

gemachte Base wurde, wie unter 9. beschrieben, bei 150° abgebaut, worauf die Reaktionsprodukte auf ihren Tritiumgehalt analysiert wurden (s. Tab. I).

d) *Radioaktive Verseuchung der Apparatur*: Die Verseuchung der Zersetzungsapparatur war geringer als die Meßgenauigkeit. In einem Abbau einer nichtradioaktiven Base unmittelbar nach einem Abbau einer radioaktiven Base wurden nur nichtradioaktive Zersetzungsprodukte isoliert.

HANS FIESSLMANN und WERNER EHMANN *)

Über Methylendesoxybenzoine, VII¹⁾

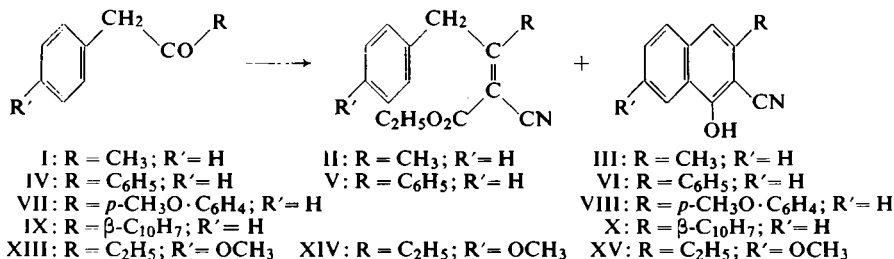
Über die Kondensation von Desoxybenzoin und ähnlicher Ketone mit Cyanessigester

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 9. Mai 1958)

Desoxybenzoin kondensiert mit Cyanessigester unter gleichzeitigem Ringschluß zu 1-Hydroxy-2-cyan-3-phenyl-naphthalin.

Nach A. C. COPE und Mitarbb.²⁾ lassen sich Ketone mit Cyanessigester mittels Ammoniumacetat/Eisessig kondensieren, wenn das entstehende Wasser azeotrop laufend entfernt wird. Aus Desoxybenzoin (IV) sollte so der α -Cyan- β , γ -diphenylcrotonsäureester (V) entstehen. Das erhaltene Reaktionsprodukt zeigte jedoch nicht die erwarteten Eigenschaften. Vielmehr war es in heißem Alkali löslich und gab mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine grüne Farbreaktion. Nun hatten die genannten Autoren bereits beobachtet, daß bei der Umsetzung von Methyl-benzyl-keton (I) mit Cyanessigester neben dem normalen Kondensationsprodukt, dem α -Cyan- β -methyl- γ -phenyl-crotonsäureester (II), in geringer Menge das 1-Hydroxy-2-cyan-3-methylnaphthalin (III) entstanden war.



*) Aus der Dissertat. Univ. Erlangen 1952.

¹⁾ VI. Mitteil.: H. FIESSLMANN und H. LINDNER, Chem. Ber. 89, 1799 [1956].

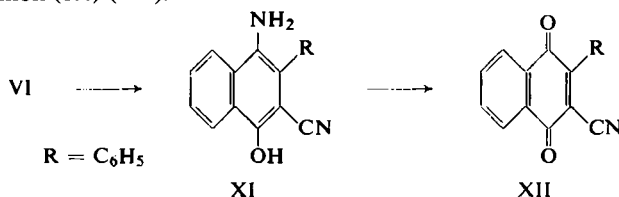
²⁾ A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. 59, 2327 [1937]; A. C. COPE, C. M. HOFMANN, C. WYCKOFF und E. HARDENBERGH, ebenda 63, 3452 [1941]; vgl. E. J. CRAGOE, C. M. ROBB und J. M. SPRAGUE, J. org. Chemistry 15, 381 [1950].

Alkalilöslichkeit und Eisen(III)-chlorid-Reaktion ließen vermuten, daß der von A. C. COPE²⁾ beobachtete Nebenweg hier zur Hauptreaktion geworden war. Tatsächlich konnte auch ein Methyläther und durch Kupplung mit Benzoldiazoniumsulfat ein Azofarbstoff erhalten werden. Ebenso stimmten die Analysenwerte auf ein 1-Hydroxy-2-cyan-3-phenyl-naphthalin (VI), das durch Ringschluß unter Alkoholabspaltung entstanden sein mußte.

