

5. Die verschiedenen Versuche, die angestellt wurden, um vom Benzoat des *o*-[α -Brom-propio]-*p*-kresols, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{Bz}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, zu der Benzoylverbindung des Diketons und von dieser weiter zu diesem selbst zu gelangen, brauchen nicht beschrieben zu werden, da sie nicht zum Ziel führten und die Zwischenprodukte nicht in reinem Zustande erhalten wurden.

Das erwähnte Benzoat gewinnt man in guter Ausbeute, wenn man das Brompropio-*p*-kresol 2—3 Stunden mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid auf 165—175° erhitzt und das feste Reaktionsprodukt einige Male aus Methylalkohol umkristallisiert.

Derbe, glasglänzende Nadeln und Prismen. Schmp. 107—108°.

0.1293 g Sbst.: 0.0699 g Ag Br.

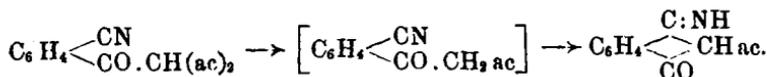
$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. Br 23.0. Gef. Br 23.0.

Erwähnt sei, daß die Verbindung auch bei langem Stehen nicht mit Semicarbazid reagierte.

Greifswald und Marburg, Chemische Institute.

460. Johannes Scheiber und Friedrich Haun:
Über eine Umwandlung *o*-cyan-benzoylierter Diacyl-methane.
 [Mitteilung aus dem Labor. für angew. Chem. u. Pharm. der Univ. Leipzig.]
 (Eingegangen am 1. Dezember 1914.)

Setzt man *o*-Cyan-benzoylchlorid¹⁾ mit den Natriumsalzen von Diacylmethanen um, so erhält man in normaler Reaktion *o*-cyan-benzoylierte Produkte. Diese sind aber zum Teil nicht beständig, sondern erfahren, unter gleichzeitiger Abspaltung eines Acyls, Umwandlung in β -acylierte Imido-keto-hydrindene:

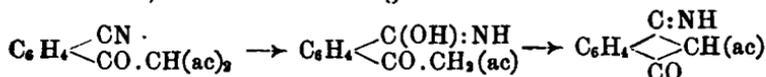


Dieser Prozeß ist bei allen *o*-cyan-benzoylierten Diacylmethanen beobachtet worden, welche Acetyl enthielten. Dieses selbst erfuhren regelmäßig Abspaltung, was mit den Beobachtungen bei anderen Triacylmethanen übereinstimmt. *o*-Cyanbenzoyl-acetylaceton konnte überhaupt nicht erhalten werden, *o*-Cyanbenzoyl-acetessigester nur unter besonderen Bedingungen; selbst *o*-Cyanbenzoyl-benzoylaceton ist nicht ganz beständig. Nicht umgelagert wurde hingegen *o*-Cyanben-

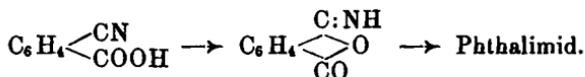
¹⁾ Wir sind Hrn. Prof. R. Scholl, welcher das *o*-Cyan-benzoylchlorid vor einiger Zeit dargestellt hat (M. 33, 193 [1912]), für seine liebenswürdige Zustimmung zu Versuchen mit dem Chlorid sehr verbunden.

zoyl-cyanessigester. Für das Malonesterderivat können endgültige Angaben nicht gemacht werden, da dieser Stoff sich nicht nur schwierig zu bilden scheint, sondern auch leicht in die Komponenten zerfällt.

Da sich die angedeutete Reaktion bei Abwesenheit von Wasser vollziehen kann, so ist ein Verlauf gemäß:



unwahrscheinlich. Vielmehr dürfte es sich hier um eine Erscheinung handeln, welche als Analogon zum Übergang der *o*-Cyan-benzoesäure in Isophthalimid aufzufassen ist:



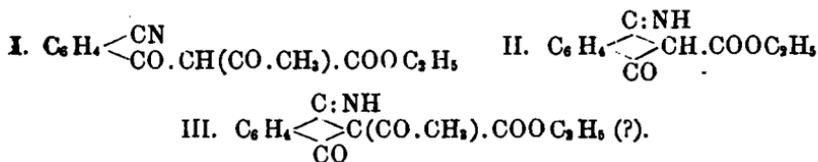
Die neue Reaktion wird durch Lösungsmittel (Alkohol, Äther, Eisessig), sowie durch Alkoholat oder andre Natriumderivate herbeigeführt und durch Erwärmen begünstigt. Sie ist ein Beweis dafür, daß die früher¹⁾ ausgesprochene Ansicht über die Valenzbeziehungen zwischen der Nitril- und der Carboxylgruppe der *o*-Cyan-benzoesäure unter Umständen auch für deren Derivate zutreffend sein wird.

