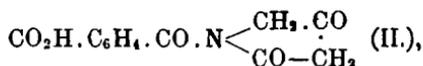
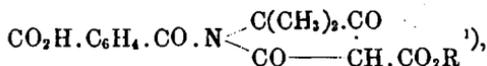


Dieselbe Bruttoformel würde ein Tetramsäure-Derivat,

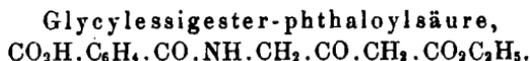


aufweisen und letzteres könnte vorgelegen haben, da ja Phthalimidoisobutyryl-malonester mit Schwefelsäure ein Tetramsäurederivat,



liefert. Allein die Formel I trifft zu, da die Substanz beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt quantitativ in Kohlensäure und Phthalimidoaceton zerfällt und bei der Behandlung mit Salzsäuregas und Alkohol in Phthalylglycyl-essigester zurückgeht.

b) *Mit Natronlauge.* 2 g Phthalylglycyl-essigester werden mit 7.3 ccm *n*-Natron über Nacht geschüttelt, die neutrale Lösung vom Ungelösten abfiltriert, mit 7.3 ccm *n*-Salzsäure versetzt und 6-mal ausgeäthert; die Auszüge hinterlassen beim freiwilligen Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der aus wenig Chloroform in zarten Nadeln anschießt; sie schmelzen bei 108.5–109°, lösen sich in Ammoniak und sind nach der Analyse



0.1240 g Subst.: 0.2601 g CO_2 , 0.0564 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 57.33, H 5.12.

Gef. » 57.22, » 5.09.

Hrn. Dr. André Bister bin ich für geschickte Beihilfe zu bestem Dank verpflichtet.

414. S. Gabriel: Einwirkung von Acyl-aminosäurechloriden auf Natrium-malonester. III.²⁾

(Eingegangen am 26. Oktober 1914.)

1. Phthalimido-methyl-pentanon, $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_2\text{:N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, und Natriummethylat.

Zur Gewinnung der in der Überschrift genannten Verbindung braucht man nicht, wie früher³⁾ vorgeschrieben, das freie Amino-methyl-pentanon, man kann vielmehr das Chlorhydrat direkt ver-

¹⁾ Siehe eine im nächsten Heft erscheinende Abhandlung.

²⁾ s. B. 46, 1319, 1792 [1913].

³⁾ l. c. 1344; dort ist 60 mm von oben zu lesen: $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (statt $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$).

wenden, welches bei der Spaltung des Phthalimido-isobutyryl-methylmalonesters (Schmp. 121°) mit Salzsäure in einer Ausbeute von 70 % der Theorie resultiert. Man erhitzt zu dem Ende ein äquimolekulares Gemisch von Chlorhydrat und Phthalsäureanhydrid 3 Stunden lang im Äthylbenzoat-Dampfbade (ca. 210°), wobei Wasser und Salzsäure entweichen, und krystallisiert die Schmelze aus Petroläther um. Schmp. 70°; Ausbeute ca. 50 % der Theorie.

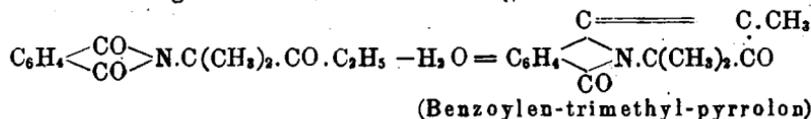
1.5 g Phthalimido-methyl-pentanon in 5 ccm Holzgeist wurden in 8 ccm einer Lösung von 2 % Natrium in Holzgeist 3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt; beim Erkalten schieden sich aus der Lösung gelbliche Krystallnadeln ab, die aus Holzgeist, der sie mäßig löst, würfelförmliche oder oblonge Krystalle liefert. Schmp. 204—205° unter intensiver Gelbfärbung.

0.1233 g Sbst.: 0.3333 g CO₂, 0.0659 g H₂O.

C₁₄H₁₃NO₂. Ber. C 74.01, H 5.73, Cl 6.17.

Gef. » 73.72; » 5.94, » 6.12.

Die Formel C₁₄H₁₃NO₂ unterscheidet sich von derjenigen des Ausgangsmaterials C₁₄H₁₅NO₃ durch einen Mindergehalt von H₂O, die Verbindung ist also nach der Gleichung:



entstanden, ähnlich wie das Benzoylen-dimethyl-pyrrolon aus der entsprechenden Butanon-Verbindung hervorgeht¹⁾.



Zur Darstellung dieser Substanz ist man früher²⁾ von der Methylamino-isobuttersäure, CH₃.NH.C(CH₃)₂.CO₂H, ausgegangen, die sich nur ziemlich umständlich durch Verseifung ihres Nitrils, CH₃.NH.C(CH₃)₂.CN, bereiten ließ und dann benzolyliert wurde usw.

Es erwies sich bequemer, das Nitril zu isolieren, dies zunächst zu benzoylieren und alsdann erst zu verseifen.

Zur Gewinnung des α-Methylamino-isobutyronitrils, CH₃.NH.C(CH₃)₂.CN, vermischt man 10 g Cyankalium in 20 ccm Wasser und 15 ccm Aceton, setzt unter Kühlung 10 g salzsaures Methylamin in 20 ccm Wasser unter Kühlung hinzu und erhitzt das Ganze in einer verschlossenen Flasche 4—5 Stunden auf 50°. Dabei hat sich an der Oberfläche eine Ölschicht gehoben, die man durch Zusatz von

¹⁾ Ebenda 46, 1341 [1913].