Die genannten Autoren konnten das aus Methyl-benzyl-keton erhaltene II durch Erhitzen mit Acetamid in III umwandeln³⁾. Der Zusatz von Acetamid bei unseren Kondensationen sowie der Ersatz von Benzol durch Toluol als Umwälzmittel brachten jedoch keine Ausbeuteverbesserungen. Mit Cyanessigsäure selbst trat keine Umsetzung ein. Versuche, die Cyangruppe in VI zu verseifen, verliefen ergebnislos. Ähnliches wurde bereits bei anderen *o*-disubstituierten Nitrilen beobachtet⁴⁾.

In analoger Weise führte die Umsetzung von 4-Methoxy-desoxybenzoin (VII) mit Cyanessigester zum 1-Hydroxy-2-cyan-3-[*p*-methoxy-phenyl]-naphthalin (VIII) und von Benzyl- β -naphthyl-keton (IX) zum 1-Hydroxy-2-cyan-3- β -naphthyl-naphthalin (X). Im letzteren Falle wurde zur Kondensation ein Gemisch von Benzyl- α - und β -naphthyl-keton verwendet, wie es aus Phenylessigsäurechlorid und Naphthalin nach Friedel-Crafts in Acetylentetrachlorid bei 0° entstand⁵⁾. Dabei trat nur das β -Isomere in Reaktion, während das α -Isomere zurückgewonnen wurde. Auch Versuche mit reinem α -Isomeren zeigten, daß keinerlei Umsetzung erfolgt war.

Der aus VI erhaltene rote Azofarbstoff konnte mit Natriumdithionit in Dioxan zum 1-Hydroxy-2-cyan-3-phenyl-4-amino-naphthalin (XI) gespalten werden. Dieses lieferte mit Kaliumdichromat in Schwefelsäure das orangegelbe 2-Cyan-3-phenyl-naphthochinon-(1.4) (XII).



Versuche, die Reaktion auch auf das dem Desoxybenzoin ähnlich gebaute Cyclohexyl-benzyl-keton⁶⁾ bzw. Δ^1 -Cyclohexenyl-benzyl-keton⁷⁾ zu übertragen, blieben erfolglos. Beim Äthyl-[*p*-methoxy-benzyl]-keton⁸⁾ (XIII) konnte neben dem α -Cyan- β -äthyl- γ -[*p*-methoxy-phenyl]-crotonsäureester (XIV) auch in geringer Menge das 1-Hydroxy-2-cyan-3-äthyl-7-methoxy-naphthalin (XV) isoliert werden. *p*-Methoxyacetophenon, Benzylacetophenon und Acenaphthenon ergaben nur die normalen

³⁾ Vgl. hierzu auch J. A. McRAE und L. MARION, *Canad. J. Res., Sect. B* **15**, 480 [1937]; *C.* **1938** **1**, 4039.

⁴⁾ P. PFEIFFER und K. MATTON, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **44**, 1113 [1911]; P. PFEIFFER, J. ENGELHARDT und W. ALFUSS, *Liebigs Ann. Chem.* **467**, 164 [1928].

⁵⁾ P. RUGGLI und M. REINERT, *Helv. chim. Acta* **9**, 67 [1926].

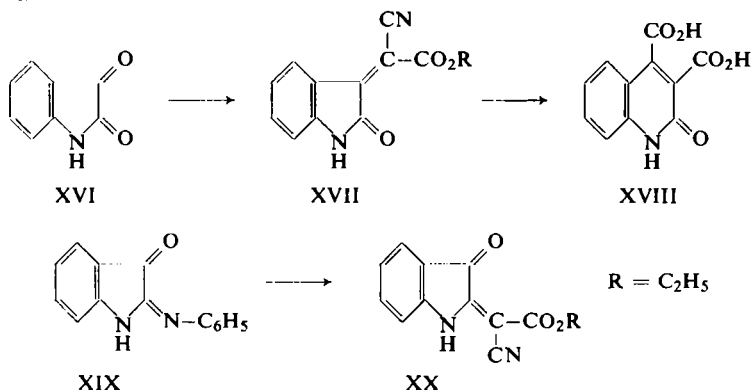
⁶⁾ C. D. NENITZESCU und E. CIORANESCU, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **69**, 1820 [1936].

⁷⁾ H. BERGS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 238 [1934].

