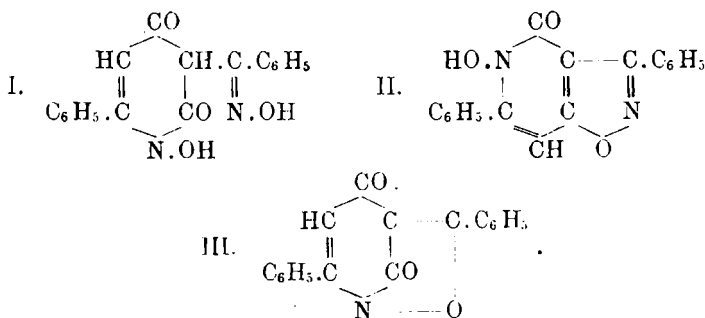


289. Joh. Schöttle: Über die Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Dehydro-benzoylessigsäure.

(Eingegangen am 6. Juni 1912).

In den vorangehenden Mitteilungen¹⁾ wurden die Reaktionen der Dehydro-benzoylessigsäure mit Ammoniak, Methylamin und Anilin beschrieben. Man erhält hierbei die zugehörigen Lactame der Dehydro-benzoylessigsäure, wobei die letzteren leicht in einander verwandelt werden können. Diese wichtige Tatsache, namentlich die leichte gegenseitige Verdrängung cyclisch gebundener Amine, verlangte noch weiteres Studium, und deshalb habe ich mich entschlossen, eingehend die Reaktion der Dehydro-benzoylessigsäure mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu studieren. Hr. Prof. Dr. P. Petrenko-Kritschenko hatte die große Güte, dies Thema mir zur Bearbeitung zu überlassen.

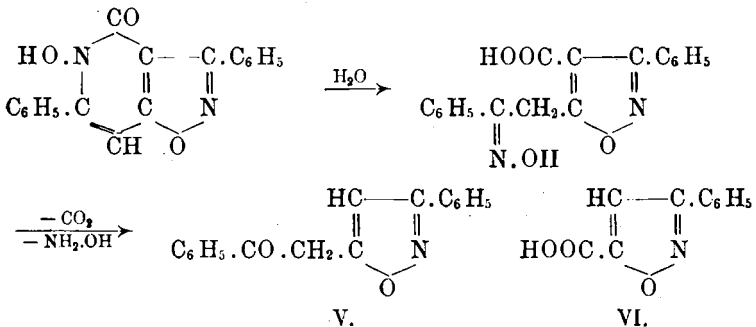
Ich habe festgestellt, daß die Reaktion des *N*-Phenyl-Lactams der Dehydro-benzoylessigsäure und der Dehydro-benzoylessigsäure selbst mit freiem Hydroxylamin anders verläuft als mit salzsaurem. Im ersten Fall wurde eine Verbindung erhalten (Schmp. 151–152°), welcher die Formel I zukommt.



Dehydro-benzoylessigsäure tritt also mit 2 Mol. Hydroxylamin in Reaktion, wobei 2 Mol. Wasser austreten. Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin treten auch 2 Mol. des letzteren in Reaktion, aber es werden dabei 3 Mol. Wasser abgetrennt. Aus der Formel I ist zu sehen, daß das 3. Mol. Wasser sich auf Kosten des Sauerstoffes der α - oder der γ -Carbonylgruppe bilden kann. Tatsächlich ist das letztere der Fall (Formel II), da beim Erhitzen dieser Verbindung

¹⁾ P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle, B. 44, 2826, 3648 [1911].

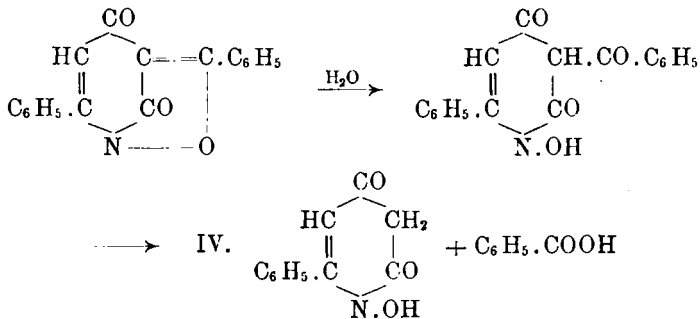
mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr α -Phenacyl- γ -phenylisoxazol (Schmp. 90°) sich nach folgendem Schema bildet:



Die Gegenwart einer Carbonylgruppe in der Seitenkette ist leicht zu beweisen, da die Substanz ein Oxim bildet¹⁾.

