

ginnenden Trübung und erhält feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 217°. Der Körper ist in Alkohol schwer, in warmer, verdünnter Essigsäure leichter, in kalter Natronlauge sofort löslich.

$C_{11}H_{11}O_3N_3S$. Ber. N 15.85, S 12.09.

Gef. » 16.09, » 11.97.

10. 1-Rhodan-2.4-diacetamino-5-phenolacetat.

Durch Kochen des 1-Rhodan-2.4-diacetamino-5-phenols mit Essigsäureanhydrid wird auch das Phenolhydroxyl acetyliert, und man erhält beim Abkühlen schwach gefärbte, fast weiße Nadelchen vom Schmp. 156°, die in kalter Natronlauge unlöslich sind, aber beim Kochen damit verseift werden und dann beim Ansäuern wieder das Diacetyl-Derivat vom Schmp. 217° liefern.

$C_{13}H_{13}O_4N_3S$. Ber. N 13.71. S 10.43.

Gef. » 13.38, 13.79, » 10.68.

Basel, Anorgan. Abt. d. Chem. Anstalt, November 1911.

486. P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle:
Über die Einwirkung von Methylamin und Anilin auf Dehydrobenzoylessigsäure.
 (Über die gegenseitige Verdrängung des Ammoniaks und der Amine im Molekül einiger Pyridon-Derivate.)

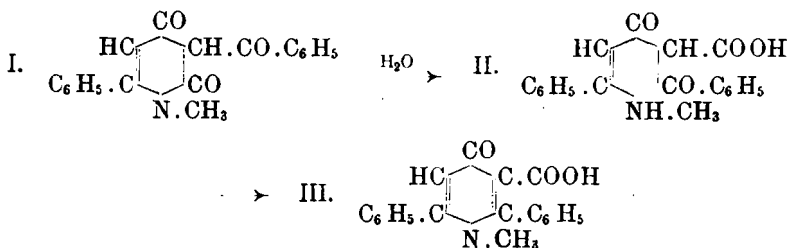
(Eingegangen am 1. Dezember 1911.)

In unserer vorigen Mitteilung¹⁾ wurde die Reaktion der Dehydrobenzoylessigsäure mit Ammoniak beschrieben. Man erhält hierbei ein Lactam bzw. Lactim der Dehydrobenzoylessigsäure; wir bewiesen dies durch Überführung der erhaltenen Substanz in α, α -Diphenyl- γ -pyridon-mono-carbonsäure und in α, α -Diphenyl- γ -pyridon. Nachdem uns diese Übergänge einigermaßen über den Mechanismus der Umwandlung von α -Pyron-Verbindungen in die zugehörigen Pyridin-Derivate aufgeklärt hatten, schien es uns von Interesse, die Versuche mit anderen Aminen zu wiederholen. Wir wählten zuerst Methylamin und Anilin. Es zeigte sich aber, daß die fast quantitativen Übergänge, welche beim Lactam der Dehydrobenzoylessigsäure festgestellt wurden, hier entweder gar nicht stattfinden, oder daß sie sich unter eigentümlichen Umständen vollziehen.

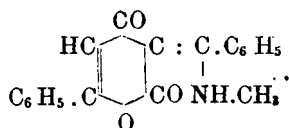
Es war zu erwarten, daß das Methylamin-Derivat der Dehydrobenzoylessigsäure, wenn es dem Lactam analog gebaut ist, beim Er-

¹⁾ B. 44, 2826 [1911].

bitzen mit Ätzkali-Lösungen die *N*-Methyl- α,α -diphenyl- γ -pyridon-monocarbonsäure liefern sollte :