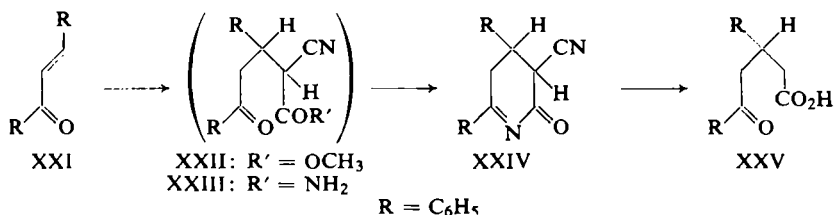
⁸⁾ F. v. WESSELY, E. KERSCHBAUM, A. KLEEDORFER, F. PRILLINGER und E. ZAJIC, *Mh. Chem.* **73**, 127 [1941].

Kondensationsprodukte. Mit Phenyl- α -naphthyl-keton, *o*-Benzoyl-benzoesäure und Anthron fand keine Umsetzung statt. Benzoin und Benzil reagierten nicht mit Cyanessigester, sondern mit dem anwesenden Ammoniumacetat unter Bildung von 2.3.5.6-Tetraphenyl-pyrazin bzw. 2.4.5-Triphenyl-oxazol⁹⁾. Isatin (XVI) lieferte ein normales β -Kondensationsprodukt, den [2-Oxo-indolinyliden-(3)]-cyanessigester (XVII), der bei der sauren Verseifung in Chinolon-(2)-dicarbonsäure-(3.4) (XVIII) überging. Das in dunkelroten Blättchen vom Schmp. 239–240° kristallisierende XVII löst sich in methanol. Kalilauge mit violetter Farbe, die beim Kochen in Kirschrot übergeht.

Das mit Isatin- α -anil (XIX) erhaltene rote Produkt vom Schmp. 216–217° löst sich ebenfalls in der Hitze in methanol. Kalilauge, aber mit indigoblauer Farbe und läßt sich daraus unverändert wieder ausfällen. Auch mit Säure tritt keine Verseifung ein. Es kann sich also nur um den [3-Oxo-indolinyliden-(2)]-cyanessigester (XX) handeln.



Wird Benzalacetophenon (XXI) in der angegebenen Weise mit Cyanessigsäuremethyl- oder -äthylester umgesetzt, so erfolgt Michael-Addition (XXII), Ersatz der Estergruppe durch die Säureamidgruppe (XXIII) und Ringschluß zum 2-Keto-3-cyan-4.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyridin (XXIV).



Die gleiche Verbindung wurde bereits von E. P. KOHLER und B. L. SOUTHER¹⁰⁾ sowie von C. BARAT¹¹⁾ aus XXI und Cyanacetamid mittels Natriumalkoholats bzw. Piperidins und nachfolgender Wasserabspaltung erhalten. Die Identität konnte durch

⁹⁾ F. R. JAPP und W. H. WILSON, J. chem. Soc. [London] **49**, 825, 829 [1886].

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **44**, 2903 [1922]; E. P. KOHLER, A. GRAUSTEIN und D. R. MERRILL, ebenda **44**, 2536 [1922].

¹¹⁾ J. Indian chem. Soc. **7**, 321 [1930].

Überführung in die entsprechende 3-Carbomethoxy-Verbindung bewiesen werden. XXIV liefert mit Dimethylsulfat einen Methyläther und läßt sich durch Erhitzen mit konz. Salzsäure in Eisessig zur β -Phenyl- γ -benzoyl-buttersäure (XXV) aufspalten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

1-Hydroxy-2-cyan-3-phenyl-naphthalin (VI): 58.8 g (0.3 Mol) *Desoxybenzoin*, 56.5 g (0.5 Mol) *Cyanessigsäure-äthylester*, 18 g (0.3 Mol) Eisessig, 5 g Ammoniumacetat und 150 ccm Benzol werden in einer Umwälzapparatur zur kontinuierlichen Wasserabscheidung 14 Std. im Ölbad auf 160° erhitzt. Dabei werden portionsweise weitere 15 g Ammoniumacetat zugefügt. Im Wasserabscheider sammeln sich ca. 30 ccm Flüssigkeit, die aus Wasser, Essigsäure, Benzol, Cyanessigeste und Ammoniumacetat bestehen. Das Reaktionsgemisch wird gut mit Wasser gewaschen, Benzol und überschüssiger Cyanessigeste (ca. 22 g) im Wasserstrahlvak. und Desoxybenzoin i. Hochvak. entfernt. Der braune Rückstand wird in wenig heißem Eisessig gelöst, woraus sich VI in schwach rosa gefärbten Nadeln abscheidet. Ausb. 26 g (34.7% d. Th.). Zur weiteren Reinigung wird in heißer verd. Natronlauge gelöst, mit verd. Salzsäure ausgefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 179 bis 180°.