Falls dem Produkte der Einwirkung der Salzsäure die Formel V zukommt, so ist zu erwarten, daß bei der Oxydation sich γ -Phenylisoxazol- α -carbonsäure (Formel VI) und Benzoesäure bilden, was auch mit aller Schärfe bewiesen werden konnte.

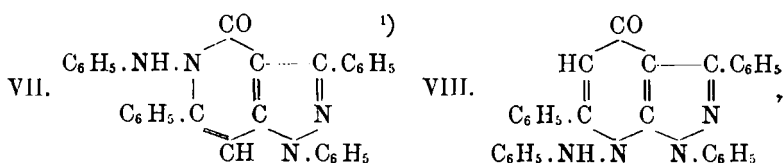
Die Reaktion des Anilin-Derivats der Dehydro-benzoylessigsäure mit salzsaurem Hydroxylamin vollzieht sich noch in einer anderen Richtung, es bildet sich nämlich auch in geringen Mengen eine Substanz, der die Formel III zukommt. Diese spaltet beim Erhitzen mit alkoholischem Ätzkali Benzoesäure ab, wobei ein Körper entsteht, dem man die Formel IV zuschreiben muß. Diese Reaktion, welche nach dem Schema:



verläuft, ist sehr wichtig, da sie eindeutig beweist, daß der Stickstoff des Hydroxylamins sich im Ringe befindet.

¹⁾ Mit Phenylhydrazin ist die Reaktion komplizierter, worüber ich bald Näheres mitteilen zu können hoffe.

Die Reaktion der Dehydro-benzoylessigsäure und ihres Anilinderivats verläuft in gleicher Weise sowohl mit salzsaurem, so auch mit freiem Phenylhydrazin: in beiden Fällen treten 2 Mol. Phenylhydrazin in Reaktion, und es bilden sich 3 Mol. Wasser. Hier war es nicht möglich zu entscheiden, welches Sauerstoffatom bei der Bildung des 3. Mol. in Mitleidenschaft gezogen wird, da die Verbindung sehr stabil ist: sie verträgt längeres Erhitzen im zugeschmolzenem Rohre mit Salzsäure und Ätzkali. Es ist aber zu vermuten, daß die Substanz — dem entsprechenden Produkte der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin — analog gebaut ist (Formel VII),



obwohl die Möglichkeit eines Ringschlusses auf Kosten des Sauerstoffs des α -Carbonyls nicht ausgeschlossen ist (Formel VIII).

Experimenteller Teil.

Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf die Dehydro-benzoylessigsäure oder auf das *N*-Phenyl-Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure.

Die Reaktion des *N*-Phenyl-Lactams der Dehydro-benzoylessigsäure oder der Dehydro-benzoylessigsäure selbst mit überschüssigem Hydroxylamin (auf 1.5 g des *N*-Phenyl-Lactams wurden 2.6 g $(\text{NH}_2.\text{OH})_2$, H_2SO_4 und die äquivalente Menge Ätzkali genommen) vollzieht sich schon bei Zimmertemperatur. Nach 6—7 Tagen wird die klare Lösung zur Trockne verdunstet und danach mit warmem Wasser übergossen. Gewöhnlich löst sich dabei alles auf, und beim Ansäuern fällt ein Niederschlag aus, welcher nach der Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin bei 151—152° schmilzt (nach einigen Minuten tritt geringe Zersetzung ein). Diese Substanz¹⁾ (Formel I) ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und in

¹⁾ Eine Verbindung mit analoger Formel wird auch gebildet bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dehydracetsäure — auch hier schließt sich der Pyrazolring auf Kosten des Sauerstoffs des γ -Carbonyls. cf. E. Benary, B. 43, 1070 [1910].

²⁾ Falls $\text{NH}_2.\text{OH}$ auf das *N*-Phenyl-Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure einwirkt, kann man in der Lösung die Gegenwart von Anilin durch Chlorkalk nachweisen.

heißem Benzol, Toluol und Äther. In Ligroin und Wasser ist sie sehr wenig löslich. Eisenchlorid gibt sogleich eine dunkle violett-rote Färbung. Die Ausbeute ist sehr gut.

0.14825 g Sbst.: 0.3674 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.12875 g Sbst.: 0.3180 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.1382 g Sbst.: 10.2 ccm N (15.5°, 760 mm).

C₁₈H₁₄O₄N₂. Ber. C 67.04, H 4.38, N 8.7.