Die Konstitution der als β -acylierte Imino-keto-hydrindene angesprochenen Umwandlungsprodukte hat sich in allen Fällen durch Überführung in die entsprechenden Diketo-hydrindene sicherstellen lassen.

Experimentelles.

A. Umsetzung von *o*-Cyan-benzoylchlorid mit Natrium-acetessigester.

o-Cyan-benzoylchlorid und Natrium-acetessigester setzten sich unschwierig miteinander um. Hierbei entstanden in der Kälte die Verbindungen I und II, in der Wärme II und III:



a) *o*-Cyanbenzoyl-acetessigester (Formel I).

Eine bei Zimmertemperatur angesetzte Mischung von 8.5 g *o*-Cyanbenzoylchlorid und 19 g Natrium-acetessigester in Benzol blieb unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen. Alsdann wurde die rot

¹⁾ Joh. Scheiber, B. 45, 2398 [1912].

gefärbte Benzollösung vom geleeartigen, himbeerroten Bodensatz abgegossen. Beim Eindunsten lieferte sie neben Acetessigester etwas Substanz II. Der Rückstand wurde mit Wasser übergossen, noch vorhandenes Benzol vertrieben und das Ungelöste (Substanz II) abfiltriert. Die klare Lösung schied beim Ansäuern mit Mineralsäure ein beim Kühlen bald erstarrendes Öl ab. Dieses wurde in schwach erwärmtem Methylalkohol aufgenommen und durch vorsichtigen Wasserzusatz bei 0° zur Krystallisation gebracht. Wiederholung des Verfahrens lieferte rein weiße Nadeln vom Schmp. 65°. Bei 190° trat Zersetzung ein. Die Substanz löste sich in Alkali und zeigte in Alkohol starke Eisenchloridreaktion. Löslich in den meisten Solventen, ausgenommen Petroläther.

0.1433 g Sbst.: 0.3393 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1656 g Sbst.: 8.4 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1510 g Sbst.: 7.8 ccm N (15°, 749 mm). — 0.1727 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 750 mm).

C₁₄H₁₃O₄N. Ber. C 64.87, H 5.02, N 5.41.

Gef. » 64.57, » 5.01, » 5.77, 5.93, 5.83.

Im Exsiccator hielt sich die Substanz unverändert. An der Luft oder im Präparatenglas befindliche Proben wiesen hingegen oft bereits nach kurzer Zeit gelbe Nester auf. Ein etwa 6 Monate altes, im Präparatenglas mit Korkstopfen befindliches Produkt war vollständig in eine gelbe Substanz übergegangen. Nebenher fand sich reichlich Essigsäure. Die Masse wurde mit Wasser gewaschen, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich die gelben Krystallschüppchen der Verbindung II ab. Ein andres Produkt, insbesondere III, war nicht nachweisbar. Beim Erwärmen frischer Präparate von *o*-Cyanbenzoyl-acetessigester mit Alkohol erfolgte stets teilweise Umwandlung. Selbst lediglich alkoholfuchte Proben zeigten diese Erscheinung. Umkrystallisieren war daher verlustbringend und nur dann von Erfolg, wenn die oben gegebene Vorschrift beobachtet wurde.

Ein Versuch, ein Phenylhydrazon oder Pyrazolon zu erhalten, scheiterte. Wahrscheinlich erfolgte auch hierbei Umwandlung in die Substanz II, welche ihrerseits zwar mit Phenylhydrazin reagierte, aber kein einheitliches Produkt zu gewinnen erlaubte.

b) α -Imino- γ -keto-hydrinden- β -carbonsäureester
(Formel II).