$C_{17}H_{11}NO$ (245.3) Ber. C 83.23 H 4.52 N 5.71 Gef. C 83.38 H 4.72 N 5.82

VI löst sich in heißer Natronlauge; eine alkohol. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid Grünfärbung. Mit kalter konz. Schwefelsäure tritt keine Veränderung ein, in der Hitze löst es sich unter Dunkelrotfärbung. Erhitzen mit 30-proz. Kalilauge, konz. Salzsäure, Eisessig und 70-proz. Schwefelsäure sowie entsprechende Versuche im Einschlußrohr bei 120–140° führten nicht zur Verseifung. Ebenso wenig gelang es, das Hydrochlorid des Iminoäthers mit Alkohol und Chlorwasserstoff zu erhalten.

Methyläther: 1 g VI wird unter Erwärmen in 15 ccm 8-proz. Natronlauge gelöst, mit 1 ccm Dimethylsulfat geschüttelt und $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Die abgeschiedenen Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 144°; Ausb. 0.9 g (85% d. Th.).

$C_{18}H_{13}NO$ (259.3) Ber. C 83.37 H 5.06 N 5.41 Gef. C 83.53 H 5.38 N 5.59

Kupplung mit Benzoldiazoniumsulfat: Zu 12.3 g (0.05 Mol) VI und 5 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Methanol fügt man eine aus 5 g Anilin bereitete Benzoldiazoniumsulfatlösung. Die entstehende, rote, schleimige Fällung wird nach einigem Stehenlassen mit gesättigter Natriumchloridlösung versetzt, wobei sie allmählich in das feinverteilte hellere Natriumsalz des Farbstoffs übergeht. Dieses wird abgesaugt, mit Natriumchloridlösung gewaschen und in Wasser gelöst. Beim Ansäuern fällt der dunkelrote Farbstoff aus, der aus Eisessig umkristallisiert werden kann. Die roten Kristalle zersetzen sich bei ca. 205° unter heftiger Gasentwicklung. Ausb. 16 g (91% d. Th.).

$C_{23}H_{15}N_3O$ (349.4) Ber. C 79.06 H 4.33 N 12.03 Gef. C 79.34 H 4.41 N 12.11

Der Farbstoff ist mit roter Farbe löslich in Methanol, Äthanol und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Hydroxy-2-cyan-3-phenyl-4-amino-naphthalin-hydrochlorid (entspr. XI): 12 g des oben erhaltenen Azofarbstoffs werden auf dem sied. Wasserbad in 200 ccm Dioxan gelöst und mit gesättigter Natriumdithionitlösung (ca. 50 g) versetzt, bis bleibende Orangefärbung eintritt. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure wird die organische Schicht abgetrennt, das Dioxan i. Vak. abdestilliert, der Rückstand gut mit Wasser durchgeschüttelt und das orange gelbe

*) Schmp. unkorrigiert.

Kristallpulver abgesaugt. Zur Reinigung kann in Methanol gelöst und mit Petroläther versetzt werden, wobei sich beim Reiben das Hydrochlorid als farbloses Kristallpulver, das sich oberhalb 200° zersetzt, abscheidet. Ausb. 8.5 g (88% d. Th.).

$C_{17}H_{12}N_2O \cdot HCl$ (296.7) Ber. C 68.81 H 4.42 N 9.44 Gef. C 68.50 H 4.36 N 9.56

Das Hydrochlorid ist schwer löslich in Wasser, Salzsäure, Eisessig, Benzol, löslich in heißem Methanol, Nitrobenzol und Anisol oder Gemischen aus Methanol/Wasser oder Dioxan/Wasser. In Alkali löst es sich mit gelber bis gelbgrüner Farbe und reduziert dann Silbernitrat- und Kaliumpermanganatlösung augenblicklich.

