

Die Glucosido-*o*-sulfamid-benzoesäure scheint also gegen Alkali viel empfindlicher zu sein, als z. B. das von E. Fischer dargestellte Succinamid-glucosid, welches, nach den Angaben Fischers, Fehlingsche Lösung erst bei längerem Kochen allmählich reduziert. Meine Substanz scheint hinsichtlich der Empfindlichkeit gegen Alkali dem von K. Maurer<sup>7)</sup> vor kurzem dargestellten Sarkosin-amid-glucosid ähnlicher zu sein, welches von *o*.I-*n*. Natronlauge schon in der Kälte rasch hydrolysiert wird.

#### Verseifung des Tetracetyl-glucosido-saccharins durch methylalkoholisches Ammoniak.

1.4 g Tetracetyl-glucosido-saccharin wurden in 50 ccm warmem Methylalkohol gelöst. Die beim Abkühlen auskristallisierte Menge ging beim darauffolgenden Einleiten von trockenem Ammoniak bei 0° rasch wieder in Lösung. Die stark ammoniakalische Lösung wurde 3 Stdn. bei 0° aufbewahrt und dann Ammoniak und Methylalkohol durch Abdampfen im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure verjagt. Der schließlich zurückbleibende Sirup wurde zwecks Entfernung des gebildeten Acetamids 3-mal mit je 10 ccm Essigester ausgekocht. Dabei erstarrte die Substanz zu einer weißen Masse. Ausbeute 1 g. Die Substanz wurde dann wieder in Methylalkohol gelöst, der Alkohol durch Einengen vertrieben und dann der Rückstand 2-mal mit Essigester ausgekocht.

Die im Vakuum getrocknete Substanz enthielt 4.8% N; für das Glucosido-saccharin berechnen sich 4.1%, für das Glucosido-*o*-sulfamid-benzoesäure-amid dagegen 7.7%. Bei einem anderen Verseifungsversuch wurde in ähnlicher Weise ein Produkt mit 6.45% N erhalten. Durch erneute 3-stdg. Behandlung dieser Substanz mit methylalkoholischem Ammoniak stieg der N-Gehalt auf 6.76%.

Die durch Verseifung des Tetracetylkörpers mit methylalkoholischem Ammoniak gewonnenen, aber noch nicht rein erhaltenen Produkte drehen das polarisierte Licht nach rechts.

### 320. Erich Benary:

#### Über die Acylierung von *N,N'*-Äthylen-bis-[ $\beta$ -amino-crotonsäure]- Derivaten und ähnlich konstituierten Verbindungen<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 14. Juli 1927.)

In einer Reihe früherer Arbeiten ist das Verhalten des  $\beta$ -Amino-crotonsäure-esters und verwandter Verbindungen untersucht worden, und zwar mit dem bisherigen Ergebnis, daß bei Einführung der Säurereste auf dem Wege der Kondensation der Aminoverbindungen mit Säureestern und Natriumäthylat bzw. ihrer Natriumsalze allgemein *N*-Derivate entstanden, während Säurechloride je nach Art der angewandten Amino-Verbindung oder des Säurechlorids sich verschieden verhielten, indem hier bald Angriff am Kohlenstoff, bald am Stickstoff erfolgte und gelegentlich

<sup>7)</sup> B. 59, 827 [1926].

<sup>1)</sup> Die Versuche mit den Äthylendiamin-Derivaten und mit Benzoyl-acetonamin hat Hr. Theodor Menke, vergl. Inaug.-Dissertat., Berlin 1927, diejenigen mit Formyl-aceton- und Formyl-acetophenon-anil Hermann Psille, Dissertat. Berlin 1924, ausgeführt.

auch *C*- und *N*-Derivate nebeneinander<sup>2)</sup> gebildet wurden. Dabei gelangte jedesmal Pyridin zwecks Bindung von Chlorwasserstoff zur Anwendung.

