

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].

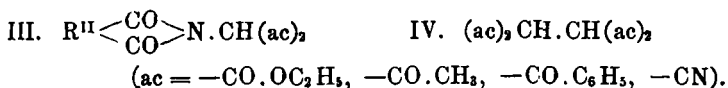
³⁾ C. r. 149, 790 [1909]; A. ch. [8] 22, 297 [1911].

lohnend, diese Lücke auszufüllen, um so mehr, da die eventuell entstehenden Reaktionsprodukte durch Abspaltung des Säurerestes Amino-derivate verhiessen, was die Synthese bislang nicht zugänglicher Substanzen dieser Körperklasse in Aussicht stellte.

Als Halogenylverbindungen wurden zunächst die leicht zugänglichen Bromyle des Phthalimids und des Succinimids benutzt. Von beiden ist bekannt, daß sie mit Alkoholat die aus den entsprechenden Isocyanaten resultierenden Umwandlungsprodukte liefern¹⁾, nämlich die Ester I und die Harnstoffe II:



Es war damit zu rechnen, daß Verbindungen, wie Natrium-acetessigester u. a., zu ähnlichen Umsetzungen Veranlassung geben möchten. Alsdann waren primär Isocyanate vom Typ $(-CO)_2CH \cdot CO \cdot R^{II} \cdot N:CO$ zu erwarten, die sich dann irgendwie weiter verändern konnten. Die Untersuchung der Reaktion hat indes gezeigt, daß weder beim Arbeiten in absolutem Benzol oder Äther, noch selbst in Alkohol-Äther ein solcher Prozeß eintritt. Im letzteren Fall wurden selbst die sonst mit Alkoholat entstehenden Stoffe nicht gebildet. Es entstanden (neben Säureimid) vielmehr stets, ausschließlich oder nebeneinander, die normal zu erwartenden Produkte III oder die kondensierten Systeme IV:



Welcher Reaktionsverlauf überwiegt, scheint von der Natur der Radikale ac abhängig zu sein, derart, daß Carbäthoxyl die Bildung von Stoffen IV, Acetyl und Benzoyl die Erzeugung von Produkten III begünstigen. Cyan ähnelt dem Carbäthoxyl, hindert aber außerdem beide Reaktionen sehr erheblich.

Es ist also möglich, unter geeigneten Bedingungen Substanzen vom Typ III darzustellen. Daß die erhaltenen Stoffe diese Struktur besaßen, ging aus ihrer Spaltbarkeit in Phthalsäure bzw. Bernsteinsäure und ein Aminoderivat hervor. Man wird deshalb die Reaktion gelegentlich auch als Darstellungsmethode für solche Aminodiacylmethane benutzen können, welche auf anderen Wegen (z. B. mittels Phthalimidkaliums oder Phthalimino-fettsäurechloriden) nicht erhältlich sind. Wie weit die neue Reaktion für den angedeuteten Zweck brauchbar ist, bildet den Gegenstand laufender Untersuchungen.

¹⁾ Für Bromylsuccinimid: Lengfeld und Stieglitz, Am. 15, 215, 504 [1893]; S. E. Swartz, Am. 19, 295 [1897]. Für Bromyl-phthalimid: J. Bredt und Hof, B. 33, 24 [1900].

Experimentelles.

A. Untersuchungen mit Bromyl-phthalimid.

a) Bromyl-phthalimid und Natrium-acetessigester.

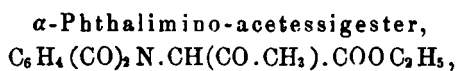
5 g Bromyl-phthalimid¹⁾ wurden zu einer Suspension von 6.8 g Natrium-acetessigester in Benzol oder Äther gefügt. Die Mischung wurde bei Zimmertemperatur etwa eine Stunde geschüttelt. Nach einigem Stehen erfolgte Wasserzusatz, wodurch fast völlige Lösung erzielt wurde. Die Benzol- bzw. Ätherschicht lieferte beim Verdunsten geringe Mengen einer bei ca. 80° schmelzenden Substanz, die aus Methylalkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 88—89° erschien. Es handelte sich um Diacet-bernsteinsäureester.

Die wäßrige Schicht gab beim Ansäuern eine ölige, allmählich erstarrende Abscheidung. Zur Reinigung wurde aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Derart entstanden weiße Nadeln, die bei 94° schmolzen. Ausbeute etwa 2 g.