Zwecks Gewinnung der Substanz II empfahl sich Umsetzung von 5 g *o*-Cyanbenzoylchlorid mit 10 g Natrium-acetessigester in Benzol. Die Mischung blieb erst mehrere Stunden stehen und wurde dann noch 5—6 Stunden gekocht. Das Aufarbeiten geschah durch Wasser-

zusatz und Abfiltrieren des in Wasser und Benzol unlöslichen Anteils, der das gesuchte Produkt darstellte. Eine weitere kleine Menge war neben Acetessigester im Benzol enthalten. Die wäßrige Schicht enthielt *o*-Cyan-benzoessäure und Acetessigester. Die Verbindung I fehlte.

Zur Reinigung des Rohproduktes genügte zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol. Die neue Substanz erschien in glänzenden, citronengelben Blättchen, die den Schmp. 242° aufwiesen. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Teilweise löslich in Natronlauge, etwas löslich auch in Salzsäure. Beständig gegen kalte, konzentrierte Schwefelsäure. Gab eine schwache Rotfärbung mit Eisenchlorid.

0.1396 g Sbst.: 0.3376 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.1516 g Sbst.: 0.3712 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1384 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 740 mm). — 0.1884 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 745 mm).

C₁₂H₁₁O₃N. Ber. C 66.36, H 5.07, N 6.45.
Gef. » 65.96, 66.78, » 4.96, 5.39, » 6.66, 6.74.

Molekulargew.-Best.: Phenol = 16.2 g, K = 75, kryoskopisch.

0.1802 g Sbst.: Δ = 0.406°. — 0.2684 g Sbst.: Δ = 0.622°. — 0.3412 g Sbst.: Δ = 0.798°.

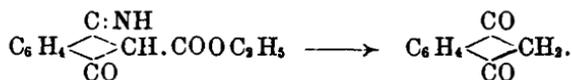
C₁₂H₁₁O₃N. Mol.-Gew. Ber. 217. Gef. 206, 209, 198.

In Eisessig oder Alkohol erfolgte Umsetzung mit Phenylhydrazin. Da ein freiwilliges Krystallisieren des Reaktionsproduktes nicht stattfand, wurde mit Wasser gefällt. Gelbbraune, amorphe und lichtempfindliche Abscheidung. Die Reinigung wurde durch Umfällen versucht, ohne zu einem krystallisierenden Stoff zu führen. Schmelzpunkt unsicher. Konzentrierte Schwefelsäure löste mit prachtvoll blaugrüner Farbe. Die alkoholische Lösung wurde durch einen Tropfen Eisenchlorid leuchtend carminfarben. Es handelte sich anscheinend um ein Gemisch, denn Produkte verschiedener Darstellung zeigten verschiedenen Stickstoffgehalt (gef. 12.6 und 15.05 % N). Vielleicht lag ein Gemisch der beiden Diketohydrinden-phenylhydrazone vor, welche wenigstens mit konzentrierter Schwefelsäure eine analoge Färbung zeigen¹⁾ und deren Entstehung mit Rücksicht auf das Folgende nicht unwahrscheinlich ist.

Behandelte man nämlich das gelbe Produkt vom Schmp. 242° bei Wasserbadwärme mit Natronlauge, so erfolgte völlige Lösung unter Entwicklung von Ammoniak. Nach deren Aufhören konnte durch Salzsäure eine in Nadeln vom Schmp. 130° erscheinende Substanz abgetrennt werden, welche Diketohydrinden war. Erwärmte man

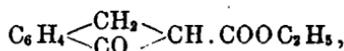
¹⁾ W. Wislicenus, A. 246, 353 [1888]; 252, 73 [1889].

die Verbindung II mit Salzsäure, so resultierte das bei 206° schmelzende Anhydro-bis-diketohydrinden, gelbliche Nadeln, welche die von C. Liebermann angegebene Farbreaktion mit *p*-Toluidin¹⁾ zeigten und sich in Natronlauge mit violetter Farbe lösten. In beiden Fällen war also die im Produkt II anzunehmende Iminogruppe durch Sauerstoff ersetzt worden:



Eine ähnliche Reaktion trat bei der Reduktion des gelben Stoffes mit Zinkstaub in Eisessig ein. Hierbei entstand der farblose

α -Keto-hydrinden- β -carbonsäureester,



welcher als farbloses, allmählich erstarrendes Öl aus der filtrierten Eisessiglösung durch Wasserzusatz abgeschieden und durch Umlösen aus Alkohol gereinigt werden konnte. Weiße Krystalle, Schmp. 144—145°. Löslich in warmer Natronlauge; gab mit Eisenchlorid Violett färbung.