2-Cyan-3-phenyl-naphthochinon-(1.4) (XI): 1 g *XI-Hydrochlorid* wird in 30 ccm Dioxan/Wasser (3:1) bei ca. 80° gelöst und mit 0.5 g Kaliumdichromat in 2 ccm 50-proz. Schwefelsäure versetzt. Nach 1 stdg. Stehenlassen wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält gelborange Nadeln, die sich bei ca. 130° zitronengelb färben und bei 177–177.5° schmelzen. Ausb. 0.8 g (91% d. Th.).

$C_{17}H_9NO_2$ (259.3) Ber. C 78.75 H 3.50 N 5.41 Gef. C 79.07 H 3.68 N 5.48

XII ist leicht löslich in Dioxan, Eisessig, schwerer in Methanol; mit Wasserdampf nicht flüchtig.

1-Hydroxy-2-cyan-3-[p-methoxy-phenyl]-naphthalin (VIII): 34 g (0.15 Mol) *4-Methoxy-desoxybenzoin (VII)*, 14.9 g (0.15 Mol) *Cyanessigsäure-methylester*, 12 g Eisessig (0.2 Mol) und 150 ccm Benzol werden in der Umlaufapparatur 7 Std. auf 170–180° erhitzt. Dabei werden portionsweise 20 g Ammoniumacetat zugesetzt und wie oben aufgearbeitet. Bei der Destillation werden 20 g VII zurückerhalten; der Rückstand liefert, mit Eisessig verrieben, farblose Stäbchen, die, aus Eisessig umkristallisiert, bei 233–234° schmelzen. Ausb. 4 g (10% d. Th.).

$C_{18}H_{13}NO_2$ (275.3) Ber. C 78.53 H 4.76 Gef. C 78.52 H 4.78

Eine alkohol. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid Grünfärbung. Mit heißer Natronlauge tritt Lösung ein, ebenso mit konz. Schwefelsäure unter Orangerotfärbung. *VIII* kuppelt mit Benzoldiazoniumsulfatlösung zu einem roten Farbstoff.

Methyläther: 0.5 g *VIII* werden in 10 ccm 10-proz. Natronlauge heiß gelöst, mit 1 ccm Dimethylsulfat versetzt, unter öfterem Umschütteln 2 Std. stehengelassen und dann 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Der abgeschiedene Methyläther wird aus Methanol umkristallisiert. Lange farblose Nadeln vom Schmp. 157°. Ausb. 0.3 g (57% d. Th.).

$C_{19}H_{15}NO_2$ (289.3) Ber. C 78.87 H 5.23 Gef. C 78.76 H 5.47

Benzyl- α - und β -naphthyl-ke-ton: 70 g *Naphthalin* und 95 g *Phenylessigsäurechlorid*, gelöst in 400 ccm Acetylentetrachlorid, werden im Verlauf von 3 Std. bei 0 bis –5° mit 99 g gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach 2 Tagen wird mit Eis und konz. Salzsäure zersetzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an der Ölpumpe fraktioniert. Dabei erhält man 114 g des Isomerengemisches vom Sdp._{0,03} 176–179°, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol unscharf zwischen 57° und 77° schmilzt.

1-Hydroxy-2-cyan-3- β -naphthyl-naphthalin (X): 49.3 g (0.2 Mol) des oben erhaltenen Isomerengemisches, 34 g (0.3 Mol) *Cyanessigsäure-äthylester*, 12 g Eisessig (0.2 Mol) und 100 ccm Benzol werden 8 Std. im Ölbad auf 140–160° erhitzt. Dabei werden portionsweise 9.5 g Ammoniumacetat zugegeben. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird das Lösungsmittel abdestilliert; anschließend gehen an der Ölpumpe bei 194–196°/0.05 Torr 20 g Benzyl- α -naphthyl-ke-ton über, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 66–67° schmelzen. (Sie geben die für das α -Isomere charakteristische gelbgrüne Farbreaktion mit heißem Alkohol und konz. Schwefelsäure⁵⁾). Der zu einer dunklen, harzigen Masse erstarrte Rückstand wird

mit wenig heißem Eisessig behandelt und die nach dem Abkühlen verbleibenden Kristalle in heißer Natronlauge gelöst, mit verd. Salzsäure gefällt und aus Eisessig umkristallisiert. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 239–240°. Ausb. 10 g (40% d. Th., bez. auf umgesetztes β -Keton).

