu schließen, bisher widersetzt hat. Es hat das vielleicht seinen Grund in einem verschiedenen Bau des Moleküls. Für die Spaltungsprodukte der beiden Diketo-pyrroline sind folgende beiden tautomeren Formeln möglich:



¹⁾ Wegen der Konstitution des Isatins vergl. Hartley und Dobbie, Journ. Chem. Soc. **75**, 649 [1899]; v. Baeyer, diese Berichte **33**, Sonderheft S. 64 [1900].

²⁾ Z. B. Willstätter und Piccard, diese Berichte **41**, 1458 [1908].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **95**, 986 [1909].

Da das Spaltungsprodukt des Diphenyl-diketo-pyrrolins ebenso leicht wie dasjenige des Isatins den Ring wieder schließt, müssen wir annehmen, daß es auch, wie letzteres, eine Aminogruppe enthält. Ihm würde demnach die erste der beiden tautomeren Formeln beizulegen sein. Das Spaltungsprodukt des Phenyl-diketo-pyrrolins hätte dagegen wegen seiner Unfähigkeit, sich zu anhydrieren, die zweite der tautomeren Formeln.

Eine Art sterische Hinderung könnte vielleicht die Ursache sein, weshalb von den beiden, sonst vollkommen analog zusammengesetzten Stoffen der eine anscheinend als ungesättigte Aminosäure, der andere als gesättigte Iminosäure auftritt. Die in dem einen Stoffe am β -Kohlenstoffatom stehende Phenylgruppe kann nämlich dieses für die Aufnahme noch eines Wasserstoffatoms unfähig machen, während ein Wasserstoffatom an derselben Stelle einen derartigen Einfluß nicht ausübt.

Experimentelles.

5-Phenyl-2-keto-3-methylimino-pyrrolin-Chlorhydrat

(Körper A),



Das Benzoyl-brenztraubensäurenitril- α -methylimid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}:(\text{N}.\text{CH}_3).\text{CN}$, gut getrocknet und fein gepulvert, wurde mit entwässertem Methylalkohol übergossen, und zwar wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, daß beim Umschütteln ein dicker Brei entstand. In diesen leiteten wir unter Kühlung mit Kältemischung gut getrockneten Chlorwasserstoff ein. Um der Gefahr des Zurücksteigens vorzubeugen, ließen wir das Einleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit eintauchen. Der Kolben war mit einem Chlorcalcium-Rohr verschlossen. Bei häufigem Umschütteln ging das Nitril allmählich mit dunkelroter Farbe in Lösung. Sobald Sättigung mit Chlorwasserstoff eingetreten war, wurde das Einleitungsrohr verschlossen und die Masse etwa zwei Tage lang im Eisschrank sich selbst überlassen. Im Verlaufe dieser Zeit begann gewöhnlich schon die Abscheidung dunkelroter, glänzender Nadelchen, die durch nachhaltiges Abkühlen der Lösung noch vervollständigt wurde. Nach dem Absaugen erhielten wir durch nochmaliges Abkühlen eine zweite und häufig sogar noch eine dritte Portion desselben Stoffes, wohl deshalb, weil die Lösung vorher noch nicht die für die Bildung des wasserhaltigen Salzes nötige Menge Wasser angezogen gehabt hatte. Bisweilen erwies es sich sogar als notwendig, durch Zusatz von wenigen Tropfen Wasser die Krystallisation zu vervollständigen. Ein Überschuß von Wasser

mußte dabei aber sorgfältig vermieden werden. Die Gesamtausbeute blieb nicht viel hinter der berechneten zurück.

Das Produkt reizt stark zum Niesen und ist etwas hygroskopisch.

Es löst sich in Wasser, Alkohol und Essigester leicht, in Aceton und Chloroform schwer, in Äther und Benzol nicht. Das Rohprodukt ist ohne weitere Reinigung analysenrein. Schmelzpunkt etwa 114°. Es enthält nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure noch zwei Moleküle Wasser, die unter 15 mm Druck durch mehrstündiges Erhitzen, anfangs auf 50°, später auf 100°, abgegeben werden.