Wie schon angegeben war, hängt die Neigung zur Bildung von *C*- bzw. *N*-Derivaten stark von der Art der Substituenten *X* in den allgemein zur Untersuchung gelangten Verbindungen des Typus:  $R.C(NH.R') : CH.X$  ab, wobei *X* Gruppen wie  $COOC_2H_5$ ,  $CO.NH_2$ ,  $CN$  und  $CO.CH_3$ , *R* und *R'* Alkyl, Aryl oder Wasserstoff bedeutet. Substituenten am Stickstoff erhöhen begreiflicherweise die Tendenz zur Bildung von *C*-Derivaten. Die stärkste Neigung zur Bildung von *C*-Derivaten wurde beim Acetessigsäure-anilid<sup>3)</sup> beobachtet, dagegen waren im Falle  $X = CO.CH_3$  bisher nur *N*-Derivate erhalten worden, wie beim Acetyl-acetonamin und Benzoyl-acetonamin beschrieben, auch mit solchen Säurechloriden, die sonst die Entstehung von *C*-Derivaten begünstigen, wie z. B. Oxalesterchlorid<sup>4)</sup>. Hinsichtlich des bei Beginn der Untersuchungen aus Analogie-Gründen mit dem  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -amino-crotonsäure-ester auch als *C*-Derivat betrachteten Chloracetyl-acetyl-acetonamins<sup>5)</sup> erscheint wegen seiner Reaktionen nunmehr die Auffassung als *N*-Derivat gerechtfertigt. Denn letzteres liefert mit alkoholischem Ammoniak schon in der Kälte Chloracetamid und kein Oxy-pyrrol<sup>6)</sup>, wie ersterer. Die Pyrrol-Reaktion hat sich aber bisher in allen Fällen als Kriterium für das Vorliegen wahrer *C*-Chloracetyl-Derivate bewährt. Außerdem wird bei *C*-Derivaten der Säurerest nicht so leicht abgespalten. Andererseits kommt hier das Vorliegen eines *O*-Derivates, das sich durch Verschiebung der Wasserstoffatome von der Enolform herleiten könnte, nicht in Frage, weil Chloracetyl-acetyl-acetonamin bei der Umsetzung mit Kaliumsulphhydrat unter Sulfid-Bildung ohne Abspaltung des Säurerestes reagierte.

*O*-Derivate nehmen wir dagegen an, bei der Acylierung von Formyl-aceton-anil,  $C_6H_5.NH.CH : CH.CO.CH_3$  und Formyl-acetophenon-anil mit Chlor-acetylchlorid erhalten zu haben. Hier gelang die Kuppelung nur bei ersterem mit Hilfe von Pyridin, bei letzterem mußte sie bei Gegenwart von Natriumcarbonat vorgenommen werden. In den hier erhaltenen Chloracetyl-Derivaten haftete der Säurerest nur äußerst lose, denn mit kalten alkalischen Mitteln wurde er unter Rückbildung der Anile wieder abgespalten. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß sich diese Säurederivate von der Enolform der Anile ableiten, also die Konstitution:  $C_6H_5.N : CH.CH : C(R).O.Ac$  haben, wenn auch ein Angreifen der Acylreste am Stickstoff unter Bildung von Säurederivaten der Form:  $C_6H_5.N(Ac).CH : CH.CO.CH_3$  nicht unbedingt ausgeschlossen ist. Formyl-acetophenon-anil reagiert übrigens, wie gelegentlich festgestellt wurde, in normaler Weise mit Phenylhydrazin unter Hydrazon-Bildung.

Weiterhin wurden dann noch die Kupplungsprodukte aus Äthylen-diamin mit Acetessigester, Acetessigsäurenitril und Acetyl-aceton zur Untersuchung herangezogen, um vor allem zu prüfen, ob hier der Unterschied im Verhalten der Ester- und Nitril-Derivate gegenüber den Acetyl-aceton-Abkömmlingen in gleicher Weise, wie bisher beobachtet,

2) Benary, Hosenfeld, B. **55**, 3417 [1922].

3) Benary, Kerckhoff, B. **59**, 2548 [1926].

4) Benary, Reiter, Sönderop, B. **50**, 65 [1917].

5) Benary, B. **42**, 3912 [1909].

6) Benary, Silbermann, B. **46**, 1363 [1913].

auftreten würde. Bei letzterem mußte, wenn überhaupt die Fähigkeit zur Bildung von *C*-Derivaten vorhanden war, der Angriff am Kohlenstoff durch die Substitution am Stickstoff begünstigt werden. *N, N'*-Äthylen-bis-[ $\beta$ -amino-crotonsäure-ester] und das entsprechende Nitril lieferten nun ähnlich dem  $\beta$ -Amino-crotonsäure-ester *C*-Chloracetyl-Derivate der Form I ( $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$  bzw. CN). Denn beide Chloracetyl-Verbindungen ließen sich in Pyrrole verwandeln. Dasjenige aus dem Nitril war leider so unbeständig, daß es nicht rein isoliert werden konnte. Es wurde deshalb nur sein Formaldehyd-Kondensationsprodukt, für welches die Formel II anzunehmen ist, hergestellt. Beständig dagegen ist das Pyrrol III, das man aus dem Ester gewinnt. Es ähnelt in seinen Reaktionen denen des Pyrrols<sup>7)</sup>, welches aus  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -amino-crotonsäure-ester früher erhalten worden ist. Es wird von Eisenchlorid ähnlich zu einer indigoiden Substanz von roter Farbe oxydiert, der die Formel IV zuzuschreiben ist, und mit salpetriger Säure liefert es analog eine Isonitrosoverbindung (V) bzw. ein Nitrimin. Letzteres hat gleichfalls saure Eigenschaften, wie dies bei dem aus dem oben genannten Pyrrol erhaltenen und einigen ähnlichen Nitriminen der Fall war<sup>8)</sup>. Dies Verhalten wurde damals so gedeutet, daß die  $\text{N}(\text{NO}_2)$ -Gruppe Wasser unter Bildung einer Nitriminsäure-Gruppe:  $\text{N}:\text{N}(\text{O})(\text{OH})_2$  addiert, und es wurde angenommen, daß die luft-trocknen Substanzen, die sämtlich um 1 Mol. Wasser reicher waren, als die getrockneten, die Nitriminsäure-Gruppe enthielten. Damit stimmt überein, daß das neu hergestellte Nitrimin lufttrocken 2 Mol. Wasser mehr aufweist als nach dem Trocknen, wonach die trockne Substanz der Formel mit 2  $\text{N}(\text{NO}_2)$ -Gruppen entspricht, während die andere 2 Nitriminsäure-Reste enthält.

