

stallisierten Isomeren. Die Anwesenheit von Benzoyl-diaceton-glucose war nicht nachzuweisen.

Zur Überführung in Tribenzoyl-monoaceton-glucose diente ein Rohprodukt entsprechend Präparat 1, das also noch viel Benzoyl-diaceton-glucose enthielt. Aus 2.5 g desselben wurden insgesamt 1.4 g zentimeterlange Krystallnadeln vom Schmp. 120—121° und  $[\alpha]_D = -94.2^\circ$  ( $c = 4.374$ ;  $l = 10$  cm;  $\text{CCl}_4$ ) entsprechend 34% d. Th. gewonnen. Fischer erhielt aus 6-Benzoyl-monoaceton-glucose 61% d. Th. Die schlechte Ausbeute dürfte auf die Gegenwart von Benzoyl-diaceton-glucose zurückzuführen sein.

6-Benzoyl-monoaceton-glucose aus Monoaceton-glucose<sup>10)</sup>.

Zu 24 g Monoaceton-glucose ( $\frac{1}{10}$  Mol. = 22 g) in 75 ccm Pyridin läßt man  $\frac{1}{10}$  Mol. Benzoylchlorid langsam unter Rühren innerhalb 1 Stde. eintropfen, wobei die Temperatur auf ca. 35° steigt. Das Lösungsmittel wird nach Aufbewahren über Nacht im Vakuum entfernt, der sirupöse Rückstand mit viel Wasser durchgeknetet, wobei er sofort krystallinisch wird, abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 18 g. Die alkohol. Mutterlaugen geben noch 0.5 g. Die sofortige Ausscheidung der 6-Benzoyl-monoaceton-glucose unter den obigen Bedingungen beweist, daß sie das primäre Reaktionsprodukt ist und sich nicht erst aus einem Isomeren durch Umesterung gebildet hat. Die wäßrigen Mutterlaugen scheiden selbst nach 2-tägigem Stehen keine Krystalle mehr aus. Sie werden, mit der dem angewandten Benzoylchlorid äquivalenten Menge Natronlauge versetzt, im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol von den Na-Salzen getrennt. Beim Verdunsten hinterläßt die alkohol. Lösung einen Krystallbrei, der an Essigester 5 g Monoaceton-glucose abgibt. Das Auftreten von 6-Benzoyl-monoaceton-glucose im Verlaufe der Aufarbeitung wurde nicht beobachtet, mithin ist das Vorkommen der neuen Benzoyl-monoaceton-glucose unter den Reaktionsprodukten ausgeschlossen. Von den 22 g Monoaceton-glucose wurden also 70.7% d. Th. als solche bzw. als Benzoylderivat wiedergefunden. Ob in den restlichen 30% noch eine andere Substanz vorhanden ist, konnte bisher nicht entschieden werden.

**75. William Küster und Paul Schlack: Über die Bildung von Pyrrol-Derivaten aus Amidn von  $\beta$ -Diketonsäure-estern. (Nach Versuchen der HHrn. Dipl.-Ing. E. Erfle und Walter Heess.)**  
[Aus d. Laborat. für organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule zu Stuttgart.]  
(Eingegangen am 7. Januar 1924.)

Die mit Hilfe von Oxalester dargestellten Dicarbonylverbindungen eignen sich wenig oder nicht zur Gewinnung von Pyrrol-Derivaten nach der Methode von Knorr, sei es, daß man die Nitroso-Komponente in saurer oder in alkalischer Lösung reduziert. Die ungenügenden Ausbeuten dürften mit dem stark sauren Charakter dieser  $\beta$ -Diketon-Derivate im Zusammenhang stehen, der sich u. a. darin äußert, daß z. B. das komplexe Eisensalz des Oxalyl acetons sich bereits mit Hilfe von frisch gefälltem Ferrihydroxyd herstellen und im krystallisierten Zustande gewinnen läßt. Wir haben daher versucht, die sauren Eigenschaften durch Einführung von Stickstoff

<sup>10)</sup> vergl. dazu auch Bio. Z. 131, 613 [1922].



kohlenstoff, Aceton, Alkohol und Pyridin löslich, in Wasser und Petroläther unlöslich sind, zurück. Eine Umkrystallisation gelang aus keinem der Lösungsmittel, abgesehen vom Chloroform, wahrscheinlich ist daher dieses Lösungsmittel ein Bestandteil der Krystalle und entweicht beim Trocknen.

