

Acylderivate cyclischer Verbindungen, 16. Mitt.:¹

Über Farbreaktionen cyclischer Di- und Tricarbonylverbindungen mit Aminosäuren. Zur Synthese des o-Diacetylbenzols

Von

R. Riemschneider, H. G. Kaahn und L. Hörner

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem²

(Eingegangen am 8. August 1960)

Ausgehend vom o-Diacetylbenzol (I) werden 49 I-analoge cyclische Verbindungen mit zwei oder drei nachbarständigen Carbonylfunktionen auf ihr Verhalten gegenüber Aminosäuren (Farbstoffbildung) geprüft. — Als geeignete Vorstufe einer „reduktiven“ Synthese von I wird weiterhin³ ein Acetophenon mit o-ständiger COX-Gruppe (VI) vorgeschlagen.

Verbindungen mit zwei bzw. drei nachbarständigen Carbonylfunktionen, die ebenso wie das o-Diacetylbenzol (I) mit Aminosäuren und Aminen unter Farbstoffbildung reagieren, waren schon vor der Entdeckung von I bekannt. Nach *S. Ruhemann*⁴ und *E. Abderhalden*⁵ reagieren α -Aminosäuren mit Triketohydrindenhydrat (II, = Ninhydrin) unter Blauviolett-färbung.

*V. J. Harding*⁶ und *S. Moore*⁷ haben diese Reaktion zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für Aminosäuren ausgearbeitet. *O. Folin*⁸ fand, daß auch das 1,2-Naphthochinon-4-sulfonat (III) mit Aminosäuren Färbung gibt. Diese Reaktion läßt sich ebenfalls zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuren heranziehen. Für den qualitativen Nachweis von Aminosäuren

¹ 14. Mitt., Naturwiss. **47**, 279 (1960); 15. Mitt., l. c. Fußnote 31.

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ *R. Riemschneider* und *G. Kassahn*, 9. Mitt., Mh. Chem. **90**, 579 (1959); *R. Riemschneider*, 4. Mitt. Dtsch. Bund.-Pat. Anm. R 21 633 IV b/12 o vom 5. 8. 1957. — Vgl. auch l. c. Fußnote 31.

⁴ *S. Ruhemann*, J. Chem. Soc. [London] **97**, 2025 (1910); ebenda **99**, 1486 (1911).

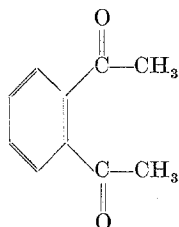
⁵ *E. Abderhalden* und *A. E. Lampe*, Z. physiol. Chem. **81**, 473 (1912).

⁶ *V. J. Harding* und *R. M. Mc Lean*, J. Biol. Chem. **20**, 217 (1915).

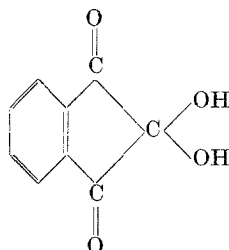
⁷ *S. Moore* und *W. H. Stein*, J. Biol. Chem. **176**, 376 (1948).

⁸ *O. Folin*, J. Biol. Chem. **51**, 377 (1922).

sei das *o*-Benzochinon (IV) genannt, das nach *E. Fischer* und *H. Schrader*⁹ mit Aminosäuren stark gefärbte Verbindungen von bisher noch nicht aufgeklärter Konstitution bildet.

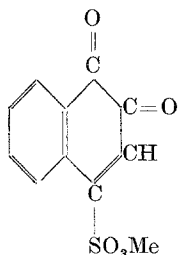


I

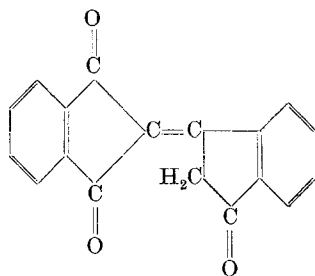


II

Als weiteres qualitatives Reagens auf Aminogruppen ist das Anhydro-bis-indandion (V) von Interesse, das nach *C. Liebermann*¹⁰ mit Aminen beim Kochen in Eisessig unter Bildung einer blau gefärbten Verbindung reagiert und nach *G. Wanag*¹¹ unter gleichen Bedingungen auch mit Aminosäuren eine rotviolette bis blaue Färbung gibt.