Die Chlorverbindung, die zur Herstellung des eben besprochenen Pyrrols dient, verhält sich auch sonst dem  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -amino-crotonsäure-ester ähnlich. Beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid liefert sie unter Abspaltung von Äthylendiamin den gleichen Thiophen-ester<sup>9)</sup> (VI), wie dieser. Erhitzt man sie über den Schmelzpunkt, so spaltet sie entsprechend Chloräthyl<sup>10)</sup> ab unter Bildung einer Substanz, der die Formel VII zuerteilt werden muß.

Behandelt man das aus Diacetonitril und Äthylendiamin leicht erhältliche *N, N'*-Äthylen-bis-diacetonitril,  $\text{NC}:\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{NH}:\text{CH}_2:\text{CH}_2:\text{NH}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}:\text{CN}$  (VIII), mit Acetylchlorid nach dem Pyridin-Verfahren, so entsteht ein dem Chloracetyl-Derivat (I) entsprechendes *C*-Acetyl-Derivat. Beweisend für das Vorliegen eines Kohlenstoffderivates ist hier sein Verhalten gegenüber Phenylhydrazin, mit dem es in Reaktion gebracht unter Abspaltung von Äthylendiamin den Pyrazol-Abkömmling IX liefert. Der sichere Nachweis für dessen Konstitution konnte durch Verseifung der Nitrilgruppe erbracht werden, wobei die bereits bekannte 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure<sup>11)</sup> gebildet wurde.

Des weiteren wurde sodann das Kuppelungsprodukt aus Äthylendiamin und Acetyl-aceton, das dem aus Acetessigeste entspricht, mit Chloracetylchlorid umgesetzt und ein in der Zusammensetzung analoges Chloracetyl-Derivat erhalten; jedoch war dieses von jenem im Verhalten ganz

<sup>7)</sup> Benary, Silbermann, 1. c.

<sup>8)</sup> Benary, Silberstrom, B. 52, 1605 [1919].

<sup>9)</sup> Benary, Bararian, B. 48, 593 [1915].

<sup>10)</sup> Benary, B. 43, 1065 [1910].

<sup>11)</sup> Knorr, B. 20, 1101 [1887].



**Beschreibung der Versuche.**

*N, N'*-Äthylen-bis-[ $\beta$ -amino- $\alpha$ -chloracetyl-crotonsäure-äthylester]  
(I, R = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Zu einem Gemisch von 26.8 g *N, N'*-Äthylen-bis-[ $\beta$ -amino-crotonsäure-äthylester] und 16 g Pyridin in 250 ccm absol. Äther läßt man unter Eis-Kochsalz-Kühlung und starkem Rühren tropfenweise 22.6 g Chloracetylchlorid zufließen. Man schüttelt dann noch einige Stunden bei Zimmer-Temperatur auf der Maschine und fügt darnach Wasser hinzu. Dabei fällt die Chloracetyl-Verbindung als gelblich gefärbter Krystallbrei aus, der, abgesaugt und mit Äther gewaschen, für weitere Umsetzungen verwendbar ist. Aus heißem Alkohol gewinnt man glänzende Nadeln, die bei 124° unersetzt schmelzen.

0.1347 g Subst.: 0.0881 g AgCl. — C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 16.21. Gef. Cl 16.18.

Verrührt man die Substanz mit einer alkoholischen Kaliumsulfhydrat-Lösung, so wird Äthylendiamin abgespalten, und es scheiden sich weiche Nadeln des 3-Oxy-5-thiotolen-4-carbonsäure-äthylesters<sup>13)</sup> vom Schmp. 64.5—66° aus. Erhitzt man das Chlorid auf 140—150°, so entweicht stürmisch Chloräthyl; die Gasentwicklung ist nach einigen Minuten beendet, und der Rückstand besteht aus dem

$\alpha$ -Acetyl-tetronsäure-bis-äthylendiamid (VII).

