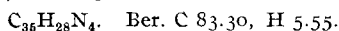


Es könnte eine Kondensation von 1 Mol Benzaldehyd mit 2 Molen Benzyl-benzimidazol (X) vorliegen:



- b) Negativ; Benzyl-benzimidazol als Pikrat isoliert. c) Negativ.  
d) Nicht ausgeführt, da Kuppelung in der Imidgruppe zu erwarten.

#### 16. Desoxy-benzoin.

a) Positiv<sup>47)</sup>. b) Nach 3-stdg. Sieden und 1-tägigem Stehen schieden sich hellrote Krystalle aus, umkrystallisiert aus Toluol: Schmp. 166<sup>0</sup>, mit gelber Farbe löslich in verd. Salzsäure, in Xylol und Benzol, schwerer in Alkohol und Methylalkohol.

0.2130 g Subst.: 16.1 ccm N (22<sup>0</sup>, 748 mm). —  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ON}_2$  (XI). Ber. N 8.54. Gef. N 8.68.

c) Positiv<sup>48)</sup>. d) Diazoniumsalz aus 2.3 g Dinitranilin wurde mit 2.5 g Desoxy-benzoin in Eisessig 1—2 Tage stehen gelassen, die ausgeschiedenen roten Krystalle sind schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton, leichter in Benzol. Aus Xylol umkrystallisiert, Schmp. 231<sup>0</sup>. Ausbeute 2 g.

0.1030 g Subst.: 0.2015 g  $\text{CO}_2$ , 0.0306 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — Gef. C 53.40, H 3.32, N 19.83.

Das normal zu erwartende Dinitrophenyl-hydrason des Benzils (XII) kann danach nicht vorliegen. Für eine Verbindung der Formel XIII würde sich berechnen: C 53.42, H 2.74, N 19.19.

Die Konstitution dieses interessanten Stoffes wird noch untersucht.

Ein Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Piperidin, von dem oben schon die Rede war, sei hier anhangsweise kurz beschrieben: Gleiche Teile der Komponenten, 15 Stdn. im Rohr auf 250<sup>0</sup> erhitzt, geben bei Vakuum-Destillation zunächst unverändertes Ausgangsmaterial, dann bei 14 mm zwischen 210<sup>0</sup> und 240<sup>0</sup> siedend eine Fraktion, die zu einer gelblichen Masse erstarrt. Umkrystallisiert aus Petroläther oder Methylalkohol + Tetrachlorkohlenstoff: Weiße Krystalle vom Schmp. 88<sup>0</sup>, die, in Schwefelkohlenstoff gelöst, momentan Brom unter Wärme-Entwicklung addieren.

Zusammensetzung: C 87.73, H 7.14, N 5.20.

Daraus würde sich eine Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$  berechnen.

### 170. William Küster und Emil Erfle: Über Derivate der Acetyl-brenztraubensäure und des Äthoxalyl-essigsäure-[N-methyl-anilids].

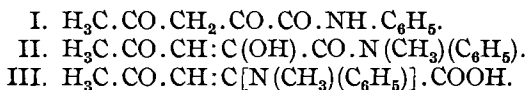
[Aus d. Laborat. für Organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule zu Stuttgart.]  
(Eingegangen am 27. März 1926.)

Vor zwei Jahren wurden mit P. Schlack<sup>1)</sup> einige Versuche mit dem Anilid des Oxalyl-acetons beschrieben, das vielleicht besser als Acetyl-brenztraubensäure-anilid (I) bezeichnet wird, wonach eine Nitrosoverbindung erhalten werden konnte, die aber, mit Acetessigester nach der Knorr'schen Methode kombiniert, kein Pyrrol-Derivat gab. Es blieb fraglich, an welcher Stelle die Nitrosogruppe eingetreten war. Zur Entscheidung der sich ergebenden Fragen haben wir nun das Methylphenyl-amid der Acetyl-brenztraubensäure dargestellt und gefunden, daß die Umsetzung der Komponenten in verschiedener Weise erfolgt, je nachdem in wäßriger und in ätherischer oder aber in benzolisch-alkoholischer Lösung gearbeitet wurde. Im ersteren Fall wurde das substituierte Säureamid erhalten; es erwies sich als „Säure“ und gab in alkoholischer Lösung

<sup>47)</sup> B. 26, 437 [1893].      <sup>48)</sup> B. 22, 540 [1889].