0.4263 g Sbst. (50°): 0.7429 g CO<sub>2</sub>, 0.1914 g H<sub>2</sub>O<sup>6)</sup>. — 0.2250 g Sbst. (50°): 0.0337 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>12</sub>Fe (527.17). Ber. C 47.82, H 5.16, Fe 10.59. Gef. C 47.54, H 5.02, Fe 10.48.

Das dreiwertige Eisen ersetzt also in 3 Mol. je ein H-Atom. Die Bindung des Metalls ist Säuren gegenüber recht fest, durch Basen, auch durch Ammoniak und Hydrazin erfolgt sofort die Abscheidung von Ferrihydroxyd, Schwefelwasserstoff verändert die alkohol. Lösung nicht, auch mit Kaliumferrocyanid zeigt sie keine Ferrionen an. Mit Nickel- und Kobaltsalzen gibt das Oxalyl-aceton keine Komplexsalzbildung, wohl aber mit Ferrosalzen ein violettgefärbtes, in Chloroform lösliches Salz.

Zur Verseifung wird das möglichst reine Natriumsalz des Esters fein gepulvert mit 1 Mol. 4-n. Natronlauge in wässriger Lösung angerieben und die sich bildende Gallerte durch Schwefelsäure vorsichtig zersetzt, worauf die Säure in Äther überführt und nach Abdampfen des Lösungsmittels krystallisiert erhalten werden kann. Der Schmp. liegt bei 98°. Zur Darstellung des Anilids, langer, hellgelber Nadeln vom Schmp. 140—141°, genügt auch eine noch ölige Säure. Der Vorschrift zu seiner Gewinnung haben wir nichts hinzuzufügen. Die Ausbeuten betragen 35%. Die alkohol. Lösung des Anilids gibt mit Ferrichlorid eine intensive Rotfärbung, doch war das komplexe Eisensalz bisher nicht im krystallisierten Zustand zu gewinnen.

Zur Darstellung der Nitrosoverbindung wurden 0.46 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol gelöst und hierin 4.1 g des Anilids in Lösung gebracht. Zu dieser in einer Pulverflasche befindlichen, auf 0° abgekühlten Lösung läßt man unter guter Rührung 2.34 g Amylnitrit (in alkohol. Lösung 1:2) zutropfen, wobei die Lösung erstarrt. Das geschlossene Glas bleibt 1/2 Tag im Eisschrank stehen. Dann wird mit Äther verrührt und durchgeschüttelt, um überschüssiges Amylnitrit und Amylalkohol zu entfernen, während nun das Natriumsalz der Nitrosoverbindung in schönen, hellgelben Flocken erscheint. Es wird abgesaugt, rasch in Eiswasser gelöst, da es sich verändert, nochmals ausgeäthert und durch Äther extrahiert, nachdem mit Essigsäure angesäuert worden ist. Nach dem Waschen und Trocknen wird dann die ätherische Lösung zum großen Teil durch Abdestillation des Äthers konzentriert, den Rest läßt man freiwillig verdunsten, da die Nitrosoverbindung gegen Wärme sehr empfindlich ist. Man erhält dunkelgelbe, bis 6 mm lange Prismen vom Schmp. 138°, löslich in Äther, Alkohol und Alkalien. Die alkohol. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine Dunkelrotfärbung, die nicht in Chloroform oder Äther übergeht. Mit Kobalt- oder Nickelsalzen wurde die Bildung eines Komplexsalzes nicht erreicht.

0.0624 g Sbst. (im Vak.): 0.1287 g CO<sub>2</sub>, 0.0243 g H<sub>2</sub>O. — 7.742 mg Sbst. (im Vak.): 0.812 ccm N (16°, 741 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (234.16). Ber. C 56.40, H 4.30, N 11.97. Gef. C 56.27, H 4.36, N 12.08.

#### B. Derivate des Oxalyl-acet-[N-methyl-anilids].

(Bearbeitet von Hrn. Dipl.-Ing. E. Erfle.)