0.1212 g Sbst.: 0.2283 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.3237 g Sbst. verloren beim Erhitzen im Vakuum 0.0431 g an Gewicht.

C₁₁H₁₁ON₂Cl, 2H₂O. Ber. C 51.06, H 5.80, H₂O 13.93.
Gef. > 51.37, > 5.84, > 13.32.

Eine Verbindung, welche statt 2 Mol. nur 1 Mol. Wasser enthielt, im übrigen aber mit der vorigen vollkommen identisch war, konnten wir isolieren, wenn wir die rote methylalkoholische Lösung gleich nach dem Sättigen mit Salzsäure im Vakuumexsiccator verdunsten ließen. Der Rückstand war nicht ganz einheitlich, ließ sich aber durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther einigermaßen reinigen. Schmp. 147—150°.

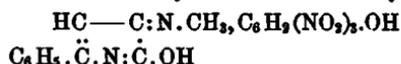
0.2039 g Sbst.: 0.4074 g CO₂, 0.1062 g H₂O. — 0.2383 g Sbst. verloren beim Erhitzen im Vakuum 0.0163 g an Gewicht.

C₁₁H₁₁ON₂Cl, H₂O. Ber. C 54.88, H 5.41, H₂O 7.48.
Gef. > 54.49, • 5.83, > 6.84.

Wenn man das mit 1 Mol. Wasser krystallisierende Produkt mit sehr wenig konzentrierter Chlorwasserstoffsäure übergießt, ging es allmählich in dasjenige mit 2 Mol. Wasser über.

Für die folgenden Versuche haben wir das Produkt mit 2 Mol. Wasser benutzt, weil es sich leichter darstellen läßt als das andere und als Rohprodukt schon rein ist.

Pikrinsaures Salz vom 5-Phenyl-2-keto-3-methylimino-pyrrolin,



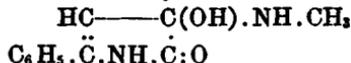
Das chlorwasserstoffsäure Salz (Körper A) wurde in Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Pikrinsäurelösung versetzt. Sofort schied sich ein gleichfalls dunkelrot gefärbter Körper aus, der sich aus Methylalkohol umkrystallisieren ließ. Er ist löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer in Wasser und Alkohol und unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Der Schmelzpunkt liegt bei 178°.

0.1684 g Sbst.: 0.2948 g CO₂, 0.0521 g H₂O. — 0.1341 g Sbst.: 19.6 ccm N (21°, 763 mm).

C₁₇H₁₃N₅O₃. Ber. C 49.16, H 3.13, N 16.87.
Gef. > 49.21, > 3.57, • 16.70.

Das Salz enthält kein Krystallwasser. Bei längerem Stehen mit Wasser liefert es, ebenso wie das chlorwasserstoffsäure Salz, den ziegelroten Körper (B).

Pseudoammoniumbase des 5-Phenyl-2-keto-3-methylimino-pyrrolins,



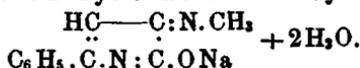
Die Pseudobase stellt man aus dem chlorwasserstoffsäuren Salz (Körper A) am besten durch Behandeln desselben mit Natriumbicarbonat dar. Die Umsetzung erfolgt momentan beim Vermischen der wäßrigen Lösungen unter Erwärmung und Entwicklung von Kohlendioxyd. Es empfiehlt sich, dabei zu kühlen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als grünlich-gelber Körper aus, der gegen Säuren sowohl wie Basen sehr empfindlich ist. Aus wäßrigem Methylalkohol läßt er sich umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf, weil anscheinend schon vor dem Schmelzen teilweise Zersetzung eintritt. Er liegt zwischen 110° und 120°. Die Pseudobase ist in Wasser, Äther und Ligroin sehr schwer, in Benzol schwer und in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure bildet das rote salzsaure Salz zurück. Mit verdünnter Natronlauge entsteht ebenfalls eine rote Lösung, aus welcher überschüssige Lauge ein dunkelrotes Natriumsalz, von dem im nächsten Abschnitt die Rede sein wird, ausfällt.