Außerdem wurde stets eine mehr oder weniger große Menge Phthalimid erhalten. Zum Gelingen der Reaktion sind trockne Reagenzien unbedingt erforderlich.

Die Umsetzung konnte auch durch Eintragen einer alkoholischen Lösung von Natrium-acetessigester (1 Mol.) in eine bei 0° gehaltene ätherische Suspension von Bromyl-phthalimid (1 Mol.) in Äther, dem noch Acetessigester (2 Mol.) beigefügt war, bewirkt werden.

Die bei 94° schmelzende Substanz löste sich unverändert in Natronlauge, erwies sich beständig gegen konzentrierte Schwefelsäure und zeigte starke Eisenchloridreaktion. Sie stellte den gesuchten



dar.

0.1340 g Sbst.: 0.2968 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1158 g Sbst.: 0.2540 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.1490 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1402 g Sbst.: 6.9 ccm N (22°, 759 mm).

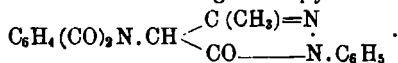
C₁₄H₁₃O₅N. Ber. C 61.09, H 4.73, N 5.09.
Gef. » 60.42, 60.68, » 4.78, 4.95, » 5.52, 5.54.

Mit Phenylhydrazin entstanden in Eisessiglösung zwei Substanzen: die eine scheid sich beim Stehen der Lösung allmählich ab. Glitzernde, schwach gelbstichige Krystalle aus heißem Alkohol. Schmp. 270°. Löslich

¹⁾ Dargestellt nach J. Bredt und Hof, B. 33, 24 [1900].

in Alkali, keine Färbung mit Eisenchlorid in Alkohol oder in konzentrierter Schwefelsäure. Es handelte sich um

Phthalimino-acetessigester-pyrazolon,



0.1098 g Sbst.: 0.2708 g CO_2 , 0.0462 g H_2O . — 0.1376 g Sbst.: 16.0 ccm N (19°, 750 mm). — 0.1452 g Sbst.: 17.6 ccm N (19°, 750 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 67.71, H 4.08, N 13.16:

Gef. » 67.26, » 4.67, » 13.12, 13.68.

Zusatz von Wasser zur Mutterlauge des Pyrazolons schied eine in orangefarbenen Nadeln erscheinende Substanz ab. Zur Reinigung wurde mit kaltem Alkohol ausgezogen und dieser Auszug wieder mit Wasser verdünnt. Schmp. >250°. Löslich in Natronlauge. Keine Eisenchloridreaktion in Alkohol, wohl aber in konzentrierter Schwefelsäure (Braunfärbung). Die Substanz, die nur in geringer Menge entstand, dürfte das Phenylhydrazid-phenylhydrazon,

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{NH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}.\text{NH}.\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5).\text{C}(\text{CH}_3):\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$, sein.

0.1378 g Sbst.: 17.7 ccm N (17°, 750 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_5$. Ber. N 14.79. Gef. N 14.63.

Beim Kochen mit starker Salzsäure ging der Phthalimino-acetessigester langsam in Lösung. Beim Abkühlen schieden sich reichliche Mengen Phthalsäure aus. Die von diesen abfiltrierte, gelbliche Flüssigkeit zeigte starkes Reduktionsvermögen und enthielt salzsauren α -Amino-acetessigester mit allen ihm zukommenden Eigenschaften¹⁾.

b) Bromyl-phthalimid und Natrium-malonester.

Beim Arbeiten in Benzol oder Äther konnte der bereits von S. P. L. Sörensen²⁾ durch Umsetzen von Brom-malonester mit Phthalimidkalium erhaltene Phthalimino-malonester (Schmp. 74°) nicht gewonnen werden. Neben Phthalimid entstand ausschließlich und in vorzüglicher Ausbeute der bei 77° schmelzende Äthan-tetracarbonsäureester, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CH}.\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ³⁾.

0.2000 g Sbst.: 0.3854 g CO_2 , 0.1257 g H_2O . — 0.1564 g Sbst.: 0.3026 g CO_2 , 0.1017 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8$ Ber. C 52.83, H 6.92.

Gef. » 52.55, 52.76, » 7.03, 7.27.