III



V

o-Diacetylbenzol (I), das auf Anregung von *C. Weygand*¹² in unserem Laboratorium seit 1939 bearbeitet wird¹³, reagiert mit Aminosäuren, Peptiden und nativem Eiweiß unter intensiver Blau- bzw. Violett-färbung. I bietet nach unserer Auffassung¹⁴ als Aminosäurereagens gegenüber Ninhydrin insofern gewisse Vorteile, als die Farbstoffbildung bereits bei Raumtemperatur eintritt. Außerdem zeichnen sich die aus I und Aminosäuren gebildeten Farbstoffe durch große Beständigkeit aus¹⁴. Auch zum Nachweis von aliphatischen, aromatischen und heterocycli-

⁹ *E. Fischer* und *H. Schrader*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 525 (1910).

¹⁰ *C. Liebermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 3137 (1897).

¹¹ *G. Wanag*, Z. analyt. Chem. **122**, 119 (1941).

¹² Privatmitteilung vom 5. 4. 1939.

¹³ *R. Riemschneider*, Gazz. chim. Ital. **77**, 607 (1947). Diese 1. Mitt. wurde am 12. 9. 1940 bei der Redaktion hinterlegt (Eingangsdatum).

¹⁴ *R. Riemschneider* und *C. Weygand*, 3. Mitt., Mh. Chem. **86**, 201, 690 (1955). Vgl. auch 1. Mitt., Gazz. chim. Ital. **77**, 607 (1947) und *R. Riemschneider* und *M. Somplatzki*, unveröffentl. Manuskript, 105 Seiten, 1952.

Tabelle

Lfd. Nr.	Cyclische Verbindungen mit 2 oder 3 Carbonylfunktionen	Schmp. °C	Sdp. °C (mm)	Farbst.-Bildg.	Lit.
1	1,2-Diacetyl-benzol (I)	39	148 (20)	+	14, 13, 15
2	1,3-Diacetyl-benzol	30	—	—	13
3	1,4-Diacetyl-benzol	112	—	—	13
4	1-Acetyl-2-propionyl-benzol	—	149—151 (11)	+	14
5	1-Acetyl-3-propionyl-benzol	—	142—145 (9)	—	14
6	1,2-Dipropionyl-benzol	25	—	+	14
7	1,3-Dipropionyl-benzol	25	—	—	14
8	o-Acetylbenzophenon	77	156 (0,6)	—	Exp. T.
9	3-Äthyl-1,2-diacetyl-benzol	—	141 (2,0)	+	1
10	5-Äthyl-1,3-diacetyl-benzol	56	—	—	16
11	6-Äthyl-1,3-diacetyl-benzol	106	—	—	14, 16
12	2,4,6-Triäthyl-1,3-diacetyl-benzol	77	—	—	17
13	1,2,3-Triacetyl-benzol	149	—	+	1
14	1,3,5-Triacetyl-benzol	162	—	—	16
15	4-Nitro-1,2-diacetyl-benzol	—	144—147 (4)	+	18
16	Phthalaldehyd	56	—	+	19
17	ω, ω' -Dibrom-1,2-diacetyl-benzol	103	—	—	20
18	o-Acetylbenzoesäure	115	—	—	18
19	o-Acetylbenzoesäure-methylester	—	137—139 (14)	—	Exp. T.
20	o-Acetylbenzoesäure-äthylester	—	144—146 (14)	—	Exp. T.

	158—160 (14)	Exp. T.
21	o-Acetylbenzoesäure-benzylester	—	—
22	o-Propionylbenzoesäure	88	21
23	o-Benzoylbenzoesäure	94	22
24	o-Acetylbenzamid	122	23
25	19 N-Substitutionsprodukte des o-Acetylbenzamid (aus o-Acetyl-benzoylchlorid und 19 verschiedenen Aminen)	s. Lit.	—
43	trans-4,5-Diacetyl-cyclohexen-(1)	—	23
44	cis-4,5-Diacetyl-cyclohexen-(1)	123—127 (14)	24
45	trans-1-Methyl-4,5-diacetyl-cyclohexen-(1)	132—134 (15)	25
46	trans-1,2-Dimethyl-4,5-diacetyl-cyclohexen-(1)	135 (18)	25
47	2,3-Diacetyl-bicyclo [2,2,1] hepten-(5)	37	26
48	1,2-Diacetyl-cyclohexan	52	24, 25
49	1,2-Diacetyl-cyclopentadien (Mono-Enolform)	—	—
50	1,2-Diacetyl-cyclopentadien (Mono-Enolform)	31	24
		120 (13)	27