0.2025 g Sbst.: 0.4821 g CO₂, 0.1168 g H₂O.

C₁₁H₁₂N₂O₂. Ber. C 64.71, H 5.88.
Gef. > 64.93, > 6.45.

Aus Körper A läßt sich die Pseudobase, statt mit Natriumbicarbonat, auch mit Natronlauge darstellen, wenn sorgfältig jeder Überschuß vermieden wird.

Natriumsalz des 5-Phenyl-2-keto-3-methylimino-pyrrolins,



Am besten geht man bei der Darstellung dieses Salzes, statt von der Pseudoammoniumbase, direkt von Körper A aus. Dieser wird in

¹⁾ Das analog unserer Pseudobase zusammengesetzte *p*-Methylisatin- β -*p*-toluid, selbst goldgelb, bildet mit konzentrierter Natronlauge auch ein rotes Salz (Paul J. Meyer, diese Berichte 16, 2264 [1883]).

sehr wenig Wasser suspendiert und unter gutem Umrühren allmählich mit eiskalter Natronlauge versetzt. Bei vorsichtigem Arbeiten läßt sich zunächst die Abscheidung der Pseudobase, darauf die Bildung einer roten Lösung und schließlich das Ausfallen des Natriumsalzes beobachten¹⁾. Letzteres wird zur Beseitigung der Natronlauge auf Ton abgepreßt, noch ein- bis zweimal mit sehr wenig eiskaltem Wasser verrührt, wieder auf Ton gebracht und schließlich im Vakuum vollständig getrocknet.

Der Körper zersetzt sich bei mehrtägigem Stehen allmählich, indem dabei die anfangs rote Farbe in braun übergeht. Er ist auch hygroskopisch. In Alkohol und Wasser löst er sich ziemlich leicht, in Äther, Benzol und Ligroin nicht. In Chlorwasserstoffsäure löst er sich spielend unter Umwandlung in das rote salzsaure Salz. Kohlensäure in die wäßrige Lösung des Natriumsalzes eingeleitet, fällt die Pseudobase. Für die Analysen wurde das in der angegebenen Weise gereinigte Rohprodukt, das bei 80–85° schmolz, benutzt.

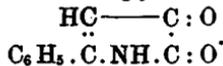
0.1365 g Sbst.: 0.2698 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.1438 g Sbst.: 13.9 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1650 g Sbst.: 0.0393 g Na₂SO₄. — 0.1535 g Sbst. verloren beim Erhitzen im Vakuum 0.0240 g an Gewicht.

C₁₁H₉ON₃Na, 2 H₂O.

Ber. C 54.10, H 5.33, N 11.48, Na 9.43, H₂O 14.75.

Gef. » 53.91, » 5.99, » 11.10, » 7.72, » 15.63.

5-Phenyl-2.3-diketo-pyrrolin (Körper B).



Wenn Körper A, in Wasser suspendiert, etwa einen Tag lang unter häufigem Umschütteln stehen bleibt, wandelt er sich vollständig in den in der Überschrift genannten Stoff um. Da derselbe in Wasser sehr schwer löslich ist, scheidet er sich aus der Lösung ab. Aus Alkohol krystallisiert, erhält man ihn in charakteristischen, ziegelroten Blättchen vom Schmp. 210°.

In Alkohol, Essigester und Aceton leicht löslich, in Benzol, Ligroin, Chloroform und Wasser schwer, in Äther unlöslich.

0.1566 g Sbst.: 0.3969 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1249 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₀H₇NO₂. Ber. C 69.36, H 4.05, Cl 8.09.

Gef. » 69.12, » 4.26, » 8.07.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure wirkt auf Körper B in der Kälte nicht ein. Erst bei längerem Erwärmen im kochenden Wasserbade tritt allmählich Lösung ein, und beim Abkühlen krystallisiert dann Benzoylbrenztraubensäure aus. Konzentrierte Schwefelsäure ist bei

Zimmertemperatur, selbst bei tagelangem Stehen, ebenfalls wirkungslos.