0.1138 g Sbst.: 0.2926 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.0978 g Sbst.: 0.2518 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

C₁₉H₁₉O₃. Ber. C 70.58, H 5.88.
Gef. > 70.12, 70.22, > 5.70, 5.82.

c) [Imino-phthalyl]-acetessigester (Formel III).

Bei einem Reaktionsansatz nach b) hatte sich nach mehrstündigem Kochen ein klebriger Bodensatz gebildet. Dieser wurde für sich mit Wasser behandelt, wobei Substanz II ungelöst blieb. Das Filtrat gab beim Ansäuern ein Öl, das im Gegensatz zur sonstigen Beobachtung allmählich fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gelang es, eine in langen, goldgelben Nadeln erscheinende Substanz vom Schmp. 129° zu erhalten. Mit alkoholischem Eisenchlorid erfolgte deutliche Rotfärbung. In Natronlauge löste sich die Substanz sofort mit goldgelber Farbe. Beim Erwärmen dieser Lösung wurde Ammoniak entwickelt. Es dürfte ebenfalls ein Diketohydrinden-Derivat vorliegen, für welches in Anbetracht der mit *o*-Cyanbenzoyl-acetessigester gleichen prozentischen Zusammensetzung wohl nur die angenommene Formel III in Frage kommen kann.

¹⁾ B. 30, 3137 [1897].

0.1236 g Sbst.: 0.2972 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.1424 g Sbst.: 7.0 ccm N. (22°, 752 mm). — 0.1534 g Sbst.: 8.0 ccm N (23°, 752 mm).

C₁₄H₁₃O₄N. Ber. C 64.87, H 5.02, N 5.41.

Gef. » 65.57, » 5.14, » 5.48, 5.78.

Trotz vieler Bemühungen konnte die Verbindung nicht wieder erhalten werden. Obwohl es nicht gelang, *o*-Cyanbenzoyl-acetessigester in das betreffende Produkt umzulagern, muß doch angenommen werden, daß dieser Prozeß unter allerdings unbekanntem Bedingungen möglich ist.

B. Umsetzung von *o*-Cyanbenzoylchlorid mit Natrium-malonester.

Vielfache Bemühungen zur Gewinnung des *o*-Cyanbenzoyl-malonesters führten trotz mannigfacher Änderungen in den Versuchsbedingungen zu keinem Erfolg. Erhalten wurden lediglich Öle, in denen einer positiven Eisenchloridreaktion zufolge der gesuchte Ester stecken mochte. Beim Abdestillieren noch vorhandenen Malonesters im Vakuum der Ölpumpe (4—5 mm) hinterblieb dann regelmäßig eine zähflüssige Masse, welche allmählich reichliche Mengen von Phthalimid abschied.

Erwähnt sei, daß bisweilen Phthalimid in Mischung mit einem gelben Produkt erhalten wurde. Eine Entfernung des gelben Begleiters ließ sich nicht durch Umkrystallisieren erreichen. Der Schmelzpunkt solchen Phthalimids war trotzdem normal (231°). Vielleicht handelte es sich um geringe Mengen des Imino-keto-hydrinden-carbonsäureesters vom Schmp. 242°.

C. Umsetzung von *o*-Cyanbenzoylchlorid mit Natrium-cyanessigester.

Die Komponenten wurden in Gegenwart von Benzol im Mol-Verh. 1 : 2 erst in der Kälte, dann in der Wärme umgesetzt. Sofortiges Erhitzen erwies sich als ungünstig. Die Aufarbeitung geschah durch Abfiltrieren der ungelösten Anteile, Auflösen derselben in Wasser und Fällen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Es fiel ein weißes Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin bei 115—116° schmolz. Alkohol bewirkte Zersetzung.