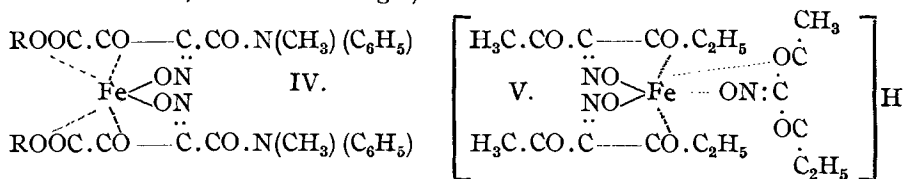
<sup>1)</sup> B. 57, 409 [1924].

eine Eisenchlorid-Reaktion, wonach also die tautomere Form, das  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -oxy-acrylsäure-[methyl-phenyl-amid] (II)<sup>2)</sup> vorlag. In benzol-alkoholischer Lösung entstand aber die  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -[methyl-phenyl-amino]-acrylsäure (III), die sich verestern läßt und dadurch denselben Stoff liefert, der auch durch Kombination des Äthoxalyl-acetons mit *N*-Methyl-anilin entsteht.



Die Säure und der Ester geben, in Alkohol gelöst, keine Eisenchlorid-Reaktion. Danach ist anzunehmen, daß dem eingangs erwähnten Anilid des Oxalylacetons, das in wäßriger Lösung dargestellt wurde, tatsächlich die Formulierung I erteilt werden kann bzw. die ihr tautomere Form, da es eine Farbreaktion mit Eisenchlorid gibt. Die Nitrosogruppe dürfte demnach wohl an den Stickstoff treten.

Ferner haben wir aus dem Äthoxalyl-essigsäure-[*N*-methyl-anilid] ein Nitrosoderivat erhalten und daraus ein komplexes Ferrosalz gewonnen, das in Übereinstimmung mit anderen, den Äthoxalyl-Rest enthaltenden, analog gebauten Stoffen, z. B. dem Nitroso-oxalylaceton oder -methyläthylketon normal zusammengesetzt ist, d. h. 1 At. Eisen auf 2 Mol. des organischen Restes enthält. Die Carboxäthyle dürften demnach eine 5. und 6. Koordinationsstelle am Eisen besetzen, wodurch ein koordinativ gesättigtes System ( $K. Z = 6$ ) zustande kommt, wie das Bild IV zeigt, während die Nitrosoderivate von  $\beta$ -Dicarbonylen ohne das Carboxäthyl, z. B. Nitrosodiacetyl-(-propionyl-acetyl-, -dipropionyl)-methan und Nitroso-acetessigester, intensiv blau gefärbte Ferroate geben, die Säurenatur besitzen, das Eisen also im Anion enthalten und auf 3 Mol. des organischen Restes 1 At. Eisen führen, das 2 Wasserstoffatome ersetzt, ein drittes aber verdrängt, so daß es als Kation auftritt, wie Bild V zeigt<sup>3)</sup>.



Eine ausführlichere Besprechung dieser komplexen Salze wird an anderer Stelle erfolgen.

### Beschreibung der Versuche.

Löst man 1.3 g Acetyl-brenztraubensäure ( $1/100$  Mol.) in 5 ccm Wasser und gibt 2.2 g *N*-Methyl-anilin dazu, so erwärmt sich die Flüssigkeit sehr stark und erstarrt nach dem Abkühlen zu einer braunen Masse, die schwer zu reinigen ist. In ätherischer Lösung vereinigen sich dieselben Komponenten (1.3 g Säure in 50 ccm Äther, 2.1 g *N*-Methyl-anilin) beim Schütteln, und bald scheidet sich ein dichter Niederschlag farbloser Prismen aus. Nach Umkrystallisation aus siedendem Äther schmolzen sie bei 85°; sie sind leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser. In

<sup>2)</sup> In alkoholischer Lösung findet Umwandlung in die isomere substituierte Aminosäure III statt.