$C_{21}H_{13}NO$ (295.3) Ber. C 85.41 H 4.44 N 4.75 Gef. C 85.13 H 4.61 N 4.83

X gibt in alkohol. Lösung mit Eisen(III)-chlorid eine schwache Grünfärbung. Lösungsfarbe in heißer konz. Schwefelsäure dunkelrot.

Das zurückgewonnene Benzyl- α -naphthyl-keton vom Schmp. 66–67° reagiert unter den obigen Bedingungen nicht mit Cyanessigestern.

Methyläther: Darst. wie oben. Aus 1 g X, 80 ccm 5-proz. Natronlauge und 3 ccm Dimethylsulfat werden nach dem Umkristallisieren aus Eisessig 0.7 g (68% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 188° erhalten.

$C_{22}H_{15}NO$ (309.4) Ber. C 85.41 H 4.89 Gef. C 85.18 H 5.28

Kupplung mit Benzoldiazoniumsulfat: Eine Lösung von 5 g X und 2.5 g Natriumhydroxyd in 70 ccm Methanol wird mit einer aus 1.8 g Anilin bereiteten Benzoldiazoniumsulfatlösung versetzt und die erhaltene dunkelrote Lösung wie oben aufgearbeitet. Aus Methanol rote Kristalle, die sich ab ca. 175° zersetzen. Ausb. 5.5 g (81% d. Th.).

$C_{27}H_{17}N_3O$ (399.4) Ber. C 81.18 H 4.29 Gef. C 81.15 H 4.19

α -Cyan- β -äthyl- γ -[p-methoxy-phenyl]-crotonsäure-äthylester (XIV) und 1-Hydroxy-2-cyan-3-äthyl-7-methoxy-naphthalin (XV): 35.6 g (0.2 Mol) Äthyl-[p-methoxy-benzyl]-keton (XIII), 28.3 g (0.25 Mol) Cyanessigsäure-äthylester, 12 g (0.2 Mol) Eisessig und 100 ccm Benzol werden 8 Stdn. auf 160° erhitzt, während dieser Zeit portionsweise mit 10 g Ammoniumacetat versetzt und wie oben aufgearbeitet. Dabei werden 13 g XIII zurückerhalten. Nach dem Überdestillieren aller flüchtigen Bestandteile an der Ölpumpe wird das Destillat mit Methylchlorid versetzt, wobei sich XV in Form farbloser Kristalle abscheidet. Aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 191°, die im UV violett fluoreszieren. Ausb. 3 g (6.6% d. Th.).

$C_{14}H_{13}NO_2$ (227.3) Ber. C 73.99 H 5.76 N 6.16 Gef. C 73.85 H 5.66 N 6.21

XV ist löslich in heißer Natronlauge und kuppelt mit Benzoldiazoniumsalz zu einem roten Azofarbstoff.

Das oben verbliebene Filtrat wird an der Ölpumpe destilliert, dabei geht XIV als schwach gelbes Öl bei 173°/0.4 Torr über. Ausb. 8 g (14.7% d. Th.).

$C_{16}H_{19}NO_3$ (273.3) Ber. C 70.31 H 7.01 N 5.12 Gef. C 70.16 H 6.83 N 5.21

α -Cyan- β -[p-methoxy-phenyl]-crotonsäure-methylester: 60 g (0.4 Mol) p-Methoxy-acetophenon, 39.6 g (0.4 Mol) Cyanessigsäure-methylester, 24 g (0.4 Mol) Eisessig, 30 g Ammoniumacetat und 100 ccm Benzol werden wie oben 20 Stdn. auf 160–180° erhitzt, mit Wasser gewaschen und destilliert. Bei 166–169°/0.2 Torr geht ein zähes, schwach gelbes Öl über, das beim Anreiben mit Methanol erstarrt. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 73–74°. Ausb. 40 g (44% d. Th.).

$C_{13}H_{13}NO_3$ (231.2) Ber. C 67.53 H 5.67 N 6.06 Gef. C 67.72 H 5.66 N 6.12

α -Cyan- β -phenyl- γ -benzyl-crotonsäure-methylester: Aus 42 g (0.2 Mol) ω -Benzyl-acetophenon 19.8 g (0.2 Mol) Cyanessigsäure-methylester, 12 g (0.2 Mol) Eisessig, 15 g Ammoniumacetat und 150 ccm Benzol werden nach 11 stdg. Erhitzen auf 160–180° erhalten; 15 g unverändertes Keton, 22 g (38% d. Th.) Kondensationsprodukt vom Sdp._{0.05} 177–178° als zähes Öl, das beim Anreiben mit Methanol erstarrt. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 81°.