Die Substanz zeigte Rottfärbung mit Eisenchlorid und konnte als *o*-Cyanbenzoyl-cyanessigester, CN.C₆H₄.CO.CH(CN).COOC₂H₅, erkannt werden:

0.1379 g Sbst.: 0.3243 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 0.3133 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1478 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 755 mm). — 0.2000 g Sbst.: 18.7 ccm N (11°, 762 mm). — 0.2000 g Sbst.: 19.2 ccm N (15°, 760 mm).

C₁₃H₁₀O₃N₂. Ber. C 64.46, H 4.13, N 11.57.

Gef. » 64.14, 63.77, » 4.20, 4.19, » 11.01, 11.1, 11.2.

Der Ester erwies sich als völlig beständig beim Liegen, verhielt sich also anders als der *o*-Cyanbenzoyl-acetessigester.

Mit Phenylhydrazin konnte in Eisessiglösung ein Phenylhydrazon, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, erhalten werden. Seine Gewinnung geschah durch Fällen der Eisessiglösung nach mehrstündigem Stehen, Umkrystallisieren des erhaltenen amorphen Niederschlags aus Alkohol und Waschen mit Äther. Gelbbraune Krystalle, Schmp. 198°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wurde, auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid prachtvoll blau.

0.1016 g Stbst.: 0.2574 g CO_2 , 0.0482 g H_2O . — 0.1172 g Stbst.: 17.1 ccm N (17°, 756 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 68.67, H 4.81, N 16.87.
Gef. » 68.95, » 5.31, » 16.76.

Anhydrid der *o*-Cyan-benzoesäure.

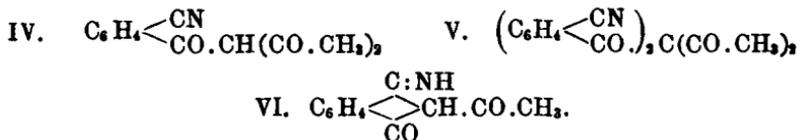
Bei Ansätzen, welche das Chlorid und den Ester im Mol.-Verh. 1:1 enthielten, entstand neben dem normalen Reaktionsprodukt eine Substanz, die sich im abfiltrierten Teil befand und in Wasser nicht löslich war. Sie wurde aus heißem Benzol in glänzenden Blättchen erhalten. Schmp. 181—182°. Schwer löslich in Äther. Mit Alkali erfolgte allmähliche Lösung. Beim Ansäuern schied sich dann die charakteristische gallertige Fällung von *o*-Cyan-benzoesäure ab. Es handelte sich also um deren bisher unbekanntes Anhydrid.

0.1342 bezw. 0.3381 g CO_2 , 0.0396 g H_2O . — 0.1330 g Stbst.: 0.8338 g CO_2 , 0.0410 g H_2O . — 0.1014 g Stbst.: 9.3 ccm N (17°, 740 mm). — 0.1540 g Stbst.: 14.2 ccm N (13.5°, 737 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 69.56, H 2.89, N 10.15.
Gef. » 68.71, 68.45, » 3.30, 3.45, » 10.31, 10.49.

D. Umsetzung von *o*-Cyan-benzoylchlorid mit Natrium-acetylaceton.

Es wurden zwei Produkte erhalten, nämlich Di-*o*-cyanbenzoyl-acetylaceton (V.) und Imino-keto-acetylhydrinden (VI.). *o*-Cyanbenzoyl-acetylaceton (IV.) war nicht nachweisbar.



a) Di-*o*-cyanbenzoyl-acetylaceton (Formel V).

Die Substanz entstand bei Umsetzung von Chlorid und Natrium-acetylaceton (Mol.-Verh. 1:1 oder 1:2) in kaltem Benzol oder Äther. Die Mischung wurde mehrere Tage stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt fand sich dann vorwiegend im Ungelösten. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und der verbleibende Rückstand aus

Alkohol umkrystallisiert. Weiße Krystalle, Schmp. 139—140°. Aus der wäßrigen Lösung wurde Cyan-benzoesäure erhalten.

Die Verbindung von Schmp. 139—140° gab keine Eisenchloridreaktion und löste sich nur langsam in Natronlauge. Sie war in Äther, Alkohol und Benzol schwer löslich.