<sup>3)</sup> vergl. W. Küster, Chemie der Zelle und Gewebe 12, 1 [1925].

der alkoholischen Lösung findet aber die Umlagerung zu III statt, so daß die anfänglich auftretende Rotfärbung mit Eisenchlorid allmählich verschwindet.

0.2472 g Sbst. (im Vakuum): 0.5940 g CO<sub>2</sub>, 0.1273 g H<sub>2</sub>O. — 8.828 mg Sbst. (im Vakuum): 0.475 ccm N (19°, 742 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (219.17). Ber. C 65.73, H 5.98, N 6.39. Gef. C 65.46, H 5.76, N 6.01.

Löst man molare Mengen der Säure und *N*-Methyl-anilin in einem Gemisch von Alkohol und Benzol, so werden durch Zusatz von Äther farblose Nadeln gefällt, die bei 58° sintern, worauf Braunfärbung und Verkohlung eintritt. Die wäßrige Lösung reagiert sauer, die alkoholische gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

0.3736 g Sbst. (im Vakuum): 0.8986 g CO<sub>2</sub>, 0.1967 g H<sub>2</sub>O. — 4.0876 mg Sbst. (im Vakuum): 0.23 ccm N (20°, 742 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 65.73, H 5.98, N 6.39. Gef. C 65.62, H 5.89, N 5.96.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung der Säure bei 20° tritt Veresterung ein. Nach der üblichen Isolierung wurden gelbliche, in Alkohol, Chloroform, Benzol leicht, in Äther schwer lösliche Prismen erhalten, die keinen genauen Schmelzpunkt aufweisen. Derselbe Stoff wird durch Eintragen von 0.5 g *N*-Methyl-anilin in eine Lösung von 1 g Äthoxalyl-aceton in 20 ccm Alkohol erhalten. Sobald sich eine Trübung einstellt, können mit Äther prismatische Krystalle gefällt werden. Ihr Schmelzpunkt ist ungenau, mit Eisenchlorid entsteht keine Farbreaktion.

0.1372 g Sbst. (im Vakuum): 0.3393 g CO<sub>2</sub>, 0.0831 g H<sub>2</sub>O. — 2.363 mg Sbst. (im Vakuum): 2.214 mg AgJ.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N (247.22). Ber. C 67.99, H 6.93, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 18.22. Gef. C 67.46, H 6.78, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 17.97.

Nitroso-äthoxalyl-essigsäure-[*N*-methyl-anilid] entsteht bei Zusatz von 1.2 g Amylnitrit zu der gut gekühlten Lösung von 2.2 g Äthoxalyl-essigsäure-[*N*-methyl-anilid] in 50 ccm Äthylat (1:50). Nach 1/2 Stde. beginnt ein farbloser, fein krystallinischer Niederschlag auszufallen. Nach 24-stdg. Stehen können 2.2 g des Natriumsalzes der Nitrosoverbindung isoliert werden. Nach Auflösen in wenig Wasser und vorsichtigem Ansäuern fällt ein dichter Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisiert, in farblose Nadeln vom Schmp. 143° übergeht. Ausbeute 1.8 g. Sie sind löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und in Alkalien, unlöslich in Wasser.

0.3174 g Sbst. (im Vakuum): 0.6513 g CO<sub>2</sub>, 0.1423 g H<sub>2</sub>O. — 5.976 mg Sbst. (im Vakuum): 0.532 ccm N (18°, 741 mm). — 4.725 mg Sbst. (im Vakuum): 3.936 mg AgJ.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (278.20). Ber. C 56.10, H 5.05, N 10.07, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 16.19.

Gef. „ 55.98, „ 5.01, „ 9.97, „ 15.98.

Wird die Lösung in 50-proz. Weingeist mit Mohrschem Salz versetzt, so tritt eine hellrote Färbung ein. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein hellroter, amorpher Niederschlag aus, der in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol löslich ist.

0.1058 g Sbst. (60°): 0.1978 g CO<sub>2</sub>, 0.0394 g H<sub>2</sub>O. — 3.239 mg Sbst. (60°): 0.275 ccm N (22°, 739 mm). — 0.3746 g Sbst. (60°): 0.0486 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Fe (610.22). Ber. C 51.15, H 4.29, N 9.18, Fe 9.15.

Gef. „ 51.00, „ 4.17, „ 9.31, „ 9.07.