Hingegen gelang die Darstellung des gesuchten Produkts durch Eintragen einer alkoholischen Lösung von Natrium-malonester (1 Mol.)

¹⁾ Gabriel und Posner, B. 27, 1141 [1894].

²⁾ C. 1903, II, 33.

³⁾ Beilstein I., 858; I*, 439.

in eine Malonester (2 Mol.) enthaltende ätherische Suspension von Bromyl-phthalimid (1 Mol.). Neben viel Phthalimid entstand:

Phthalimino-malonester, $C_6H_4(CO)_2N.CH(COOC_2H_5)_2$,
in einer Ausbeute von 20 %. Von außerdem gebildetem Äthan-tetra-carbonsäureester konnte durch Alkohol oder Chloroform getrennt werden. Noch besseren Erfolg zeitigte Lösen des Rohprodukts in wenig Äther und Fällen mit Petroläther. Unter diesen Bedingungen erschien der Phthalimino-malonester zuerst und zwar in kleinen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, denen sich erst nach und nach leicht auslesbare große Spieße des Begleiters beigesellten. Den Angaben Sörensens ist nichts hinzuzufügen.

c) Bromyl-phthalimid und Natrium-cyanessigester.

Eine Bildung von Phthalimino-cyanessigester war auf keine Weise zu erreichen. Erhalten wurde, neben viel Phthalimid, lediglich Dicyan-bernsteinsäureester, $C_2H_2OOC.CH(CN).CH(CN).COOC_2H_5$. Glänzende Blättchen, Schmp. 120–121°). Ausbeute schlecht.

0.1498 g Sbst.: 16.5 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.31.

Aus der wäßrigen, mit Säure versetzten Ausschüttlung des beim Arbeiten in Benzol oder Äther erhaltenen Reaktionsgemisches kristallisierte beim Stehen allmählich eine geringe Menge gelblicher Nadelchen. Schmp. 73°. Löslich in den meisten Solvenzien, löslich in Natronlauge, keine Eisenchloridreaktion. Die Analysen wiesen auf eine Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_8N_2$ hin.

0.1221 g Sbst.: 0.2140 g CO_2 , 0.0625 g H_2O . — 0.1122 g Sbst.: 4.7 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{12}H_{16}O_8N_2$. Ber. C 47.68, H 5.29, O 4.63.

Gef. » 47.80, » 5.68, » 4.85.

Da die Verbindung auch bei Umsetzung von Bromyl-succinimid mit Natrium-cyanessigester erhalten wurde (vergl. B, c) dürfte es sich um ein Einwirkungsprodukt von unterbromiger Säure auf Cyanessigester handeln.

d) Bromyl-phthalimid und Natrium-acetylaceton.

14 g Bromyl-phthalimid setzten sich mit 18 g Natrium-acetylaceton (2 Mol.) bei Zimmertemperatur in Benzol glatt um. Die verbleibende

¹⁾ P. Engler und Jul. Meyer, B. 38, 2487 [1905], gaben 118° an, während J. F. Thorpe u. W. J. Young, Soc. 77. 937 [1900], C. 1900, II, 39, 120° fanden.

²⁾ Die Substanz enthielt kein Brom.

Abscheidung wurde abfiltriert, in Wasser gelöst und die Lösung unter Eiskühlung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angeäuert. Es entstand eine bald erstarrende Fällung, deren Menge ca. 10 g betrug. Die Reinigung erfolgte aus verdünntem Methylalkohol und lieferte weiße, glänzende Nadeln, die bei 120–121° schmolzen. Eisenchloridreaktion positiv. Es lag das gesuchte

Phthalimino-acetylaceton, $C_6H_4(CO)_2N.CH(CO.CH_3).CO.CH_3$, vor.

0.1718 g Sbst.: 0.3992 g CO_2 , 0.0734 g H_2O . — 0.1843 g Sbst.: 0.4286 g CO_2 , 0.0784 g H_2O . — 0.1656 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1805 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 759 mm).

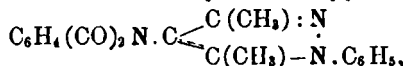
$C_{13}H_{11}O_4N$. Ber. C 63.67, H 4.49, N 5.71.
Gef. > 63.40, 63.43, > 4.80, 4.76, > 6.01, 5.95.