Man kocht ihn mit Alkohol aus und erhält ein krystallinisches, in organischen Lösungsmitteln kaum lösliches Pulver. Es ist aus viel Eisessig unkrystallisierbar und schmilzt dann bei 290° unt. Zers.

0.1329 g Subst.: 0.2660 g CO<sub>2</sub>, 0.0621 g H<sub>2</sub>O. — 0.1419 g Subst.: 11.5 ccm N (21°, 785 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 54.55, H 5.20, N 9.09. Gef. C 54.59, H 5.23, N 9.02.

*1,1'*-Äthylen-bis-[3-oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäure-äthylester] (III).

Läßt man 50 g der eben beschriebenen Chloracetyl-Verbindung gut verschlossen mit der 10-fachen Menge einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absol. Alkohol bei 35—40° stehen, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkelbraun, und der gebildete Pyrrol-carbonsäure-ester fällt im Laufe von 24 Stdn. teilweise aus. Die Ausscheidung wird beim Kühlen der Reaktionsmischung mit Eis vermehrt. Man saugt ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Die Ausbeute beträgt etwa 15% der theoretischen. Aus Wasser oder Alkohol gewinnt man weiche Nadeln, die sich von 160° an dunkel färben und zwischen 180—200° verkohlen.

0.1433 g Subst.: 0.3111 g CO<sub>2</sub>, 0.0851 g H<sub>2</sub>O. — 0.1666 g Subst.: 11.3 ccm N (2°, 770 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.34, H 6.59, N 7.69. Gef. C 59.19, H 6.65, N 7.71.

Den Fichtenspan färbt das Pyrrol intensiv rot. Mit alkoholischem Eisenchlorid entsteht eine dunkelbraunrote Färbung. Äther, Benzol und Chloroform lösen die Substanz nicht, Wasser mäßig. In wäßriger Kalilauge löst sie sich unter Braunfärbung. Säuert man die Lösung mit Essigsäure an und fällt mit Bleiacetat, so erhält man als Niederschlag ein stickstoff-freies Bleisalz.

<sup>13)</sup> Benary, Bararian, B. 48, 593 [1915].

Beim Stehen mit konz. Salzsäure färbt sich die Lösung des Pyrrols allmählich dunkelgrün. Da hierbei nichts Krystallisiertes isoliert werden konnte, wurde diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

1.1'-Äthylen-bis-[5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäure-äthylester-2-indigo] (IV).

Die Substanz fällt als roter Niederschlag binnen kurzem aus, wenn man eine wäßrige Lösung des Esters III mit Eisenchlorid versetzt. Man wäscht ihn mit Alkohol und Äther, da er in den meisten Mitteln so gut wie unlöslich ist. Zur Analyse wurde mit Alkohol ausgekocht. Im Capillarrohr verkohlt die Substanz allmählich von 200° ab.

0.1919 g Sbst.: 0.4157 g CO<sub>2</sub>, 0.0909 g H<sub>2</sub>O. — 0.2178 g Sbst.: 14.1 ccm N (22°, 753 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.0, H 5.60, N 7.78. Gef. C 59.08, H 5.30, N 7.29.

Die ungenauen Analysenwerte sind wohl darauf zurückzuführen, daß ein regelrechtes Umkrystallisieren nicht möglich war. Beim Versuch, mit Hilfe von Eisessig dies zu erreichen, trat Zersetzung ein. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine dunkelgrüne Lösung, aus der mit Wasser eine ebenso gefärbte Substanz ausfällt.

1.1'-Äthylen-bis-[2-isonitroso-3-keto-5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäure-äthylester] (V).

Versetzt man eine konz. wäßrige Lösung gleicher Teile des Esters III und Natriumnitrit unter Eiskühlung tropfenweise mit verd. Salzsäure, so scheidet sich beim Stehen die Isonitrosoverbindung in citronengelben Prismen aus. Sie läßt sich aus Alkohol, Wasser oder Aceton umkrystallisieren. Sie schmilzt dann unter vorheriger, bei ca. 160° beginnender Dunkelfärbung bei 168° unter lebhafter Zersetzung.

0.1757 g Sbst.: 0.3300 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O. — 0.2002 g Sbst.: 23.4 ccm N (19°, 760 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 51.88, H 5.21, N 13.27. Gef. C 51.73, H 5.11, N 13.38.

Trägt man in die Eisessig-Lösung dieser Substanz allmählich die gleiche Menge Natriumnitrit ein, wobei Erwärmung zu vermeiden ist, so fällt mit Wasser das entsprechende Nitrimin, der

1.1'-Äthylen-bis-[2-nitrimino-3-keto-5-methyl-pyrrolin-4-carbonsäure-äthylester]

in hellbraunen, glänzenden Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser enthält die lufttrockne Substanz 2 Mol. Wasser, die beim Erhitzen im Vakuum über Phosphorperoxyd auf 120° entweichen.