In verdünnter Natronlauge löst sich Körper B spielend leicht. Die Lösung ist im ersten Augenblick blauviolett, wird aber alsbald wasserklar. Die dabei vor sich gehende Umsetzung wird im nächsten Abschnitt besprochen werden.

Wenn man Körper B statt mit Natronlauge mit absolut-alkoholischem Natriumalkoholat behandelt, geht er gleichfalls mit blauvioletter Farbe in Lösung. Wird Feuchtigkeit ausgeschlossen, so verschwindet die Farbe erst nach ein bis zwei Tagen. Aus der frisch bereiteten Lösung wird durch Ansäuern der ursprüngliche Körper B regeneriert, ein Zeichen dafür, daß das violette Produkt im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung hat, wie jener.

Das Benzoyl-brenztraubensäure- γ -imid,



fällt als weißer Niederschlag aus, wenn man die anfangs blauviolette, dann wasserklare Lösung von Körper A ansäuert. Um ein möglichst reines Rohprodukt zu erhalten, arbeitet man am besten nicht in rein wäßriger, sondern in wäßrig-alkoholischer Lösung. Man suspendiert Körper A in einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Alkohol und fügt unter Umschütteln in kleinen Portionen wäßrige Natronlauge hinzu, bis keine Blauviolett-Färbung mehr auftritt. Nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure krystallisiert dann die Iminosäure fast rein in weißen Blättchen aus.

Sie löst sich in Alkohol, Aceton und Essigester leicht, in Benzol und Wasser ziemlich und in Äther, Ligroin und Chloroform sehr schwer. In Natronlauge löst sie sich sehr leicht und wird, im Gegensatz zu dem isomeren Amid, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO.NH_2$, aus dieser Lösung durch Kohlensäure nicht wieder gefällt. Durch Mineralsäuren dagegen wird sie unverändert wieder abgeschieden. Aus Benzol krystallisiert sie in kleinen Nadelchen und aus 50-prozentigem Alkohol in sechseckigen Tafeln, die unter Aufschäumen bei 161° schmelzen. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid orangerot.

0.1611 g Sbst.: 0.3743 g CO_2 , 0.0607 g H_2O . — 0.1247 g Sbst.: 0.2860 g CO_2 , 0.0544 g H_2O . — 0.1347 g Sbst.: 8.7 ccm N (19° , 755 mm).

$C_{10}H_9NO_3$. Ber. C 62.83, H 4.71, N 7.33.
Gef. > 63.37, 62.55, > 4.21, 4.88, > 7.37.

Benzoylbrenztraubensäure-amid- γ -imid,



Wenn Körper B mit konzentriertem Ammoniak bei Zimmertemperatur kräftig durchgeschüttelt wird, geht er mit derselben vorüber-

gehenden Violettfärbung, wie sie Natronlauge hervorbringt, in Lösung. Gleichzeitig beginnt die Abscheidung eines hellbraunen Niederschlages, der aus Wasser in weißen Blättchen, aus 50-prozentigem Alkohol in derben Prismen krystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren, am besten aus verdünntem Alkohol, schmilzt der Körper ohne Gasentwicklung bei 158—159°. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid ebenso orangerot gefärbt, wie diejenige der Säure. In Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Wasser ist das Amid leicht löslich, in Äther und Ligroin dagegen sehr schwer. Es hat weder basische, noch saure Eigenschaften.

0.1025 g Sbst.: 0.2376 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.0484 g Sbst.: 0.1120 g CO₂, 0.0240 g H₂O. — 0.1631 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₀H₁₀N₂O₂. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74.
Gef. » 63.22, 63.11, » 5.52, 5.55, » 14.26.

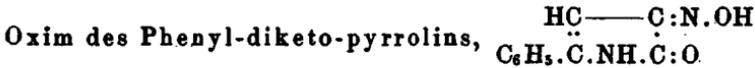
Sowohl das Amid des Benzoylbrenztraubensäure- γ -imids, als auch die Säure selbst lassen sich in Benzoyl-brenztraubensäure überführen. Zu dem Zwecke löst man sie in 50-prozentigem Alkohol, dem einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt sind, und läßt den Alkohol auf dem Wasserbade allmählich verdunsten. Aus der zurückbleibenden wäßrigen Lösung krystallisiert beim Erkalten Benzoylbrenztraubensäure aus, die aus 50-prozentigem Alkohol in rein weißen, langen Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt krystallisiert. Der Mischschmelzpunkt wird nicht herabgedrückt.