1 g Natrium in Drahtform wird mit 10 ccm Äther übergossen und langsam 2 g Alkohol eingetropf, worauf man bei Zimmertemperatur stehen läßt, bis alles Natrium in Lösung gegangen ist. Hierauf gibt man 7 g Oxal-

<sup>6)</sup> Das Salz ist schwer verbrennlich und wurde mit Kupferoxyd gemischt verbrannt.

ester und 6.6 g *N*-Methyl-acetanilid hinzu und schüttelt, bis der letztere Stoff sich vollkommen gelöst hat, wozu man evtl. etwas erwärmen muß. Nach 6 Stdn. etwa destilliert man den Äther ab, wonach ein gelbes Öl hinterbleibt, das nach dem Erkalten krystallisiert. Dieses Öl versetzt man mit einer heiß gesättigten Kupferacetat-Lösung und säuert mit etwas 20-proz. Essigsäure an, wonach aus der grünen Lösung beim Erkalten ein Kupfersalz auskrystallisiert, das abgesaugt und mit heißem, etwas Essigsäure haltendem Wasser ausgewaschen wird. Ausbeute 8.1 g. Das Salz sintert bei 110° und schmilzt bei 112—115°. Es ist löslich in Äther, Chloroform, heißem Alkohol, unlöslich in kaltem und heißem Wasser und in verd. Essigsäure.

0.1814 g Sbst.: 0.3665 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O. — 0.3188 g Sbst. (25°): 0.0422 g Cu<sub>2</sub>S.

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cu. Ber. C 55.74, H 5.04, Cu 11.35. Gef. C 55.12, H 5.44, Cu 10.57.

Die Zersetzung des Kupfersalzes erfolgt durch schwaches Erwärmen mit 35-proz. Schwefelsäure, die erkaltete Lösung wird ausgeäthert, der Rückstand des Äthers aus heißem Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln, löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser. Schmp. 75°, Sdp.<sub>740</sub> = 112°.

0.0462 g Sbst (25°): 0.1065 g CO<sub>2</sub>, 0.0248 g H<sub>2</sub>O. — 7.1 mg Sbst.: 0.382 ccm N (26°, 742 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N (249.2). Ber. C 62.63, H 6.07, N 5.62. Gef. C 62.89, H 6.01, N 6.00.

Das komplexe Eisensalz bildet sich beim Schütteln einer wäßrigen Lösung von Ferrichlorid mit der warmen weingeistigen Lösung des Oxalylacet-[methyl-anilids] (1) oder aus letzterer mit frisch gefällten Ferrihydroxyd im Überschuß (2).

Es wird in Chloroform aufgenommen und nach dem Verdunsten des Chloroforms in carminroten Nadeln erhalten. Das Pulver ist ziegelrot.

1. 0.202 g Sbst. (25°): 0.0139 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 2. 0.0807 g Sbst.: 0.0081 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>O<sub>12</sub>N<sub>3</sub>Fe (800.41). Ber. Fe 6.98. Gef. Fe 6.82, 7.02.

#### 4-Methyl-2.5-dicarboxäthyl-pyrrol-3-carbonsäure- [methyl-phenyl-amid] (I).

Die Kombination des Oxalylacet-[methyl-anilids] wurde mit reinem Nitroso-acetessigester (Schmp. 54°) vorgenommen. Eine Lösung von 12.4 g des ersteren und 7 g des letzteren in 10 ccm Eisessig wurde mit 10 g Zinkstaub zunächst unter guter Kühlung digeriert, dann bis zum Sieden erhitzt, worauf abgesaugt und das Filtrat mit Wasser versetzt wurde, bis das Pyrrol-Derivat in farblosen Krystallen ausfällt. Die Ausbeute betrug 5.4 g, es gab sich durch eine intensive Fichtenspan-Reaktion beim Erhitzen mit Zinkstaub zu erkennen. Es ist löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren und schmilzt bei 82°. Die alkohol. Lösung gibt mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd bei Gegenwart von konz. Salzsäure bei Zimmer-temperatur allmählich, beim Erhitzen sofort eine rotviolette Färbung, mit Diazobenzol-sulfonsäure tritt auf Zusatz von konz. Salzsäure allmählich, beim Erhitzen sofort intensive Rotfärbung auf, nach einiger Zeit krystallisiert der Farbstoff aus. Die von H. Fischer beschriebene Reaktion auf Pyrrol- $\alpha$ -azofarbstoffe mit diazotiertem *p*-Nitroanilin tritt sofort ein, die betupfte Stelle wurde dunkelbraun.