- ¹⁵ W. Winkler, Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 256 (1948).
¹⁶ R. Riemschneider, 2. Mitt., Gazz. chim. Ital. **81**, 479 (1951).
¹⁷ L. Gattermann, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1125 (1899).
¹⁸ R. Riemschneider und H. G. Kassahn, 5. Mitt., Chem. Ber. **92**, 1705 (1959).
¹⁹ F. Weygand und D. Trietjen, Chem. Ber. **84**, 625 (1951).
²⁰ J. O. Halford und B. Weissmann, J. org. Chem. **17**, 1651 (1952).
²¹ P. L. de Benneville, J. org. Chem. **6**, 462 (1941).
²² G. Heller, Angew. Chem. **19**, 699 (1906); Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3631 (1908).
²³ R. Riemschneider und H. G. Kassahn, 8. Mitt., Mh. Chem. **90**, 575 (1959).
²⁴ R. Riemschneider und K. Preuß, 11. Mitt., Mh. Chem. **90**, 924 (1959); vgl. auch G. O. Schenck, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 741 (1944).
²⁵ R. Riemschneider und P. Klaus, unveröffentlicht.
²⁶ M. W. Goldberg und P. Müller, Helv. chim. Acta **21**, 1699 (1938).
²⁷ R. Riemschneider und M. Krüger, 7. Mitt., Mh. Chem. **90**, 573 (1959).

sehen Aminen läßt sich I nach *F. Weygand*²⁸ und eigenen Untersuchungen¹⁴ ausgezeichnet verwenden.

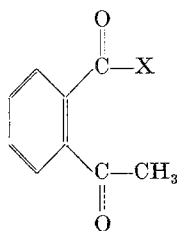
Abwandlung des o-Diacetylbenzol-Moleküls: In den Jahren 1945—1960 haben wir gemeinsam mit *H. Oelsner*, *M. Somplatzki* und *W. Stuck* geprüft, inwieweit sich das I-Molekül abwandeln läßt, ohne daß seine Fähigkeit zur Farbstoffbildung verloren geht. Einige Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in der Tabelle auf S. 1036 u. 1037 zusammengestellt: Die o-Stellung der Carbonylfunktionen am Ringsystem ist offensichtlich eine der Voraussetzungen für die Farbstoffbildung: Nr. 1, 4, 6, 9, 13, 15, 16, 44—48. Die Einführung einer weiteren o-ständigen Acylgruppe ins I-Molekül (Nr. 13) verstärkt die Tendenz zur Farbstoffbildung nicht¹. Allerdings lassen sich auf Grund dieser Tatsache keine sicheren Voraussagen über die Eignung von 1,2,4-Tri- und 1,2,4,5-Tetraacetylbenzol²⁹ als Aminosäurereagens machen. Die Anwesenheit einer Äthylgruppe im I-Molekül vermindert die Fähigkeit zur Farbstoffbildung nicht (Nr. 9), dagegen wird durch Einführung einer Nitrogruppe in 4-Stellung (Nr. 15) die Farbstoffbildungstendenz herabgesetzt, jedoch nicht aufgehoben. Die Prüfung eines Chlorsubstitutionsproduktes von I scheiterte bisher an der Unmöglichkeit, 2-Äthyl-3,6-dichlorbenzoesäure vom Schmp. 147° über das Chlorid in 3,6-Dichlor-I überführen zu können. — Der Benzolring läßt sich durch eine Reihe anderer Ringsysteme ersetzen, die jedoch mindestens eine Doppelbindung im Ring enthalten (z. B. Nr. 44 bis 48). Keinerlei Farbstoffbildung mit Aminosäuren zeigt das sogenannte o-Diacetylcyclopentadien (Nr. 50), wohl bedingt durch die Verlagerung des Tautomeriegleichgewichtes zum Fulvensystem hin.