$C_{19}H_{17}NO_2$ (291.3) Ber. C 78.34 H 5.88 Gef. C 78.41 H 6.00

Acenaphthenyliден-cyanessigsäure-methylester: 25.2 g (0.15 Mol) *Acenaphthenon*, 15 g (0.15 Mol) *Cyanessigsäure-methylester*, 9 ccm Eisessig, 5 g Ammoniumacetat und 100 ccm Benzol werden wie oben 10 Stdn. auf 160–180° erhitzt. Die beim Abkühlen abgeschiedenen Kristalle werden aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe Stäbchen vom Schmp. 197°. Ausb. 24 g (65% d. Th.). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure orangerot.

$C_{16}H_{11}NO_2$ (249.3) Ber. C 77.09 H 4.45 N 5.62 Gef. C 77.30 H 4.62 N 5.35

[2-Oxo-indolinyliден-(3)]-cyanessigsäure-methylester (XVII): 14.7 g (0.1 Mol) *Isatin*, 12.5 g (0.125 Mol) *Cyanessigsäure-methylester*, 5 ccm Eisessig, 3.5 g Ammoniumacetat und 150 ccm Benzol werden wie oben 3 Stdn. auf 120–140° erhitzt. Das beim Abkühlen auskristallisierende XVII wird aus Eisessig umkristallisiert. Dunkelrote Blätter, die bei 239–240° (Zers.) schmelzen. Ausb. 20 g (88% d. Th.). In methanol.-wäßriger Kalilauge mit blavioletter Farbe löslich, die beim Kochen nach Kirschrot umschlägt.

$C_{12}H_8N_2O_3$ (228.2) Ber. C 63.15 H 3.54 N 12.28 Gef. C 63.04 H 3.63 N 12.38

Chinolon-(2)-dicarbonsäure-(3.4) (XVIII): 23 g (0.1 Mol) XVII werden mit 50 ccm Eisessig und 80 ccm konz. Salzsäure 10 Stdn. erhitzt und dabei portionsweise mit weiteren 100 ccm Säure versetzt. Die nach dem Abkühlen abgeschiedenen Kristalle werden mit wenig heißer Kalilauge gelöst und das Kaliumsalz nach dem Filtrieren mit Methanol gefällt. Dieses wird heiß in Wasser gelöst und XVIII tropfenweise mit Salzsäure ausgefällt. Aus Wasser oder Eisessig erhält man farblose Stäbchen, die bei 300° zu sintern beginnen und bei etwa 350° schmelzen¹²⁾. Sie geben mit Eisen(III)-chlorid Orangefärbung.

$C_{11}H_7NO_5$ (233.2) Ber. C 56.65 H 3.03 N 6.01 Gef. C 56.40 H 3.21 N 6.02

[3-Oxo-indolinyliден-(2)]-cyanessigsäure-methylester (XX): 22.3 g (0.1 Mol) *Isatin- α -anil*, 12.5 g (0.125 Mol) *Cyanessigsäure-methylester*, 5 ccm Eisessig, 4 g Ammoniumacetat und 150 ccm Benzol werden wie oben 5 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Die abgeschiedenen roten Kristalle werden aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 217°. Ausb. 15 g (65% d. Th.). In methanol. Kalilauge mit indigoblaue Farbe löslich, die auch beim Kochen bestehen bleibt. XX kann hieraus mit Säure unverändert wieder ausgefällt werden.

$C_{12}H_8N_2O_3$ (228.2) Ber. C 63.15 H 3.54 N 12.28 Gef. C 63.27 H 3.79 N 12.46

2-Keto-3-cyan-4.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyridin (XXIV): 104.1 g (0.5 Mol) *Benzalacetophenon*, 49.5 g (0.5 Mol) *Cyanessigsäure-methylester* (davon 25 g sofort, der Rest nach 5 Stdn.), 30 g (0.5 Mol) Eisessig, 60 g Ammoniumacetat, die portionsweise eingetragen werden, und 200 ccm Benzol werden 47 Stdn. auf 160–170° erhitzt. Die nach dem Abkühlen abgeschiedenen Kristalle werden mit Benzol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Die grünstichig gelben Prismen schmelzen bei 228–230° und fluoreszieren im UV hellblau. Sie lösen sich in heißer wäßr. Kalilauge. Ausb. 70 g (51% d. Th.).