Molekulargewichts-Bestimmung: Eisessig = 15.8 g, $K = 39$, kryoskopisch. 0.2468 g Sbst.: $d = 0.250^\circ$. — 0.3874 g Sbst.: $d = 0.391^\circ$.

$C_{13}H_{11}O_4N$. Mol.-Gew. Ber. 245. Gef. 244, 245.

In Eisessig entstand mit Phenylhydrazin

Phthalimino-acetylaceton-pyrazol,



weiße, aus Alkohol leicht zu krystallisierende Nadelchen, Schmp. 144–145°. Unlöslich in Natronlauge, keine Eisenchloridreaktion.

0.1106 g Sbst.: 0.2906 g CO_2 , 0.0488 g H_2O . — 0.1467 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{19}H_{15}O_3N_3$. Ber. C 71.92, H 4.73, N 13.25.
Gef. > 71.66, > 4.94, > 13.22.

Beim Kochen mit starker Salzsäure löste sich Phthalimino-acetylaceton langsam auf. Die filtrierte Lösung wurde vorsichtig verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Ungelöst blieb Phthalsäure. Die Lösung enthielt eine stark reduzierende Substanz, reagierte mit Kaliumcyanat. Kaliumsulfocyanat, erfuhr auf Zusatz von Natronlauge eine Rötung mit nachfolgender Abscheidung eines weißlichen Produkts und ließ bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Quecksilberchlorid eine flüchtige Base entstehen. Sie zeigte also alle Reaktionen des vermuteten Amino-acetylacetons, $CH_3.CO.CH(NH_2).CO.CH_3$. Da die genaue Untersuchung aller dieser Prozesse größere Mengen Aminoketon voraussetzt, soll über die entstehenden Stoffe später im Zusammenhang berichtet werden.

e) Bromyl-phthalimid und Natrium-benzoylacetone.

Die Umsetzung von 5 g Bromyl-phthalimid mit 8 g Natrium-Benzoylacetone (2 Mol.) erfolgte in Benzollösung glatt ohne wesentliche Erwärmung. Der gelbe Bodensatz wurde am andern Tage abgesaugt und in Wasser gelöst. Beim Ansäuern unter Kühlung fiel ein bald erstarrendes Öl. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol resultierten weiße glänzende Prismen vom Schmp. 116°, die sehr schöne Eisenchloridreaktion zeigten. Ausbeute gut. Es ergab sich Vorliegen des gesuchten

Phthalimino-benzoylacetone, $C_6H_4(CO)_2N.CH(CO.CH_3).CO.C_6H_5$.

0.1678 g Sbst.: 0.4332 g CO_2 , 0.0650 g H_2O . — 0.1768 g Sbst.: 7.6 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{19}H_{17}O_4N$. Ber. C 70.36, H 4.23, N 4.56.

Gef. » 70.41, » 4.33, » 4.78.

Mit Phenylhydrazin entstand in Eisessig das Phthalimino-benzoylacetone-pyrazol, $C_{24}H_{17}O_5N_3$, für das zwei Formeln aufgestellt werden können. Umkrystallisierbar aus Alkohol, Schmp. 150—151°. Keine Eisenchloridreaktion. Unlöslich in Natronlauge.

0.1128 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{24}H_{17}O_5N_3$. Ber. N 11.06. Gef. N 11.16.

Beim Kochen mit starker Salzsäure wurde Phthalimino-benzoylacetone langsam zersetzt. Die abfiltrierte Lösung schied beim Abkühlen Phthalsäure aus. Die verbleibende Lösung gab alle für Amino-benzoylacetone, $C_6H_5.CO.CH(NH_2).CO.CH_3$, zu erwartenden Reaktionen, über die ebenfalls erst später berichtet werden wird.

B. Untersuchungen mit Bromyl-succinimid.

a) Bromyl-succinimid¹⁾ und Natrium-acetessigester.

Der Umsatz im Molekularverhältnis 1:2 führte in Benzol vorwiegend zu Diacet-bernsteinsäureester, dessen Schmelzpunkt 84° aber nicht überstieg. Beim Ausziehen einer größeren Menge des von verschiedenen Operationen stammenden Esters mit Äther hinterblieb in sehr geringer Menge eine bei 137° schmelzende Substanz, die sich durch sofortige Eisenchloridreaktion wohl als der gesuchte Succinimino-acetessigester, $C_7H_4(CO)_2N.CH(CO.CH_3).COOC_2H_5$, charakterisiert, wenngleich die Stickstoffbestimmung einen etwas zu niedrigen Wert lieferte:

0.1056 g Sbst.: 5.3 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{10}H_{12}O_5N$. Ber. N 6.17. Gef. N 5.75.