Wie wir feststellen konnten, kommen als Carbonylfunktionen enthaltende o-ständige Gruppen in Betracht: $-\text{CO} \cdot \text{H}$, $-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und $-\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Ob und inwieweit eine Verzweigung des aliphatischen Restes R der Acylgruppe $-\text{CO} \cdot \text{R}$ möglich ist, z. B. R = Isopropyl, ist noch nicht bekannt²⁹. Daß der Substituent R der Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ wiederum keine beliebige funktionelle Gruppe sein darf, läßt sich am ω, ω' -Dibrom-o-diacetylbenzol (Nr. 17) zeigen. Ebenso wird bei einem Ersatz des Restes R in der Acylgruppe $-\text{CO} \cdot \text{R}$ durch andere Substituenten, z. B. $-\text{C}_6\text{H}_5$ (Aryl), $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH} \cdot \text{R}$ oder $-\text{NR}_2$, die Fähigkeit zur Farbstoffbildung aufgehoben. Dies zeigen das o-Acetylbenzophenon (Nr. 8) und die in der Tabelle unter Nr. 18, 22 und 23 angeführten o-Acylbenzoesäuren, die Ester der o-Acetylbenzoesäure (Nr. 19—21), das o-Acetylbenzamid (Nr. 24) und seine N-Substitutionsprodukte (Nr. 25—43).

²⁸ *F. Weygand, H. Weber, E. Maekawa und G. Eberhardt*, Chem. Ber. **89**, 1994 (1956).

²⁹ Entsprechende Syntheserversuche sind im Gange.

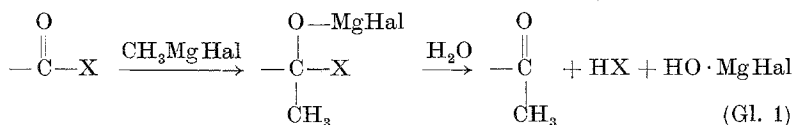
Weitere Versuche zur Ausarbeitung einer *o*-Diacetylbenzol(I)-Synthese: Als Ausgangsmaterial für eine möglichst wenige Stufen umfassende I-Synthese bieten sich, wie bereits früher³ betont, vor allem *o*-Acetylbenzoesäure und Phthalsäure an. Eine direkte Synthese von I aus einer Verbindung vom Typ VI setzt voraus, daß das „reduktive“, zur Einführung der Methylgruppe dienende Reagens mit $-\text{CO} \cdot \text{X}$ rascher reagiert als mit der bereits vorhandenen Acetylgruppe.



X = Hal, OR, N<; u. a.

VI

Die normalerweise für X zunächst in Betracht zu ziehenden Substituenten Hal und Methoxyl sind für eine direkte I-Synthese aus VI ungeeignet. X muß ein Substituent sein, dessen Bindungsverhältnisse zur CO-Gruppe verhältnismäßig labil sind, so daß seine Abtrennung nach erfolgter Umsetzung mit einem geeigneten, die Methylgruppe einführenden Reagens ohne Schwierigkeit erfolgen kann, etwa durch Hydrolyse, wenn man eine Umsetzung mit Methylmagnesiumhalogenid betrachtet:



Im Rahmen unserer Untersuchungen von N-substituierten *o*-Acetylbenzoesäureamiden, von denen wir bereits 19 Derivate beschrieben haben, lag es deshalb nahe, eine Verbindung HNR_2 mit genügend schwach basischen Eigenschaften zu suchen, die sich noch bequem genug mit VI (X = Hal) zum Amid umsetzen läßt, andererseits jedoch nach weiterer Reaktion dieses Amids mit Methylmagnesiumhalogenid durch Hydrolyse entfernt werden kann. Hier erschienen uns gewisse Heterocyclus³⁰ $\text{H}-\text{N}<$; von Interesse: Gl. 1 mit X = N<. Die bei diesen Reaktionen erzielten Ergebnisse sind in Patentschriften³¹ niedergelegt und bleiben einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

³⁰ Zum Beispiel *H. A. Staab*, *Angew. Chem.* **68**, 754 (1956); **71**, 194 (1959).

³¹ *R. Riemschneider*, 15. Mitt., *Dtsch. Bund.-Pat. Anm. R 26 718 IV b/12 o* vom 12. 11. 1959 und 4. Mitt., *Anm. R 21 633 IV b/12 o* vom 5. 8. 1957.

Ein gewisses Interesse verdient auch die Umsetzung des *o*-Acetylbenzoesäuremethylesters mit Methylmagnesiumbromid. Sie führte zwar nicht zu I, jedoch gibt das Reaktionsprodukt ebenso wie I mit Aminosäuren Farbreaktionen¹⁴. Die Zerlegung dieses Reaktionsproduktes ist aber verhältnismäßig schwierig, da der *o*-Acetylbenzoesäuremethylester die oben gemachte Voraussetzung nicht erfüllt: Der Unterschied der Reaktionsfähigkeit von Ester- und Acetylgruppe gegenüber dem Grignardreagens im Temperaturbereich von -70 bis $+30^\circ$ ist nicht groß genug.