Gef. » 67.5, 67.3, » 4.6, 4.7, » 8.6.

Wie zu erwarten war, zeigt diese Substanz deutlich saure Eigenschaften — sie löst sich leicht in wäßrigem Ätzkali und Ammoniak auf. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Einwirkung von Silbernitrat ein Silbersalz gefällt.

0.1520 g Sbst.: 0.06110 g Ag.

C₁₈H₁₂O₄N₂Ag₂. Ber. Ag 40.20. Gef. Ag 40.19.

Diese Substanz bleibt unverändert beim Kochen mit Salzsäure auf dem Wasserbade; beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre tritt vermutlich ein tiefer Zerfall des Moleküls ein. Es gelang aber nicht, die Zersetzungsprodukte zu gewinnen.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Dehydrobenzoylessigsäure und auf das zugehörige *N*-Phenyl-Lactam.

Beim Erwärmen in wäßrig-alkoholischer Lösung gleicher Mengen Dehydrobenzoylessigsäure bzw. ihres *N*-Phenyl-Lactams mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade 3—4 Stunden lang vollzieht sich, wie gesagt, die Reaktion in zwei Richtungen. Beim Erkalten scheidet sich in geringer Menge ein schön krystallinischer Niederschlag mit dem Schmp. 218° aus (Formel III). (Aus 2 g des *N*-Phenyl-Lactams bildet sich 0.1 g dieser Substanz.) Im Filtrat befindet sich das Hauptprodukt der Reaktion, welches man folgendermaßen gewinnt: Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser übergossen, wobei sich das überschüssige NH₂.OH, HCl auflöst. Die hinterbleibende Substanz wird mit Tierkohle gekocht; nach der Krystallisation ans Alkohol schmilzt sie bei 193° unter Zersetzung (Formel II)¹⁾. Sie ist leicht löslich in warmem Benzol, Äther und Alkohol. In Ligroin ist sie fast unlöslich. Eisenchlorid gibt sofort eine dunkelblaue Färbung. Die Ausbeute ist gut.

0.2140 g Sbst.: 0.5591 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 0.4013 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.2380 g Sbst.: 18.5 ccm N (18.4°, 752 mm). — 0.1816 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 766 mm).

¹⁾ Auch hier ist es möglich, die Gegenwart des Anilins in der Lösung zu beweisen, falls die Reaktion sich mit dem *N*-Phenyl-Lactam vollzogen hat.

$C_{18}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 71.0, H 3.98, N 9.2.
 Gef. » 71.2, 71.16, » 4.3, 4.2, » 8.87, 9.1.

Diese Substanz zeigt saure Eigenschaften, löst sich leicht in Ammoniak und warmem wäßrigem Ätzkali. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz aus, Schmp. 232—233° unter Zersetzung. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Einwirkung von Silbernitrat das Silbersalz gefällt.

0.1543 g Sbst.: 0.0406 Ag.

$C_{18}H_{11}O_3N_2$ Ag. Ber. Ag 26.2. Gef. Ag 26.3.

Außerdem wurde aus dieser Substanz noch ein Acetyl-Derivat bereitet, welches man auf folgende Art in guter Ausbeute erhält. Man erhitzt die Substanz eine Stunde lang bei 150° mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; danach wird durch kaltes Wasser eine gelbe Substanz gefällt, welche nach der Krystallisation aus Alkohol bei 178° schmilzt. Eisenchlorid gibt keine Färbung.

0.1653 g Sbst.: 0.4196 g CO_2 , 0.0638 g H_2O . — 0.1404 g Sbst.: 10.2 ccm N (16.5°, 756 mm).

$C_{20}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 69.3, H 4.08, N 8.09.
 Gef. » 69.2, » 4.20, » 8.40.

Das zweite Produkt erhält man aus Benzol in weißen Nadeln vom Schmp. 218°. In wäßrigem Ätzkali löst es sich nicht, Eisenchlorid gibt keine Färbung.

0.1170 g Sbst.: 0.3202 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.1460 g Sbst.: 6.5 ccm N (17.5°, 768 mm).

$C_{18}H_{11}O_3N$. Ber. C 74.7, H 3.9, N 4.8.
 Gef. » 74.6, » 4.3, » 5.2.