¹⁾ Dargestellt nach Th. Seliwanow, B. 26, 425 [1893].

Abänderungen der Versuchsbedingungen änderten das Ergebnis nicht.

b) Bromyl-succinimid und Natrium-malonester.

Noch ungünstiger war das Ergebnis beim Versuch zur Gewinnung des Succinimino-malonesters. Gleichviel wie man arbeitete, gelang es lediglich, Äthan-tetracarbonsäureester in fast theoretischer Ausbeute neben Succinimid zu erhalten.

c) Bromyl-succinimid und Natrium-cyanessigester.

Die Komponenten setzten sich in kaltem Benzol mit einander um. Beim Durchschütteln mit Wasser lösten sich die suspendierten Salze. Die angesäuerte wäßrige Schicht lieferte geringe Mengen von bei 73° schmelzenden Nadeln, welche schon früher (vergl. A, c) beschrieben sind. Die eingedunstete Benzolschicht hinterließ ein Öl, das beim längeren Verweilen im Vakuumexsiccator erstarrte. Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Benzol lieferte den gesuchten

Succinimino-cyanessigester, $C_7H_4(CO)_2N.CH(CN).COOC_2H_5$, in weißen, bei 110° schmelzenden Nadeln, welche keine Eisenchloridreaktion gaben. Ausbeute schlecht.

0.1312 g Sbst.: 0.2538 g CO_2 , 0.0548 g H_2O . — 0.1318 g Sbst.: 0.2524 g CO_2 , 0.0554 g H_2O . — 0.1784 g Sbst.: 20.9 ccm N (23°, 756 mm).

$C_9H_{10}O_4N_2$. Ber. C 51.43, H 4.76, N 13.33.
Gef. » 52.80, 52.23, » 4.68, 4.70, » 13.06.

d) Bromyl-succinimid und Natrium-acetylaceton.

Der Umsatz im Molekularverhältnis 1:2 in kaltem Benzol lieferte eine Salzmasse, die für sich isoliert wurde. Nach dem Lösen in Wasser fiel beim Ansäuern unter Eiskühlung ein sofort krystallinisches Produkt, das nach dem Umlösen aus Methylalkohol weiße, bei 151.5° schmelzende Prismen bildete. Ausbeute gut. Löslich in Natronlauge. Eisenchloridreaktion positiv. Es handelte sich um

Succinimino-acetylaceton, $C_7H_4(CO)_2N.CH(CO.CH_3).CO.CH_3$.

0.1230 g Sbst.: 0.2500 g CO_2 , 0.0612 g H_2O . — 0.1524 g Sbst.: 10.4 ccm N (23°, 744 mm).

$C_9H_{11}O_4N$. Ber. C 54.82, H 5.58, N 7.11.
Gef. » 55.44, » 5.57, » 7.49.

Versuche zur Gewinnung eines Pyrazols mißlingen. Wohl aber konnte beim Erwärmen mit alkoholischer Semicarbazidacetat-Lösung eine in weißen, glänzenden Krystallen erscheinende Substanz gewonnen werden, die als

Amino-acetylaceton-di-semicarbazon,
 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH} [\text{C}(\text{CH}_3)_2 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2]_2$,

anzusprechen ist. Schmp. 257—258°. Unlöslich in Natronlauge, keine Eisenchloridreaktion.

0.1071 g Sbst.: 43.5 ccm N (19°, 757 mm). — 0.0664 g Sbst.: 27.5 ccm N (21°, 757 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_7$. Ber. N 42.79. Gef. N 46.29, 46.72 ¹⁾.

In der Mutterlauge der Substanz war Bernsteinsäure nachweisbar. Die Abspaltung dieser Säure aus dem Succinimino-Komplex durch Semicarbazid findet ihr Analogon in der Elimination von Phthalsäure aus dem Phthaliminorest durch Phenylhydrazin ²⁾.

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure lieferte Succinimino-acetylaceton salzsaures Amino-acetylaceton. Diese Spaltung erfolgte relativ leicht.