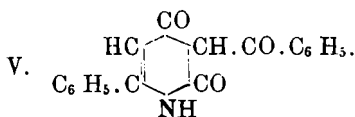
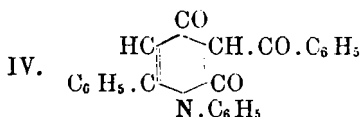
Es gelang uns aber nicht, diese Monocarbonsäure zu gewinnen. Statt ihrer erhielten wir zuweilen in schlechter Ausbeute einige Produkte von niedrigem Schmelzpunkt. Diese entstehen vermutlich durch einen tiefen Zerfall des Moleküls, wurden aber nicht weiter untersucht. Diesen Erfahrungen gemäß vermuteten wir, daß der Methylamin-Rest sich nicht im Ring, sondern in der Seitenkette befindet:



Solche Verbindungen müssen — den entsprechenden Derivaten der Dehydracetsäure analog — unbeständig sein; mit Ätzkali muß daraus der Methylamin-Rest abgespalten werden, wobei sich zunächst Dehydro-benzoylessigsäure bilden soll, welche, wie bekannt, dem Kali gegenüber unbeständig ist. Wenn das aber der Fall wäre, so stände zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Salzsäure ebenfalls eine Abspaltung des Methylamin-Restes stattfindet, und hier müßte man das α,α -Diphenyl-pyridon — das Produkt der Umwandlung der Dehydro-benzoylessigsäure — erhalten. Das Experiment zeigte aber, daß sogar bei 20-stündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Rohr mit konzentrierter Salzsäure auf 230° ein Pyridon-Derivat, das heißt, ein Produkt mit Stickstoff im Kern, erhalten wird. Mithin muß man dem Methylamin-Derivat trotz seiner Unbeständigkeit gegenüber den Alkalien doch die Formel I (s. o.) zuschreiben.

Das Anilin-Derivat der Dehydro-benzoylessigsäure ist ebenfalls unfähig, die Isomerisationen zu liefern, welche in der vorigen Mitteilung beschrieben worden sind. Beim Erwärmen mit konzentrierten wäßrigen oder alkoholischen Ätzkali-Lösungen findet vermutlich ein tiefer Zerfall des Moleküls statt; beim Erhitzen mit schwachen Ätzkali-Lösungen erhält man nur das ursprüngliche Anilin-Derivat zurück.

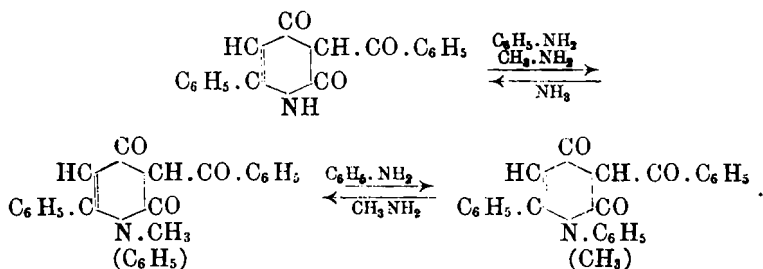
Letzteres spricht dafür, daß der Anilin-Rest sich im Ring befindet, d. h., daß dem Anilin-Derivat analog dem Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure die Formel IV zukommt.



Beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohre mit Salzsäure wurde wider Erwarten daraus α,α -Diphenylpyron erhalten¹⁾.

Am besten wird die Richtigkeit der von uns angenommenen Formeln für die Methylamin- und Anilin-Derivate der Dehydro-benzoylessigsäure dadurch bewiesen, daß diese letzteren mit Ammoniak glatt in das schon bekannte Lactam vom Schmp. 267° übergehen, für das wir die Formel V sehr wahrscheinlich gemacht haben.

Wenn man aber das Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure (Schmp. 267°) bei Zimmertemperatur einige Zeit mit alkoholischem Methylamin stehen läßt oder eine Stunde mit Anilin erwärmt, so findet eine Verdrängung des Ammoniak-Restes statt, wobei sich, wie aus den Schmelzpunkten und anderen Eigenschaften zu ersehen ist, das Methylamin- und Anilin-Derivat der Dehydro-benzoylessigsäure bilden. Diese Übergänge kann man folgendermaßen formulieren:



Schon im Jahre 1908 beschrieb Bülow²⁾ die Verdrängung des Toluidin-Restes durch Phenylhydrazin aus dem Toluidin-Derivat der Dehydracetsäure. Dieses Faktum führte ihn unter anderem zu der Überzeugung, daß der Amin-Rest sich in der Seitenkette befindet. » . . . Diese Reaktion würde nicht durchführbar sein, wenn die primär auf die Dehydracetsäure einwirkende Base mit dem Anhydrid-

¹⁾ Diese eigentümlichen Besonderheiten der beschriebenen Lactam-Derivate der Dehydro-benzoylessigsäure sind vielleicht dadurch zu erklären, daß die Stabilität des heterocyclischen Ringes sich stark ändert, wenn mit dem Stickstoff Kohlenstoff-Gruppen verbunden sind; cf. A. Lipp, B. 38, 2471 [1905].

²⁾ B. 41, 4161 [1908].

sauerstoff des Pyronringes in Reaktion getreten wäre. . . * Wir sind ganz einverstanden mit Bülow, daß die Verdrängung des Toluidins in seiner Verbindung in der Seitenkette stattfindet; aber seine Argumentation — der Ausdruck der allgemeinen Ansicht — hat nach unseren Untersuchungen die Beweiskraft verloren.

Experimenteller Teil.

N-Methyl-lactam der Dehydro-benzoylessigsäure (Formel I).

Dehydro-benzoylessigsäure wird bei Zimmertemperatur mit einem kleinen Überschuß alkoholischen Methylamins übergossen. Allmählich wird die Substanz deutlich krystallinisch. Die Reaktion ist beendet, wenn die ganze Masse krystallinisch geworden ist, was gewöhnlich nach 3—4 Tagen der Fall ist. Nach dem Erwärmen mit Tierkohle krystallisiert diese Substanz in schönen, farblosen Krystallen von großer Strahlenbrechung. Schmp. 188°. Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform. In Ligroin ist sie nur bei längerem Erwärmen löslich, in siedendem Äther so gut wie unlöslich. In wäßrigen Ätzkali-Lösungen ist sie nur bei längerem Stehen löslich. Eisenchlorid gibt nach einigen Stunden eine tief rote Färbung. Die Aubeute ist sehr gut.

0.20385 g Subst.: 0.5586 g CO₂, 0.10075 g H₂O. — 0.2100 g Subst.: 9.1 ccm N (27.5°, 760 mm).

C₁₀H₁₅O₃N. Ber. C 74.7, H 4.96, N 4.6.

Gef. » 74.7, » 5.4, » 4.7.

Wenn das *N*-Methyl-lactam der Dehydro-benzoylessigsäure 2—3 Stunden im zugeschmolzenen Rohre mit Salzsäure auf 180° erwärmt wird, so scheidet sich — nach dem Erkalten der Röhre — ein nicht einheitliches Produkt aus, welches folgendermaßen gereinigt wird: Die rohe Substanz wird in einer minimalen Menge alkoholischen Ammoniaks gelöst und sofort eine große Menge Wasser zugegossen. Es scheidet sich sogleich ein weißer Niederschlag vom Schmp. 176—178° ab. Dieser letztere ist löslich in angesäuertem Wasser. Aus dieser Lösung wird durch Einwirkung von Platinchlorid ein gelbes Chloroplatinat gefällt (Schmelzpunkt unter Zersetzung 218—221°).

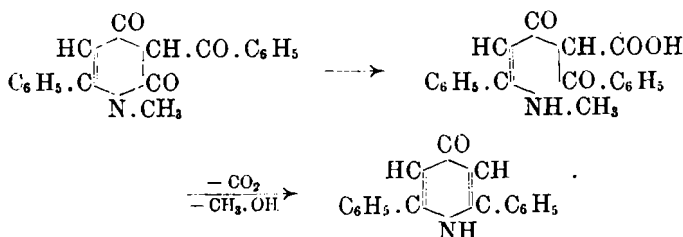
0.1713 g Subst.: 0.0365 g Pt.

(C₁₇H₁₃NO.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 21.55. Gef. Pt 21.3.