²⁾ Ebenda 1358.

Kalilauge vermehrt, abhebt und mit festem Kali trocknet. Sie siedet bei 63—65° unter 28 mm, bei 140° unter gewöhnlichem Druck und ist mit Wasser mischbar, dem sie alkalische Reaktion erteilt. Die Titration ergab:

0.9608 g Base: 9.3 ccm *n*-Salzsäure: Ber. 9.8 ccm.

Es liegt somit $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CN}$ vor. Ausbeute 7.5 g. Die Base liefert ein Platinsalz in langen, leicht löslichen Nadeln.

Zur Benzoylierung wurden 5 g Base mit 4.5 g Kaliumcarbonat, 4.2 g Benzoylchlorid und 20 ccm Wasser geschüttelt und das anfangs ölige, bald krystallinische Produkt (4.2 g) aus 8 ccm Alkohol umkrystallisiert, wobei 6-seitige Prismen vom Schmp. 120° resultierten.

Sie sind

(*N-gem.*)-Trimethyl-hippuronitril, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CN}$.

0.1534 g Subst.: 18.5 ccm N (20°, 759 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. N 13.87. Gef. N 13.85.

Zur Verseifung löst man das Nitril (1 g) in 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure, ohne die Temperatur über 50° steigen zu lassen, und gießt die Lösung nach 5 Minuten auf Eis, wobei sie zu einem Brei von (*N-gem.*)-Trimethyl-hippursäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ erstarrt, die umkrystallisiert bei 183° schmilzt.

Die Überführung dieser Säure in ihr Chlorid und die Umsetzung zu Trimethyl-hippuryl-malonester und schließlich in Phenyl-trimethyl-pyrrolon geschah in der früher¹⁾ beschriebenen Weise.

Zur

Reduktion des Phenyl-trimethyl-pyrrolons

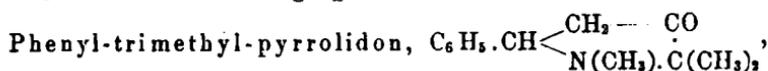
wurde seine Lösung (2 g in je 40 ccm Wasser und Alkohol) mit 100 g 2 prozentigem Natriumamalgam über Nacht stehen gelassen; dabei hatten sich Krystalle abgeschieden, deren Menge durch Wasserzusatz noch zunahm (1 g). Aus 5 ccm Petroläther umkrystallisiert, gaben sie quadratische Säulen vom Schmp. 70—71°, die diphenyl-artig riechen, bei 274—275° (Faden g. i. D.) unter 762 mm Druck sieden und mit Wasserdampf leicht flüchtig sind. Sie sind der Analyse zufolge:

0.1558 g Subst.: 0.1186 g CO_2 , 0.4382 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$. Ber. C 76.85, H 8.37.

Gef. » 76.72, » 8.46,

um H_2 reicher als das Ausgangsmaterial und daher als



zu bezeichnen.

¹⁾ S. 1356—1359 [1913].

Das zugehörige Chloroplatinat, $(C_{13}H_{17}NO)_2, H_2PtCl_6$, fällt in schwer löslichen, spitzigen Nadeln aus, wird gegen 220° völlig dunkel und schmilzt bei etwa 235° .

0.2347 g Sbst.: 0.0573 g Pt.

$(C_{13}H_{17}NO)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.90. Gef. Pt 24.43.

Das Pikrat fällt aus alkoholischer Lösung in kleinen Rhomboedern vom Schmp. 201° .

Das Goldsalz scheidet sich in Krystalschuppen ab, die bei $164-166^\circ$ unter Bräunung und Schäumen schmelzen.

Das Phenylhydrazon, $C_6H_5.CH \begin{matrix} \text{CH}_2 - C:N_2H.C_6H_5 \\ \text{N}(CH_3).C(CH_3)_2 \end{matrix}$, entsteht, wenn man die Komponenten auf 120° bis zum Aufhören der Wasserabgabe etwa 10 Minuten lang, und dann noch kurze Zeit auf 180° erhitzt und die Schmelze aus Alkohol umkrystallisiert; es bildet flache, gestreifte, zu Drusen vereinte Nadeln vom Schmp. 151° .

0.1525 g Sbst.: 0.4324 g CO_2 , 0.1105 g H_2O .

$C_{19}H_{23}N_3$. Ber. C 77.82, H 7.85.

Gef. » 77.34, » 8.05.

Hr. Dr. André Bister hat mich bei der vorliegenden Untersuchung mit großem Fleiß und Geschick unterstützt.

415. Wilhelm Steinkopf und Rista Bessaritsch: Über die Einwirkung von Salzsäure und Formaldehyd auf Isonitroso- α -hydrindon und dessen 3-Methyl-Derivat¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1914.)

Gelegentlich des Studiums von ringförmigen 1.2-Diketonen versuchten wir auch nach der Vorschrift von J. v. Braun und G. Kirschbaum²⁾ das 3-Methyl-1.2-indandion aus Isonitroso-methyl-hydrindon durch Einwirkung von Salzsäure und Formaldehyd darzustellen. Da sich eine genaue Angabe der für die Reaktion erforderlichen Menge Salzsäure weder bei v. Braun und Kirschbaum, noch bei Perkin,

¹⁾ Wir veröffentlichen die folgenden Untersuchungen, obwohl sie noch nicht beendet sind, da wir in der nächsten Zeit nicht zu ihrer Fortführung kommen werden.

²⁾ B. 46, 3041 [1913].