Experimenteller Teil

o-Acetylbenzophenon

In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer wurde unter Rühren bei 80° Wasserbadtemperatur eine Lösung von 9 g (0,050 Mol) *o*-Acetylbenzoylchlorid²³ in 100 ccm absol. Benzol zu 7,5 g (0,056 Mol) AlCl_3 in 50 ccm absol. Benzol gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1 Stde. bei gleicher Temp. gerührt. Nach dem Abkühlen und Zersetzen mit 200 g gestoßenem Eis und 15 ccm konz. HCl wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Benzol extrahiert. Danach wurde mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene ölige Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen: 6 g (66% d. Th.) gelblichgrünes Öl vom Sdp. $156^\circ/0,6$ mm, das nach mehrstdg. Aufbewahren bei Raumtemp. erstarrte. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther oder verd. Alkohol lag der Schmp. bei 77° (farblose, schuppenartige Kristalle).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (224,25). Ber. C 80,34, H 5,39. Gef. C 81,00, H 5,80.

o-Acetylbenzoesäure-methylester

a) 10 g (0,06 Mol) *o*-Acetylbenzoesäure¹⁸ wurden mit 20 ccm absol. Methanol und 1 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und unter Feuchtigkeitsaustausch über Nacht bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das ausgeschiedene Öl abgetrennt und die wäßrige Phase ausgeäthert. Die Ätherauszüge wurden zusammen mit dem Öl mit wenig Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene ölige Rohprodukt destilliert: 8,5 g (78% d. Th.) vom Sdp.₁₄ $137-139^\circ$.

b) In einem 100 ccm-Zweihalskolben mit gegen Feuchtigkeit geschütztem Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 35 ccm absol. Methanol auf -10° abgekühlt. Danach wurden 8 g (0,067 Mol) SOCl_2 so zugetropft, daß die Reaktionstemp. 0° nicht überstieg. Anschließend wurden bei -5 bis -10° 10 g (0,061 Mol) *o*-Acetylbenzoesäure in kleinen Anteilen eingetragen und das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschütteln bis zur völligen Lösung der Säure noch 2 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 30 Min. auf dem Wasserbad am Rückfluß gekocht und danach das überschüssige Methanol im Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde fraktioniert: 8,5 g (78% d. Th.), Sdp.₁₄ $138-139^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (178,18). Ber. C 67,40, H 5,60. Gef. C 67,60, H 5,90.

Der in analoger Weise nach a) bzw. b) in 77% Ausb. erhaltene *o*-Acetylbenzoesäure-äthylester siedet bei 144—146°/14 mm.

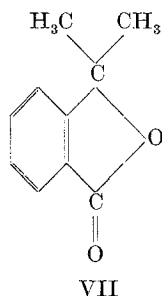
$C_{11}H_{12}O_3$ (192,21). Ber. C 68,80, H 6,25. Gef. C 68,50, H 6,40.

Umsetzung des *o*-Acetylbenzoesäure-methylesters mit Methylmagnesiumbromid

a) *in Äther*: Eine aus 0,8 g (0,033 Mol) Mg und Methylbromid in 40 ccm absol. Äther bereitete Grignardlösung wurde unter Rühren und Kühlung in Eiswasser tropfenweise mit einer Lösung von 5 g (0,028 Mol) *o*-Acetylbenzoesäure-methylester in 30 ccm absol. Äther versetzt. Es wurde noch 1 Stde. unter Erwärmen auf dem Wasserbad gerührt und nach anschließendem Abkühlen in einer Kältemischung vorsichtig mit 10proz. HCl zersetzt, wobei das feste, hellgelbe Reaktionsprodukt in Lösung ging. Die schwach gelb gefärbte Ätherschicht wurde abgetrennt und die wäßrige Phase ausgeäthert. Nach dem Waschen der vereinigten Ätherlösungen mit verd. $NaHCO_3$ -Lösung, dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion sowie Trocknen über Na_2SO_4 wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand destilliert: 3,2 g zähflüssiges Öl vom Sdp.¹⁴ 148—152°, das mit Glykokoll die für I charakteristische Farbreaktion¹⁴ gibt.

Ein entsprechendes Reaktionsprodukt ließ sich gewinnen, wenn das Grignardreagens zu dem Ester gegeben wurde³¹.