0.2436 g Sbst.: 0.6279 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.1738 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 757 mm). — 0.1422 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 760 mm).

C₂₁H₁₄O₄N₂. Ber. C 70.39, H 3.91, N 7.82.

Gef. » 70.30, » 4.10, » 7.85, 7.96.

Molekulargewichtsbestimmung. Benzol = 17.2 g, K = 26, ebullioskopisch. 0.0819 g Sbst.: $\Delta = 0.038^\circ$. — 0.1523 g Sbst.: $\Delta = 0.058^\circ$. — 0.2088 g Sbst.: $\Delta = 0.094^\circ$.

C₂₁H₁₄O₄N₂. Mol.-Gew. Ber. 358. Gef. 325, 398, 336.

Zwecks Gewinnung des *o*-Cyanbenzoyl-acetylaceton durch Abspaltung des einen *o*-Cyanbenzoyls wurde eine alkoholische Lösung der Verbindung mit Natrium-Alkoholat versetzt. Es schieden sich fast sofort Kryställchen ab, die sich bald so vermehrten, daß das Ganze zu einer Gallerte erstarrte. Nach einigem Stehen wurde abgesaugt. Es resultierten weiße Nadeln, die sich in Wasser lösten und auf Säurezusatz Abscheidung von *o*-Cyan-benzoesäure gaben. Es handelte sich also um deren Natriumsalz.

Das gelbe Filtrat wurde ebenfalls mit Säure versetzt und mit Wasser verdünnt. Es entstand eine anfangs ölige, bald zu Nadeln erstarrende Trübung. Durch Filtration wurde eine weiße Substanz gewonnen, die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließ und dann lange, dünne Nadeln vorstellte. Diese waren alkalilöslich und gaben eine intensive Färbung mit Eisenchlorid (dunkelrot). Das Produkt wurde als

o-Cyanbenzoyl-aceton, CN.C₆H₄.CO.CH₂.CO.CH₃,

erkannt. Schmp. 85°.

0.1400 g Sbst.: 0.3612 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1204 g Sbst.: 8.1 ccm N (12.5°, 748 mm).

C₁₁H₉O₂N. Ber. C 70.59, H 4.81, N 7.49.

Gef. » 70.36, » 4.97, » 7.80.

Es hatte also nicht nur Abspaltung von *o*-Cyanbenzoyl, sondern auch von Acetyl stattgefunden. *o*-Cyanbenzoyl-acetyl-aceton war auf diese Weise mithin nicht zu erhalten.

Die vom *o*-Cyanbenzoyl-aceton abfiltrierte Flüssigkeit schied nach einigem Stehen eine weitere Menge von Krystallen ab, die aber jetzt intensiv gelbe Farbe aufwiesen und Blättchen darstellten. Der Schmelzpunkt dieses Stoffes betrug 247—248°. Es handelte sich um Imino-

keto-acetyl-hydrinden, dessen Bildung aus primär entstandenem *o*-Cyanbenzoyl-acetylaceton unter dem Einfluß des Alkoholats erfolgt zu sein scheint. Wenigstens gelang die Überführung des *o*-Cyanbenzoylacetons in das Hydrinden durch Behandlung mit Alkoholat nicht.

b) α -Imino- γ -keto- β -acetyl-hydrinden (Formel VI).

Die Verbindung VI entstand in geringer Menge neben dem Produkt V beim Arbeiten mit einem Mol.-Verh. der Komponenten 1 : 2. Die Ausbeute war durch Erhitzen und Anwendung von Äther günstig zu beeinflussen, blieb aber stets nur untergeordnet. Hauptprodukt war immer die Di-Verbindung. Die Trennung der beiden Stoffe ließ sich durch Alkohol bewirken, in welchem das Hydrinden schwerer löslich ist. Gelbe Blättchen, Schmp. 247—248°.

0.1328 g Sbst.: 0.3416 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.1674 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 750 mm).

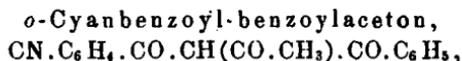
C₁₁H₉O₂N. Ber. C 70.59, H 4.81, N 7.49.

Gef. » 70.16, » 4.80, » 7.51.