Beim Erhitzen dieser Substanz mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre findet ein tiefer Zerfall des Moleküls statt. Beim 3-stündigen Erhitzen mit alkoholischem Ätzkali am Rückflußkühler spaltet sich Benzoesäure ab, wobei sich eine Substanz bildet (Formel IV), welche bei 182—183° schmilzt. Diese wird auf folgende Art gewonnen. Nach dem Erhitzen wird die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft und danach mit Wasser übergossen. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung¹⁾ scheidet sich eine Substanz aus, welche aus Ligroin in schönen Nadeln krystallisiert. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, desgleichen leicht in heißem Benzol und Äther. Eisenchlorid gibt eine unbedeutende Färbung.

¹⁾ Beim Verdunsten der Lösung bis auf ein kleines Volumen scheidet sich aus der kalten Lösung Benzoesäure aus, welche nach der Krystallisation analysiert wurde. Nach der Sublimation schmilzt sie bei 122°.

0.1881 g Sbst.: 0.4492 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1045 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₁H₉O₃N. Ber. C 64.99, H 4.47, N 6.96.
Gef. » 65.1, » 4.6, » 7.4.

Diese Substanz hat saure Eigenschaften: sie löst sich leicht in wäßrigem Ätzkali und Ammoniak auf. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Silbernitrat das entsprechende Silbersalz gefällt.

0.1534 g Sbst.: 0.0533 g Ag.

C₁₁H₉O₃NAg. Ber. Ag 34.80. Gef. Ag 34.68.

Außerdem bildet vermutlich diese Substanz mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, welches aber sehr unbeständig ist. Schon bei kurzem Erwärmen mit Wasser spaltet sie die Acetylgruppe ab, wobei sich die ursprüngliche Substanz bildet.

α-Phenacyl-γ-phenyl-isoxazol (Formel V).

Beim Erhitzen der Substanz vom Schmp. 193° mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde lang bei 170° und 2 Stunden bei 120°, wird Kohlensäure und Hydroxylamin abgespalten, wobei sich das genannte Isoxazolderivat als dunkle Masse auf den Wänden der Röhre niedersetzt (Formel V). Aus Ligroin umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 90°. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol. In wäßrigem Ätzkali ist sie sehr wenig löslich, und Kohlensäure scheidet sie wieder aus. Eisenchlorid gibt keine Färbung. Die Ausbeute ist gut.

0.1961 g Sbst.: 0.5585 g CO₂, 0.0928 g H₂O. — 0.1320 g Sbst.: 0.3749 g CO₂, 0.0623 g H₂O. — 0.1923 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 751 mm). — 0.1557 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 757 mm).

C₁₇H₁₃O₃N. Ber. C 77.5, H 4.99, N 5.3.
Gef. » 77.6, 77.4, » 5.2, 5.2, » 5.6, 5.6.

Diese Substanz bildet mit Hydroxylamin bei 3-stündigem Erhitzen ein Oxim, welches in guter Ausbeute auf folgende Art gewonnen wird. Nach dem Erhitzen wird die wäßrig-alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Wasser übergossen. Die hierbei bleibende Substanz wird aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 148°. Sie ist leicht löslich in heißem Chloroform, Äther und Alkohol, Eisenchlorid gibt keine Färbung.

0.1520 g Sbst.: 0.4094 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.1193 g Sbst.: 10.5 ccm N (18.5°, 757 mm).

C₁₇H₁₄O₃N₂. Ber. C 73.3, H 5.08, N 10.09.
Gef. » 73.4, » 5.02, » 10.10.

γ-Phenyl-isoxazol-α-carbonsäure (Formel VI).

Diese Säure erhält man aus der soeben beschriebenen Substanz auf folgende Art. Das Isoxazolderivat (Schmp. 90°) wird in viel

Aceton gelöst und mit 3—4 Tropfen Ätzkali versetzt; zu dieser Lösung werden kleine Mengen Kaliumpermanganat hinzugefügt¹⁾. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft, mit ziemlich viel Wasser übergossen und vom Braunstein abfiltriert. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt die gewünschte Säure aus, welche nach der Krystallisation aus Wasser bei 177—178° schmilzt. Die Säure ist schneeweiß, leicht löslich in Alkohol, Benzol und in warmem Ligroin.

0.11155 g Sbst.: 0.2590 g CO₂, 0.0380 g H₂O. — 0.1737 g Sbst.: 11.4 ccm N (16°, 756 ccm).

C₁₀H₇O₃N. Ber. C 63.4, H 3.7, N 7.4.

Gef. » 63.3, » 3.7, » 7.6.