0.1247 g Sbst. verloren 0.0832 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.98. Gef. H<sub>2</sub>O 6.69.

0.1014 g Sbst.: 0.1681 g CO<sub>2</sub>, 0.0387 g H<sub>2</sub>O. — 0.0981 g Sbst.: 15.3 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 45.00, H 4.17, N 17.50. Gef. C 45.21, H 4.28, N 18.19.

Das Nitrimin zersetzt sich im Capillarrohr explosionsartig gegen 198°; es löst sich leicht in schwach alkalischen Flüssigkeiten, aus denen es beim Ansäuern unverändert ausfällt. Man erhält es auch direkt aus dem Ester III mit Natriumnitrit und Eisessig, aber mit schlechter Ausbeute.

*N, N'*-Äthylen-bis-diacetonitril (VIII).

Versetzt man eine wäßrige Lösung von Diacetonitril mit einer 10-proz. Äthylendiamin-Lösung in Wasser, so erfolgt sofort unter Ammoniak-Abspaltung und Erwärmung Reaktion. Es empfiehlt sich, die Umsetzung in essigsaurer Lösung vorzunehmen, wobei sie vollständig verläuft. Man versetzt daher zuvor die Äthylendiamin-Lösung mit überschüssiger Essigsäure. Nach dem Vermischen der Lösungen scheidet sich das Reaktionsprodukt bald als voluminöser Niederschlag aus, nach 12-stdg. Stehen vollständig. Aus Alkohol gewinnt man seidenweiche Nadeln, die bei 194–195° schmelzen. In Wasser und Äther sind sie unlöslich.

0.1429 g Sbst.: 0.3317 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O. — 0.1946 g Sbst.: 49.8 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 63.16, H 7.43, N 29.47. Gef. C 63.31, H 7.44, N 29.46.

*N, N'*-Äthylen-bis-[α-(chlor-acetyl)-diacetonitril] (I, R = CN).

19 g fein pulverisiertes Nitril und 18 g Pyridin versetzt man in der üblichen Weise bei Eiskühlung mit 23 g Chlor-acetylchlorid. Die nach Zusatz von Wasser ausfallende Chlorverbindung enthält leicht noch unangegriffene Substanz wegen deren Unlöslichkeit in Äther. Man tut daher gut, die getrocknete Substanz nochmals in gleicher Weise mit Pyridin und Chlor-acetylchlorid zu behandeln. Die in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Chlorverbindung läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren und bildet dann prismatische Nadeln vom Schmp. 220°.

0.1969 g Sbst.: 27.8 ccm N (19°, 760 mm). — 0.2377 g Sbst.: 0.1990 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 16.34, Cl 20.65. Gef. N 16.20, Cl 20.71.

*1,1'*-Äthylen-bis-[3-oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäurenitril].

Läßt man das oben beschriebene Chlorid mit der 10-fachen Menge an alkoholischem Ammoniak bei Zimmer-Temperatur stehen, so geht es im Laufe von 1–2 Tagen völlig in Lösung unter Dunkelbraunfärbung der Flüssigkeit. Die Bildung des Pyrrols läßt sich leicht mit Hilfe des Fichtenspanns nachweisen, der kirschrot gefärbt wird. Versetzt man die Lösung mit Äther, so fällt das Pyrrol als brauner, amorpher Niederschlag aus. Es ließ sich nicht in trockner Form isolieren, weil es sich beim Absaugen an der Luft sofort unter Schwarzfärbung zersetzte. Infolgedessen wurde auf seine Reingewinnung verzichtet und nur das Formaldehyd-Kondensationsprodukt (II) hergestellt. Zu dem Zwecke wurde die erhaltene Pyrrol-Lösung im Vakuum verdampft, der sich oberflächlich allmählich schwarz färbende Rückstand mit wenig warmem Wasser übergossen und die filtrierte Flüssigkeit mit Formaldehyd-Lösung und etwas verd. Salzsäure versetzt. Es entstand rasch eine rotbraune Fällung, die mit Alkohol ausgekocht wurde. Ein KrySTALLISATIONSMITTEL ließ sich für die Substanz nicht finden.

0.0921 g Sbst.: 16.0 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1001 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 770 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 20.0. Gef. N 19.98, 19.92.

*N, N'*-Äthylen-bis-[α-acetyl-diacetonitril].

Die Kupplung des *N, N'*-Äthylen-bis-diacetonitrils mit Acetylchlorid wird in analoger Weise, wie mit Chlor-acetylchlorid beschrieben,

vorgenommen. Auch hier ist es zwecks völliger Umsetzung nötig, die Acetylierung zu wiederholen. Die Acetylverbindung bildet aus Alkohol weiche Nadeln, die bei 230° schmelzen.