Die Analyse und der Schmelzpunkt des Chloroplatinats, desgleichen die Löslichkeit des erhaltenen Pyridon-Derivates in wäßrigen Ätzkali-Lösungen¹⁾ beweisen, daß bei der Reaktion eine Abspaltung

¹⁾ Wenn man auf eine derartige alkalische Lösung konzentriertes wäßriges Ätzkali einwirken läßt, so erhält man ein Kaliumsalz, dessen Schmelzpunkt mit dem des früher beschriebenen übereinstimmt. B. 42, 2021 [1909].

von Methyl stattgefunden hat, was man folgendermaßen formulieren kann.



N-Phenyl-lactam der Dehydro-benzoylessigsäure.

Diese Verbindung kann man ebenso wie das Methylamin-Derivat erhalten, wenn man die Dehydro-benzoylessigsäure mit alkoholischem Anilin übergießt. Auch hier ist die Reaktion beendet, wenn die ganze Masse deutlich krystallinisch geworden ist, was nach 2—3 Tagen der Fall ist. Diese Substanz erhält man schon nach der ersten Krystallisation aus Alkohol vollständig rein; sie schmilzt bei 203° und ist gelb. Sie ist leicht löslich in kaltem Anilin, Chloroform und warmem Benzol.

In Äther und Ligroin ist sie so gut wie unlöslich. In wäßrigen Ätzkali-Lösungen ist sie viel leichter löslich als das entsprechende Methylamin-Derivat. Eisenchlorid gibt nach mehreren Stunden eine rote Färbung. Beim Auflösen in alkoholischem Kali entsteht eine tief rote Färbung. Die Ausbeute ist sehr gut.

0.1631 g Sbst.: 0.4699 g CO₂, 0.0747 g H₂O. — 0.2003 g Sbst.: 7.0 ccm N (23.5°, 756 mm).

C₂₄H₁₇O₃N. Ber. C 78.4, H 4.67, N 3.8.
Gef. » 78.5, » 5.0, » 3.9.

Beim Erhitzen dieser Verbindung mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr (2—3 Stunden auf 180°) scheidet sich nach dem Erkalten ein Produkt aus, welches sehr unscharf schmilzt. Im Ligroin ist ein kleiner Teil davon unlöslich. Dieser Teil, welcher nicht näher untersucht wurde, ist wohl ein Gemisch von verschiedenen Produkten, unter welchen eine stickstoffhaltige Verbindung sein muß, da Platinchlorid ein Chloroplatinat gibt. Aus Ligroin erhält man prachtvolle, lange Nadeln, welche bei 140° schmelzen. Die Analyse, zeigte daß die Verbindung stickstofffrei ist¹⁾.

¹⁾ Nach dem Erhitzen mit Salzsäure kann man in der Lösung die Gegenwart des Anilins durch Chlorkalk beweisen.

0.1750 g Sbst.: 0.5266 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₁₇H₁₃O₂. Ber. C 82.2, H 4.8.

Gef. » 82.1, » 5.0.

Die Lösungsverhältnisse, desgleichen die Analyse und die Schmelzpunktbestimmung zeigen, daß diese Verbindung das α, α -Diphenylpyron ist, welches durch den Übergang des Phenyl-Lactams in die Dehydro-benzoylessigsäure und durch Umwandlung der letzteren erhalten wird.

Über die gegenseitige Verdrängung des Ammoniaks und der Amine im Molekül einiger Pyridon-Derivate.

Das Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure wird mit einem kleinen Überschuß alkoholischen Methylamins übergossen, wobei sich die Säure allmählich auflöst. Nach 3—4 Tagen — je nach der Konzentration der Lösung — scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher bei 188° schmilzt. Es hat sich also das Methylamin-Derivat gebildet.