0.0664 g Sbst. (25°): 0.1542 g CO<sub>2</sub>, 0.0375 g H<sub>2</sub>O. — 7.61 mg Sbst.: 0.57 ccm N (26°, 740 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (358.30). Ber. C 63.66, H 6.19, N 7.82. Gef. C 63.35, H 6.32, N 8.32.

Zur Verseifung wird 1 g des Pyrrol-Derivats mit 10 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Nach Abdestillation des

Alkohols wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Der abgeseugte Niederschlag kann aus 50-proz. Weingeist oder aus warmem Wasser umkrystallisiert werden. Die weingeistige, durch Natronlauge schwach alkalische Lösung gibt mit Diazobenzol-sulfonsäure sofort eine blutrote Färbung. Die Dicarbonsäure schmilzt bei 126°.

0.0521 g Subst. (25°): 0.1192 g CO<sub>2</sub>, 0.0195 g H<sub>2</sub>O. — 1.51 mg Subst.: 0.12 ccm N (26° 740 mm).  
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (302.21). Ber. C 59.59, H 4.67, N 9.27. Gef. C 59.12, H 4.19, N 8.83.

## 76. C. Weygand: Über isomere *p*'-Methyl-chalkone. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Laborat. für angewandte Chemie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Januar 1924.)

Durch Kondensation von Benzaldehyd und *p*-Methyl-acetophenon mit Natronlauge erhielten St. v. Kostanecki und G. Roßbach<sup>1)</sup> das *p*'-Methyl-chalkon (*p*-Tolyl-styryl-keton) vom Schmp. 77°. Dagegen beschreibt C. Sorge<sup>2)</sup> einige Jahre darauf, ohne v. Kostaneckis Mitteilung zu erwähnen, eine auf ganz gleiche Weise entstandene Substanz vom Schmp. 59—60° und bezeichnet sie als 1-Phenyl-3-*p*-tolyl-propenon-3, weist ihr also die gleiche Strukturformel zu, wie Kostanecki der bei 77° schmelzenden Substanz.

I. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>(-*p*).

II. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>(-*p*).

III. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>(-*p*).

Später hat Charles Mayer<sup>3)</sup> aus dem [ $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -anilino-äthyl]-*p*-tolyl-keton (II) mit konz. Schwefelsäure »la Cinnaményl-*p*-tolyl-cétone déjà connue« erhalten, doch geht aus seinen Angaben nicht hervor, ob er die Kostaneckische oder die Sorgesche Verbindung in Händen gehabt hat. Endlich hat W. Dilthey<sup>4)</sup> nach den Angaben von v. Kostanecki die Verbindung vom Schmp. 77° wieder bekommen, während es ihm nicht gelungen ist, die Sorgesche Substanz vom Schmp. 59—60° darzustellen. Da die Analysenzahlen Sorges wenig befriedigend sind und ferner eine unklare Angabe: »gibt mit konz. Schwefelsäure keine charakteristische Färbung«<sup>2)</sup>, von Dilthey so aufgefaßt worden ist, als gäbe die Substanz mit Schwefelsäure überhaupt keine Halochromie-Erscheinung, so meint Dilthey, »stellt« die Verbindung »offenbar etwas ganz anderes vor«<sup>4)</sup>, könne also nicht der Formel I entsprechen. Indessen wird im Folgenden gezeigt werden, daß, im Gegensatz zu dieser Vermutung, Kostaneckis und Sorges Verbindungen strukturidentische, isomere Formen des *p*'-Methyl-chalkons (nach Dilthey:  $\omega$ -Benzal-acetotoluons) darstellen.

Ich erhielt aus *p*-Methyl-acetophenon und Benzaldehyd (mit Natrium-äthylat statt Natriumhydroxyd) anfänglich stets die Sorgesche Verbindung vom Schmp. 59°, und erst nach Monaten entstand plötzlich beim Umkrystallisieren die Kostaneckische vom Schmp. 77°, worauf im Laufe der folgenden Nacht sämtliche im Arbeitsraum befindlichen Präparate des Chalkons, soweit sie nicht luftdicht verschlossen waren, den Schmp. 77° an-

<sup>1)</sup> B. 29, 2246 [1896].    <sup>2)</sup> B. 35, 1070 [1902].

<sup>3)</sup> Bl. [3] 33, 395 [1905].    <sup>4)</sup> J. pr. [2] 101, 138 [1921].