0.1279 g Sbst.: 0.2874 g CO<sub>2</sub>, 0.0767 g H<sub>2</sub>O. — 0.1105 g Sbst.: 19.8 ccm N (22°, 765 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 61.31, H 6.57, N 20.44. Gef. C 61.28, H 6.71, N 20.34.

In Äther löst sich die Substanz nicht. Kochen mit verd. Schwefelsäure oder alkoholischer Salzsäure verändert nicht. Erwärmt man sie 2—3 Stdn. mit etwas Alkohol und überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so entsteht das

1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäurenitril (IX).

Es fällt nach beendeter Reaktion auf Zugabe von Essigsäure aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es weiche, weiße Nadeln vom Schmp. 89—90°. In Wasser und Äther ist es nicht löslich.

0.1522 g Sbst.: 0.4076 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O. — 0.1364 g Sbst.: 25.7 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 73.09, H 5.58, N 21.32. Gef. C 73.04, H 5.72, N 21.27.

Das Nitril läßt sich nur schwer verseifen. Man muß es 40—50 Stdn. mit einer alkoholisch-wäßrigen Kalilauge zu dem Zwecke kochen. Man verdampft dann auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und säuert die filtrierte Lösung an. Die ausfallende Säure war identisch mit der von Knorr<sup>14)</sup> beschriebenen 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure.

*N, N'*-Äthylen-bis-[*N*-(chlor-acetyl)-(acetyl-acetonamin)] (X).

In der üblichen Weise läßt man unter Eiskühlung zu einer Mischung von 22.4 g Acetylaceton-äthylendiamin und 16 g Pyridin in absol. Äther 22.6 g Chlor-acetylchlorid zufließen. Man muß sofort nach beendeter Reaktion Wasser hinzugeben, da bei längerem Stehen Zersetzung eintritt. Die Chlorverbindung fällt, weil unlöslich in Äther, sofort aus. Aus Alkohol gewinnt man sie in Nadeln vom Schmp. 108°.

0.2921 g Sbst.: 0.2216 g AgCl. — C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 18.79. Gef. Cl 18.77.

Beim Übergießen mit alkoholischer Salzsäure ist der Geruch nach Chlor-acetylchlorid zu beobachten, beim Erwärmen der nach Chlor-essigester. Beim Stehen mit alkohol. Ammoniak geht die Substanz allmählich unter Braunfärbung in Lösung. Pyrrol-Bildung war dabei mit Hilfe des Fichtenspens nicht zu bemerken. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum hinterblieb eine braune, amorphe, wasser-lösliche Masse. Verreibt man die Chlorverbindung mit der gleichen Menge Ätzkali in Alkohol unter Eiskühlung, so erfolgt unter Gelbfärbung der Lösung Umwandlung zum

*N, N'*-Äthylen-bis-[*N*-(oxy-acetyl)-(acetyl-acetonamin)]  
(analog X).

Nach kurzem Stehen bei Zimmer-Temperatur säuert man an, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um. Man gewinnt so weiße Nadeln, die sich

<sup>14)</sup> B. 20, 1101 [1887].

im Kapillar-Rohr von 260° an allmählich dunkel färben und bei 275° unt. Zers. schmelzen.

0.1384 g Sbst.: 0.2859 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O. — 0.1791 g Sbst.: 12.7 ccm N (22°, 760 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 56.47, H 7.06, N 8.24. Gef. N 56.33, H 7.20, N 8.37.

Die Substanz ist im Gegensatz zu der Chlorverbindung sehr beständig. In konz. Schwefelsäure, auch warmer, löst sie sich ohne Veränderung. Auch Kochen mit alkohol. Kali oder wässriger und alkohol. Salzsäure greift sie nicht an. Bei höherer Temperatur unter Druck erfolgt völlige Zersetzung. Mit Phenyl-hydrazin fand keine Umsetzung statt.

#### *N,N'*-Äthylen-bis-[*N*-benzoyl-(acetyl-acetonamin)].

Die Kuppelung mit Benzoylchlorid wurde in gleicher Weise, wie mit Chlor-acetylchlorid vorgenommen. Wegen der Zersetzlichkeit ist auch hier sofortige Wasser-Zugabe nach Ausführung der Umsetzung erforderlich. Man wäscht die ausgeschiedene Substanz mit Wasser, Alkohol und Äther aus. Man erhält aus warmem Alkohol silberglänzende Nadeln, die bei 192° schmelzen.

0.1172 g Sbst.: 0.3109 g CO<sub>2</sub>, 0.0661 g H<sub>2</sub>O. — 0.2224 g Sbst.: 12.9 ccm N (17°, 770 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.22, H 6.48, N 6.18. Gef. C 72.35, H 6.48, N 6.58.