Wenn aber das Lactam mit einem großen Überschuß alkoholischen Anilins übergossen wird, so wird der Ammoniak-Rest nur teilweise verdrängt. Man erhält ein Gleichgewicht zwischen dem Lactam und Phenyl-Lactam. Bei einstündigem Erwärmen mit überschüssigem Anilin erhält man aber das Phenyl-Lactam, welches folgendermaßen isoliert wird: Nach dem Erwärmen wird die Lösung mit schwacher, wäßriger Salzsäure behandelt; es bildet sich hierbei salzsaures Anilin, welches in Lösung bleibt, während das gesuchte Phenyl-Lactam (Schmp. 203°) ausfällt¹⁾.

Ganz ebenso kann man das Phenyl-Lactam aus dem Methyl-Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure erhalten.

Wenn ein fein zerriebenes Pulver des *N*-Methyl-Lactams der Dehydro-benzoylessigsäure mit alkoholischem Ammoniak übergossen wird, so beobachtet man, daß das Pulver allmählich deutlich krystallinisch wird. Nach 2—3 Tagen gewinnt man ein Produkt, welches bei 267° schmilzt; es hat sich also das Lactam gebildet. Beim längeren Stehen scheiden sich aus der Lösung noch weitere Mengen des Lactams aus. Um diese Verbindung mit dem früher erhaltenen Lactam zu identifizieren, wurde sie mit alkoholischem Ätzkali erwärmt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung erhält man die schon bekannte Monocarbonsäure des Diphenylpyridons mit dem Schmp. 243° (unter Zersetzung).

¹⁾ Letzteres löst sich in alkoholischem Ätzkali mit roter Färbung auf.

Zur Neutralisation von 0.0966 g waren 3.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge erforderlich. Der Berechnung nach sind zur Neutralisation einer einbasischen Säure $C_{18}H_{13}O_3N$ 3.3 ccm erforderlich.

Wenn die Säure einige Zeit auf 245° erhitzt wird, so erhält man das Diphenyl- γ -pyridon (Schmp. 178°), aus welchem ein Chloroplatinat bereitet wurde (Schmp. 218—221° unter Zersetzung).

0.1650 g Subst.: 0.0353 g Pt.

$(C_{17}H_{13}NO, HCl)PtCl_4$. Ber. Pt 21.5. Gef. Pt 21.4.

Dies alles bewies uns, daß bei der Einwirkung von Ammoniak das Methyl-Lactam in das Lactam verwandelt wird.

Besonders anschaulich ist das Verdrängen des Anilin-Restes durch Ammoniak und Methylamin. Das Phenyl-Lactam löst sich ziemlich schnell in alkoholischem Ammoniak auf: nach einigen Stunden scheidet sich ein krystallinisches Produkt vom Schmp. 267° aus. Beim längeren Stehen scheiden sich noch große Mengen des Lactams aus. Im Filtrat kann man die Gegenwart des Anilins durch Chlorkalk konstatieren. Ganz analog verläuft der Versuch mit Methylamin, nur ist es hierbei manchmal nötig, die Lösung etwas verdunsten zu lassen.

Odessa, Universität.

487. Franz Kunckell: Über das *o*-Oxy-acetophenon, *o*-Oxy-5-chlor-acetophenon und einige Chlor-chalkone und Chlor-flavone.

(Mitbearbeitet von Hrn. Albert Fürstenberg.)

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

Im Jahre 1903¹⁾ habe ich in diesen Berichten mit Hrn. Kessler über das 1-Benzoyl-2-methyl-4-amino-cumaron und einige seiner Derivate mitgeteilt, und 2 Jahre früher habe ich ebenfalls in diesen Berichten über das 2-Oxy-5-acetamino-acetophenon²⁾ berichtet. Genanntes Amino-*o*-oxy-acetophenon habe ich später noch näher untersuchen lassen³⁾ und ersetze jetzt die Amino-Gruppe nach Sandmeyer durch Cl, Br, CN usw., um aus diesen *o*-Oxy-acetophenon-Derivaten Chalkone, Flavone und Cumarone herzustellen. Durch die Publikationen von J. Tambor in dem letzten und vorletzten Hefte dieser

¹⁾ B. 36, 1260 [1903]. ²⁾ B. 34, 124 [1901].

³⁾ Inaug.-Dissertat. Dirks, 1906.