$C_{18}H_{14}N_2O$ (274.3) Ber. C 78.81 H 5.14 N 10.21 Gef. C 78.91 H 5.05 N 10.44

Methyläther: 1.44 g (0.005 Mol) XXIV werden in 10 ccm 10-proz. Natronlauge und 2 ccm Methanol gelöst und bei 60° unter häufigem Umschütteln nach und nach mit 3 ccm Dimethylsulfat versetzt. Der abgeschiedene Methyläther wird durch Umkristallisieren aus Methanol oder Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 234° erhalten. Ausb. 1 g (70% d. Th.).

$C_{19}H_{16}N_2O$ (288.3) Ber. C 79.14 H 5.59 N 9.72 Gef. C 78.86 H 5.55 N 9.55

2-Keto-3-carbomethoxy-4.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyridin: 2.75 g (0.01 Mol) XXIV werden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, über Nacht stehengelassen, in 50 ccm Methanol

¹²⁾ E. ZRIKE und H. G. LINDWALL, J. Amer. chem. Soc. 58, 49 [1936], geben einen Schmp. höher als 340° an.

gegossen und nach 24 Stdn. mit Wasser ausgefällt. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 166° (in Übereinstimmung mit E. P. KOHLER¹⁰⁾). Ausb. 2 g (66% d. Th.).

β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (XXV): 5.5 g (0.2 Mol) XXIV werden in 40 ccm Eisessig 6 Stdn. gekocht und während dieser Zeit portionsweise 30 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Nach dem Ausfällen mit Wasser wird aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 156°. Ausb. 3.9 g (72% d. Th.).

C₁₇H₁₆O₃ (268.3) Ber. C 76.10 H 6.01 Gef. C 75.84 H 5.92

HANS FIESELMANN und WERNER EHMANN*)

Über Methylendesoxybenzoine, VIII¹⁾

Über die Umsetzung von γ -Ketosäuren mit Ammoniumacetat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 9. Mai 1958)

β -Aroyl-propionsäuren kondensieren mit Ammoniumacetat unter Dimerisierung und Bildung von Pyrrolon-(2)-Derivaten.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Kondensation von Desoxybenzoin und verwandten Verbindungen mit Cyanessigester versuchten wir auch γ -Ketosäuren vom Typ der β -Benzoyl-propionsäure nach der von A. C. COPE und Mitarbb.²⁾ angegebenen Methode umzusetzen. Mit β -Benzoyl-propionsäure selbst wurde in guter Ausbeute eine gelbe Verbindung erhalten, die aber nicht das erwartete Kondensationsprodukt sein konnte. Vielmehr wurde sie auch ohne Cyanessigester gebildet, wenn man β -Benzoyl-propionsäure mit Ammoniumacetat und Benzol längere Zeit in einer Umwälzapparatur erhitzte. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben die Bruttoformel C₂₀H₁₇NO₃ (I) und zeigten, daß eine Molekülverdopplung erfolgt und gleichzeitig Stickstoff in das Molekül eingetreten war. Dieser konnte nur heterocyclisch gebunden sein, da beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure keine Veränderung eintrat und erst längeres Kochen mit methanol. Kalilauge diesen als Ammoniak entfernte. Gleichzeitig wurde dabei wieder β -Benzoyl-propionsäure gebildet.

Von den drei vorhandenen Sauerstoffatomen mußten zwei einer Carboxylgruppe angehören, da es gelang, einen Methyl- bzw. Äthylester zu erhalten. Ersterer entstand auch, wenn zur Umsetzung von vorne herein der β -Benzoyl-propionsäure-methylester verwendet wurde.

*) Aus der Dissertat. Univ. Erlangen 1952.

1) VII. Mittel.: H. FIESELMANN und W. EHMANN, Chem. Ber. **91**, 1706 [1958], vorstehend.

2) A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2327 [1937]; A. C. COPE, C. M. HOFMANN, C. WYCKOFF und E. HARDENBERGH, ebenda **63**, 3452 [1941].