Beim Stehen mit alkohol. Salzsäure wird *N,N'*-Äthylen-bis-benzamid vom Schmp. 247° abgespalten, neben Benzoesäure und Acetyl-aceton, die man nach Verdampfen der Lösung im Vakuum mit Alkohol fortwäscht.

#### *N*-Benzoyl-[benzoyl-acetonamin]

erhält man aus Benzoyl acetonamin in der 20-fachen Menge absol. Äther mit Pyridin und Benzoylchlorid in der üblichen Weise. Auf Zugabe von Wasser fällt die Hauptmenge der Substanz aus; ein Teil befindet sich noch im Äther gelöst und krystallisiert beim Verdunsten aus, nachdem man die Äther-Lösung vorher mit Wasser gut ausgeschüttelt hat. Die Substanz bildet aus Alkohol oder Äther lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 114°.

0.1427 g Sbst.: 0.4033 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O. — 0.1083 g Sbst.: 5.20 ccm N (20°, 755 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 76.98, H 5.66, N 5.28. Gef. C 77.08, H 5.47, N 5.43.

Beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure findet Spaltung in Benzamid, Benzoyl-aceton und Benzoesäure statt.

#### *N*-Acetyl-[benzoyl-acetonamin]

entsteht aus Benzoyl-acetonamin mit Acetylchlorid und Pyridin in Äther bei der üblichen Arbeitsweise. Nach Zusatz von Wasser zu dem Reaktionsgemisch wird die Äther-Lösung verdunstet und der Rückstand aus Alkohol oder Äther unkrystallisiert. Das Produkt bildet weiche, verfilzte Nadeln vom Schmp. 101°.

0.1599 g Sbst.: 0.4155 g CO<sub>2</sub>, 0.0943 g H<sub>2</sub>O. — 0.2029 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 748 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 70.94, H 6.40, N 6.90. Gef. C 70.87, H 6.61, N 6.87.

Alkoholische Salzsäure zersetzt die Verbindung sofort in Benzoyl-aceton, Ammoniak und Essigester. Beim mehrstündigen Erwärmen mit Phenyl-hydrazin auf dem Wasserbade entsteht das 3-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol<sup>15)</sup> vom Sdp. 335°.

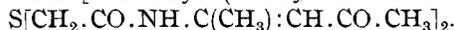
*N, N'*-Äthylen-bis-[benzoyl-acetonamin]

gewinnt man aus 2 Mol. Benzoyl-aceton und 1 Mol. Äthylendiamin in alkohol. Lösung beim Stehen. Nach mehreren Stunden erfolgt Abscheidung kleiner weißer Blättchen, die in Äther unlöslich sind und nach dem Umkrystallisieren bei 183° schmelzen.

0.1711 g Sbst.: 0.4759 g CO<sub>2</sub>, 0.1032 g H<sub>2</sub>O. — 0.1345 g Sbst.: 9.52 ccm N (19°, 761 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.75, H 6.95, N 8.11. Gef. C 75.86, H 6.75, N 8.11.

Thio-bis-[*N*-acetyl-(acetyl-acetonamin)],



Versetzt man eine alkohol. Lösung von [Chlor-acetyl]-[acetyl-acetonamin] mit einer solchen von Kaliumsulfhydrat, so tritt Reaktion unter Erwärmung ein, die man durch Kühlen mäßigt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung farbloser Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 123° schmelzen.

0.1691 g Sbst.: 0.3345 g CO<sub>2</sub>, 0.00982 g H<sub>2</sub>O. — 0.1706 g Sbst.: 0.1242 g BaSO<sub>4</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 53.82, H 6.47, S 10.26. Gef. C 53.95, H 6.50, S 10.0.

Läßt man [Chlor-acetyl]-[acetyl-acetonamin] mit alkohol. Ammoniak bei Zimmer-Temperatur stehen, so scheidet sich Ammoniumchlorid aus. Die Lösung enthält Chlor-acetamid. Etwaige Pyrrol-Bildung ist mit dem Fichtenspan nicht nachweisbar.

*O*-[Chlor-acetyl]-[formyl-aceton-anil].

5 g Formyl-aceton-anil<sup>16)</sup> wurden in eine Lösung von 4 g Pyridin in absol. Äther eingetragen und unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Umschütteln 4 g Chlor-acetylchlorid in Verdünnung mit absol. Äther zugetropft. Nach 3—4-stdg. Stehen versetzt man mit Wasser und kühlt ab. Es scheiden sich dann Krystalle ab, die mit Wasser, dann mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Man gewinnt so weiße Nadeln vom Schmp. 137.5°.

0.1640 g Sbst.: 0.0984 g AgCl. — C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. Cl 14.92. Gef. Cl 14.85.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Äther und Alkohol, nicht in Wasser. Mit kaltem alkohol. Kali oder Ammoniak wird Formylaceton-anil zurückgebildet.