Die Säure wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert. Zur Neutralisation von 0.1832 g waren 9.4 ccm erforderlich, Der Berechnung nach sind zur Neutralisation einer einbasischen Säure 9.6 ccm erforderlich.

Wenn man das angesäuerte Filtrat bis auf ein kleines Volumen verdunstet, so scheidet sich beim Erkalten Benzoesäure aus. Diese wurde umkrystallisiert und analysiert. Schmp. 122—123°.

0.1384 g Sbst.: 0.3494 g CO₂, 0.0634 g H₂O.

C₇H₆O₂. Ber. C 68.79, H 4.96.

Gef. » 68.85, » 5.08.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dehydro-benzoylessigsäure (Formel VII oder VIII).

Dehydro-benzoylessigsäure und ihr Anilinderivat reagieren sehr leicht sowohl mit freiem als auch mit salzsaurem Phenylhydrazin. Dehydro-benzoylessigsäure wird 3 Stunden lang auf dem Wasserbade mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erwärmt²⁾. Danach wird die Lösung eingedunstet, der Rückstand mit schwacher Salzsäure übergossen und mit viel warmem Wasser gewaschen. Das salzsaure Phenylhydrazin löst sich dabei auf. Die hinterbliebene Substanz schmilzt nach der Krystallisation aus Alkohol bei 268°. Sie ist schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Ligroin und Äther. In wäßrigem Ätzkali löst sie sich allmählich auf, Kohlensäure scheidet sie wieder aus. Beim Auflösen in alkoholischem Kali entsteht eine rote Färbung. Eisenchlorid gibt keine Färbung. Die Ausbeute ist sehr gut.

¹⁾ Auf 1 g des Isoxazol-Derivates wurden 2 g des Kaliumpermanganats genommen.

²⁾ Die Reaktion vollzieht sich schon bei Zimmertemperatur, nur ist die Ausbeute geringer.

0.1721 g Sbst.: 0.4972 g CO₂, 0.0797 g H₂O. — 0.1686 g Sbst.: 18.2 ccm N (20.5°, 762 mm).

C₃₀H₂₂N₄O. Ber. C 79.2, H 4.9, N 12.3.

Gef. » 78.8, » 5.1, » 12.3.

Diese Substanz verträgt längeres Erhitzen mit HCl und KOH im zugeschmolzenen Rohre bei 200°. Bei höherer Temperatur beginnt geringe Verkohlung.

(Mit dem Studium der komplizierter verlaufenden Reaktion mit Phenylhydrazin bin ich zurzeit beschäftigt.)

Zum Schluß möchte ich Hrn. Prof. Dr. P. Petrenko-Kritschenko für die wertvollen Anweisungen und für die Aufmerksamkeit, die er meiner Arbeit schenkte, meinen besten Dank sagen.

Odessa, Universität, 2. Juni 1912.

290. F. W. Semmler, F. Risse und F. Schröter:
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über die
Zusammensetzung des Vetiveröls.)

(Eingegangen am 9. Juli 1912.)

Das Vetiveröl wird durch Wasserdampfdestillation der Kuskus- oder Ivarankusawurzeln (*Andropogon muricatus* Retz.) mit einer Ausbeute von 0.4—0.9% gewonnen. Die Pflanze, eine Grasart, wächst in Indien, auf Réunion und den Antillen. Gladstone¹⁾ destillierte das Öl über Natrium und erhielt einen Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften: Sdp. = 255°, d = 0.9332, n_D = 1.5061.

Genvresse und Langlois²⁾ isolierten einen Kohlenwasserstoff C₁₅H₂₄, den sie Vetiven nannten, ferner einen Alkohol C₁₅H₂₆O und einen Ester aus dem Alkohol C₁₅H₂₆O und der Säure C₁₅H₂₄O₂.

Physikalische Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes nach Genvresse und Langlois: Sdp₇₄₀. = 262—263°; Sdp₁₅. = 135°, d₂₀ = 0.932, [α]_D = +18.19°.

Die Destillationswässer enthalten nach Schimmel & Co.³⁾ Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl, welches durch sein bei 133—134° schmelzendes Phenylhydrazon nachgewiesen wurde. Das Vetiveröl wurde im Vakuum destilliert und hierbei folgende Fraktionen erhalten⁴⁾:

¹⁾ Journ. pharm. 31, 687, 705. ²⁾ C. r. 135, 1059 [1902]; Ch. Z. 26, 501.

³⁾ Schimmel & Co., 1900, April, 46.

⁴⁾ Schimmel & Co., 1897, Oktober, 62.