Untersuchung des Reaktionsproduktes: Wegen seines konstanten Siedepunktes ließ sich das so erhaltene Reaktionsprodukt, auch in größerer Menge, nicht durch übliche fraktionierte Destillation in Komponenten zerlegen. Gegen die Anwesenheit von I im Reaktionsgemisch spricht die Tatsache, daß durch Extraktion mit Wasser kein I daraus isoliert werden konnte (100 ccm Wasser lösen ca. 0,84 g I bei 22°, 2,21 g I bei 40° und 5,04 g I bei 60°). Dieser Befund konnte durch das IR-Spektrum gestützt werden. Dem IR-Spektrum ist jedoch zu entnehmen, daß das zu erwartende Dimethylphthalid (VII) in



dem Reaktionsprodukt enthalten ist. VII ist aber nicht für die Farbreaktion verantwortlich zu machen. — Wie Reihenversuche, bei denen die Temp. in dem Intervall von + 30 bis — 70° variiert wurde, ergaben, nimmt der mit Glykokoll erzielte Farbeffekt des jeweils erhaltenen Reaktionsgemisches um so mehr zu, je tiefer die Reaktionstemperatur gewählt wird. Die für das Reaktionsproduktgemisch ermittelten C-Werte liegen bei 72,6 bis 73,8%, die H-Werte bei 6,8%, was etwa der Summenformel $C_{10}H_{10}O_2$ entspricht.

b) *In Tetrahydrofuran (THF)*: Zu einer in 40 ccm absol. THF aus 1,6 g (0,066 Mol) Mg und Methylbromid bereiteten Grignardlösung wurden bei

— 20° langsam 5 g (0,028 Mol) o-Acetylbenzoesäure-methylester in 25 ccm absol. THF getropft. Tieferes Abkühlen war wegen des bei — 23° einsetzenden Erstarrens der Reaktionslösung nicht möglich. Nach üblicher Aufarbeitung des öligen Reaktionsproduktes, das mit Glykokoll keine Farb-reaktion¹⁴ gab, wurden 3,2 g Dimethylphthalid (VII) erhalten, identifiziert durch Mischschmelzpunkt (Schmp. 67—68°).

Bevor erkannt wurde, daß eine Verbindung vom Typ VI als Ausgangsstoff für eine Synthese von I verwendet werden muß, sind einige, allerdings negativ verlaufende Versuche unternommen worden, die Acetylgruppe von VI vor einer weiteren Umsetzung mit Methylmagnesiumhalogenid oder Dimethylcadmium durch Überführung in das Oxim oder Ketal zu schützen:

o-Acetylbenzoesäure-oxim: 10 g (0,061 Mol) o-Acetylbenzoesäure wurden mit 6,4 g (0,092 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid, 30 ccm Pyridin und 100 ccm absol. Äthanol 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der klaren Reaktionslösung kristallisierte das Oxim (10 g) aus und schmolz nach dem Umkristallisieren aus absol. Äthanol bei 157—158°. Beim Kochen des Oxims in verd. bzw. konz. HCl ließ sich die o-Acetylbenzoesäure nicht wieder zurückgewinnen.

Bei der Umsetzung von 3 g Oxim mit 3,6 g PCl_5 bildete sich unter HCl-Entwicklung ein kristallines Produkt vom Schmp. 115—117° (aus absol. Äthanol). Nach dem Kochen in verd. NaOH und anschließendem Neutralisieren mit HCl wurde das o-Acetylbenzoesäure-oxim zurückgewonnen. — In einem weiteren Versuch mit verändertem Molverhältnis wurden aus 1,8 g Oxim mit PCl_5 1,7 g einer Verbindung vom Schmp. 136—138° erhalten. Nach dem Kochen in verd. NaOH und Neutralisation mit HCl fiel das Produkt unverändert aus. Die Analyse gab folgende für die Summenformel $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ zutreffende Werte:

Gef. C 66,80, H 4,90, N 9,10.

Mit SOCl_2 konnte keine Umsetzung des Oxims erzielt werden.

o-Acetylbenzoesäure-oxim wurde auch erhalten, wenn 2 g o-Acetylbenzoesäure-methylester mit 3 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 10 ccm Pyridin und 20 ccm absol. Methanol 1½ Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt wurden.

Versuche zur Darstellung der Ketale der o-Acetylbenzoesäure über den Methyl- bzw. Äthylester und entsprechende weitere Umsetzungen damit blieben ohne Erfolg.

Weitere Versuchsbeschreibungen in der 4. und 15. Mitt. dieser Reihe³¹.