Die Substanz gab eine nur schwache Eisenchloridreaktion. In Natronlauge löste sie sich z. T. auf. Beim Erwärmen erfolgte völlige Lösung und hierauf Ammoniakentwicklung. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle ab, die bei der Behandlung mit Säure Acetyl-diketohydrinden vom Schmp. 110° lieferten. Hierdurch ist die Konstitution der Verbindung vom Schmp. 247—248° bewiesen.

E. Umsetzung von *o*-Cyanbenzoylchlorid mit Natriumbenzoylacetone.

Die Reaktion zwischen *o*-Cyanbenzoylchlorid und Natriumbenzoylacetone wurde in Äther oder Benzol ohne und mit Erhitzen durchgeführt. In jedem Fall erfolgte nur unvollständige Vereinigung der Komponenten. Es entstand als Hauptprodukt das



in schlechter Ausbeute. Das Natriumsalz der Substanz fand sich im ungelösten Anteil des Reaktionsgemisches neben viel Natriumbenzoylacetone. Es wurde abfiltriert, in Wasser gelöst und dann durch Säure zersetzt. Hierbei schied sich ein Öl ab, das mit Alkohol aufgenommen wurde und daraus nur sehr langsam in Form von weißen Krystallen erschien. Eine Reinigung aus Alkohol war nicht ausführbar, weil sich anscheinend unter dem Einfluß des Alkohols eine geringe Menge des Imino-keto-benzoyl-hydrindens bildete. Deshalb wurde das Rohprodukt mit kalter Natronlauge verrieben und die Lösung abfiltriert.

Beim Ansäuern fiel jetzt farbloses *o*-Cyanbenzoyl-benzoylacetone, das bei 145° schmolz und kleine Nadeln darstellte. Mit Eisenchlorid trat sofortige Rotfärbung auf.

0.1138 g Subst.: 0.3106 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

C₁₉H₁₃O₂N. Ber. C 74.23, H 4.47.

Gef. » 74.43, » 4.76.

Der in Natronlauge unlösliche Anteil dürfte

α -Imino- γ -keto- β -benzoyl-hydrinden, C₆H₄ $\begin{array}{c} \text{C:NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ CH.CO.C₆H₅,

darstellen. Gelbe Krystalle, Schmp. 237° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol. Mit dem α -Imino- γ -keto- β -acetyl-hydrinden (Schmp. 247—248°) erfolgte starke Schmelzpunktsdepression, denn das Gemisch schmolz schon bei ca. 200°. In direkter Reaktion entstand die Verbindung beim Umsetzen der Komponenten in siedendem Äther. Aber auch jetzt war die erhaltene Menge noch so gering, daß eine Analyse unterbleiben mußte. Der Charakter der Substanz kam aber darin schon genügend zum Ausdruck, daß ihre Lösung in Natronlauge beim Erwärmen Ammoniak abspaltete, wodurch sie sich den beiden anderen beschriebenen Imino-keto-hydrinden anreichte. Außerdem ließ die alkalische Lösung beim Ansäuern eine bei 108° schmelzende Substanz fallen, die sich als Benzoyl-diketohydrinden erwies.

461. Johannes Scheiber und Friedrich Haun: Über den Ersatz des Halogens der Halogenyl-Säureimide durch organische Reste.

[Mitteilung a. d. Labor. f. angew. Chem. u. Pharm. der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1914.)

Der naheliegende Gedanke, das Halogen der Halogenyl-Säureamide und -Säureimide R¹.CO.NH.X bzw. R¹¹:(CO)₂N.X durch organische Reste zu ersetzen, hat bislang noch keine systematischen Versuche veranlaßt. G. Bender¹⁾ und Th. Seliwanow²⁾ teilen allerdings mit, daß derartige Reaktionen mißlingen. Nähere Angaben fehlen indes. Auch ein Versuch von Ch. Mauguin³⁾, die Umsetzung von Natrium-bromacetamid mit Malonester betreffend, hat weitere Durchforschung des Gebietes nicht veranlaßt. Deshalb erschien es

¹⁾ B. 19, 2274 [1886].

²⁾ B. 25, 3617 [1892].

³⁾ C. r. 149, 790 [1909]; A. ch. [8] 22, 297 [1911].