*O*-[Chlor-acetyl]-[formyl-acetophenon-anil].

5 g Formyl-acetophenon-anil<sup>17)</sup> werden mit 2.8 g Natriumcarbonat innig vermischt und dazu langsam unter guter Eis-Kochsalz-Kühlung unter Umrühren 4.6 g Chlor-acetylchlorid hinzugetropft. Dann wurde noch zur Vervollständigung der Reaktion 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit Wasser ausgelaugte Masse wurde mit wenig Alkohol durchgerührt, dann das Ausgeschiedene abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

<sup>15)</sup> Knorr, B. 20, 1101 [1887].

<sup>16)</sup> Thielepape, B. 55, 129 [1922].

<sup>17)</sup> Claisen, B. 20, 2191 [1887].

Aus heißem Alkohol gewinnt man die Substanz in gefiederten, sternförmig vereinigten Spießen vom Schmp. 144°. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Alkohol.

0.1896 g Sbst.: 0.0919 g AgCl. —  $C_{17}H_{14}O_2NCl$ . Ber. C 11.84. Gef. C 11.99.

Kaltes alkohol. Kali spaltet unter Bildung von Formyl-acetophenon-anil. Beim Kochen mit verd. Salzsäure tritt Spaltung ein; es tritt Geruch nach Acetophenon auf und in der Lösung befindet sich Anilin.

Formyl-acetophenon-anil-Phenyl-hydraxon.

Erhitzt man molekulare Mengen Formyl-acetophenon-anil und Phenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure  $\frac{1}{2}$  Stde., so scheidet sich beim Abkühlen eine in Alkohol und Äther unlösliche, in Chloroform leicht lösliche Substanz ab. Beim Füllen der Chloroform-Lösung mit Alkohol gewinnt man weiße Täfelchen vom Schmp. 225—226°.

0.1240 g Sbst.: 0.3663 g  $CO_2$ , 0.0667 g  $H_2O$ . — 0.1243 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{21}H_{19}N_3$ . Ber. C 80.47, H 6.11, N 13.41. Gef. C 80.55, H 6.00, N 12.86.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Hydraxon mit dunkelblaugrüner Farbe.

### 321. Andor Récsei: Chinon-disulfone.

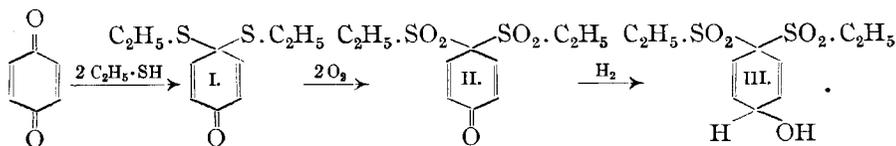
(Eingegangen am 27. Juni 1927.)

Als „Chinon-disulfone“ sollen Verbindungen  $O:Ar:(SO_2.R)_2$  bezeichnet werden, die an Stelle des einen Chinon-Sauerstoffs zwei Sulfongruppen enthalten. Solche Körper sind bisher nicht bekannt.

Die Einwirkung von Mercaptanen auf Chinone wurde von Posner<sup>1)</sup> in einer eingehenden Arbeit untersucht. Es sind hierbei nur Additionsprodukte an die Doppelbindungen erhalten worden. Posner<sup>2)</sup> beschäftigte sich dann in einer Reihe von Abhandlungen auch mit den verschiedenen Reaktionen der Mercaptane und stellte nach Untersuchung der Kondensationsprodukte von ungesättigten Ketonen mit Mercaptanen fest, daß durch den Einfluß einer Doppelbindung die Fähigkeit der Carbonylgruppe „Mercaptane zu binden“ deutlich abgeschwächt und unter der Einwirkung zweier Doppelbindungen gänzlich aufgehoben wird. Bei Chinonen hält Posner eine Mercaptol-Bildung für nicht möglich.

Diese Regel scheint nicht von allgemeiner Gültigkeit zu sein, da, wie ich gefunden habe, die eine Carbonylgruppe sowohl des 1,4-Benzochinons, wie des 1,4-Naphthochinons in Gegenwart von wasser-entziehenden Mitteln mit Mercaptanen sich zu kondensieren vermag, während die zweite Ketogruppe nicht zur Reaktion gebracht werden kann.

1,4-Benzochinon kondensiert sich mit Äthylmercaptan unter Bildung des Benzochinon-mercaptols (I), welches oxydiert das Benzochinon-disulfon (II) liefert:



<sup>1)</sup> A. 336, 85 [1904]; Journ. prakt. Chem. [2] 80, 277 [1909].

<sup>2)</sup> B. 35, 803 [1902], 37, 502 [1904].