In der benzolischen Reaktionsflüssigkeit fanden sich gelegentlich geringe Mengen einer weißen, bei 192° schmelzenden Substanz, die sich aus Alkohol umkrystallisieren ließ und eine violettrote Eisenchlorid-Reaktion gab. Es handelte sich um das

s-Tetraacetyl-äthan, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2 \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$,

für welches der Schmp. 191.2° angegeben ist ³⁾.

0.0750 g Sbst.: 0.1656 g CO_2 , 0.0458 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 60.61, H 7.07.

Gef. » 60.22, » 6.79.

e) Bromyl-succinimid und Natrium-benzoylaceton.

Die Umsatzbedingungen wurden wie bei der Darstellung des Succinimino-acetylacetons gewählt. Die resultierende Salzmasse wurde in Wasser gelöst und die Lösung unter Kühlung angesäuert. Es fiel ein Öl, das auch nach dem Aufnehmen in Alkohol und vorsichtiger Wiederabscheidung durch Wasser nicht erstarrte. Es wurde gesammelt und dann im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Nach mehreren Wochen zeigten sich Krystallansätze, und schließlich erstarrte das Ganze. Später gelang es meist sofort Krystallisation zu erhalten ⁴⁾. Weiße, derbe Krystalle, Schmp. 140°. Die Eisenchloridreaktion trat erst allmählich ein. Es handelte sich um

Succinimino-benzoylaceton, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

¹⁾ Vergl. hierzu H. Meyer, Analyse und Konstitutionsbest., S. 192; Guareschi und Grande, C. 1898, II, 61.

²⁾ J. Scheiber, B. 46, 1103 [1913].

³⁾ Mulliken, Am. 15, 530 [1893]; Zanetti, G. 23, II, 305 [1893].

⁴⁾ Es handelt sich vielleicht um einen Desmotropiefall.

0.1182 g Sbst.: 0.2820 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.1944 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 742 mm). — 0.1882 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 742 mm). — 0.1730 g Sbst.: 8.8 ccm N (23°, 754 mm).

C₁₄H₁₂O₄N. Ber. C 64.86, H 5.02, N 5.41.

Gef. » 65.07, » 5.32, » 5.29. 5.49, 5.66.

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure entstand saures Amino-benzoylacetone. Spaltung schwierig.

Phenylhydrazin führte in Eisessiglösung in

Succinimino-benzoylacetone-pyrazol, C₂₀H₁₇O₂N₂, über, für das zwei Formeln in Betracht kommen. Schöne, glasglänzende Krystalle aus Alkohol, Schmp. 193°. Keine Eisenchloridreaktion, unlöslich in Natronlauge.

0.1475 g Sbst.: 0.3897 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 752 mm).

C₂₀H₁₇O₂N₂. Ber. C 72.51, H 5.13, N 12.66.

Gef. » 72.06, » 5.28, » 12.75.

462. C. Harries und Friedrich Düvel: Über Carboxäthylamino-acetaldehyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 30. November 1914).

Bisher sind die Versuche, zum freien Amino-acetaldehyd zu gelangen, nicht von Erfolg begleitet gewesen. Auch das Benzoyl-acetalamin läßt sich zwar mit Chlorwasserstoffsäure in das Hydrochlorid des Hippuraldehyds verwandeln, der freie Benzoylamino-aldehyd konnte bisher aber daraus nicht isoliert werden¹⁾.

In früheren Untersuchungen ist gezeigt worden, daß durch Ozon Allylamin-chlorhydrat zum Chlorhydrat des Amino-acetaldehyds oxidiert werden kann²⁾. Wir versuchten nun das Urethan des Allylamins zu ozonieren und konnten zeigen, daß das Carboxäthyl-allylamin auf diesem Wege in den Carboxäthylamino-acetaldehyd überführbar ist,

$C_7H_5O.OC.NH.CH_2.CH:CH_2 \rightarrow C_7H_5O.OC.NH.CH_2.CHO + CH_2O$, während es nicht gelang, den Carboxymethylamino-aldehyd zu gewinnen. Hierbei beobachteten wir unter den Spaltungsprodukten

¹⁾ E. Fischer, B. 26, 92 [1893]; 27, 165 [1894].

²⁾ Harries u. Reichard, B. 37, 612 [1904]; Harries u. Petersen, B. 43, 634, 1758 [1910].