Anlagerungsprodukte von schwefliger Säure und von Natriumbisulfit an das Phenyl-diketo-pyrrolin.

Das Phenyl-diketo-pyrrolin, selbst ziegelrot und wasserunlöslich, liefert beim längeren Schütteln mit wäßriger, schwefliger Säure eine farblose Lösung. In derselben ist es in Form eines sehr unbeständigen Anlagerungsproduktes enthalten, wie daraus hervorgeht, daß es beim Eindunsten unverändert wieder ausfällt. Selbst wenn die Lösung in einem Strome von schwefliger Säure unter vermindertem Druck eingedunstet wird, besteht der Rückstand ausschließlich aus dem Phenyl-diketo-pyrrolin.

Dagegen konnte das jedenfalls analog zusammengesetzte Anlagerungsprodukt von Natriumbisulfit in festem Zustande isoliert werden, wenn auch nicht in reiner Form. Da nämlich die Bisulfitverbindung in Wasser außerordentlich leicht löslich ist, mußte in wäßrig-alkoholischer Lösung gearbeitet werden. Dann ist aber die Gefahr vorhanden, daß mit dem Anlagerungsprodukt zusammen festes Natriumbisulfit ausfällt. Auf Zusatz von einer Lösung von Natriumbisulfit in wäßrigem Alkohol zu der alkoholischen Lösung des Körpers B schied sich allmählich ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Alkohol gereinigt wurde. Die Analysen gaben für Körper verschiedener Darstellung abweichende Werte,

so daß sich eine Formel für das Anlagerungsprodukt nicht angeben läßt. Löst man dasselbe in Wasser und dunstet nach dem Ansäuern ein, so erhält man Körper B zurück.



Beim Kochen von Körper A oder B mit Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der bald das Oxim als gelber Niederschlag ausfällt. Durch Wasserzusatz wird das überschüssige, etwa mit auskristallisierte Hydroxylaminsalz in Lösung gebracht und nach längerem Abkühlen abgesaugt. Das Oxim kristallisiert aus Alkohol in rechteckigen, glänzenden, gelben Tafeln, die sich in einem auf 190° vorgewärmten Bade bei 213° zersetzen. Es ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform ziemlich schwer, in Äther, Benzol und Ligroin kaum löslich. In verdünnten Alkalien löst es sich mit brauner Farbe.

Die Verbrennung des Körpers nach Liebig machte Schwierigkeiten, bessere Resultate erhielten wir nach der Dennstedtschen Methode.

0.1233 g Sbst.: 0.2895 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.1335 g Sbst.: 0.3120 g CO₂. — 0.1334 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 774 mm).

C₁₀H₉N₂O₂. Ber. C 63.83, H 4.26, N 14.89.
Gef. » 64.04, 63.74, » 4.68, » 14.41.

Dioxim.

Versetzt man die Lösung des Monoxims in verdünnter Natronlauge mit etwas mehr als einem Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und läßt sie dann einige Stunden stehen, so entfärbt sich die anfangs braune Lösung fast ganz. Beim Ansäuern fällt nunmehr ein Produkt aus, das aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 181—182° kristallisiert und die Zusammensetzung des Dioxims des Phenyl-diketo-pyrrolins hat. Wegen der Konstitution desselben sei auf den allgemeinen Teil verwiesen.

In Alkohol, Wasser und Aceton ist es leicht, in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform schwer löslich.

Die Stickstoffbestimmung lieferte nur dann ein brauchbares Resultat, wenn die Substanz sehr innig mit Kupferoxyd verrieben, verbrannt wurde.

0.1198 g Sbst.: 0.2385 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1112 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₀H₁₁O₂N₂. Ber. C 54.30, H 4.98, N 19.00.
Gef. » 54.30, » 5.09, » 18.71.

