

aber inzwischen Bedenken<sup>1)</sup> gegen dieselbe, freilich ohne genügende experimentelle Unterlage, erhoben worden.

Ich werde auf diese Einwände bei anderer Gelegenheit zurückkommen. Knorr.

Jena, den 24. Februar 1892.

### 117. Ludwig Knorr: Zur Kenntniss des Acetessiganilids.

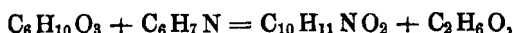
[1. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Februar.)

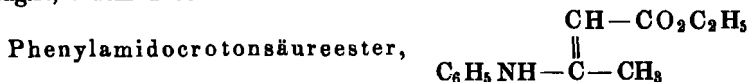
Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass Acetessigester mit Anilin in der Kälte nach der Gleichung:



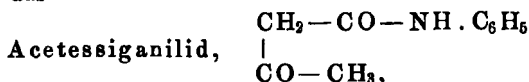
bei höherer Temperatur dagegen unter Alkoholabspaltung nach der Gleichung:



reagirt, indem dabei im ersten Falle der



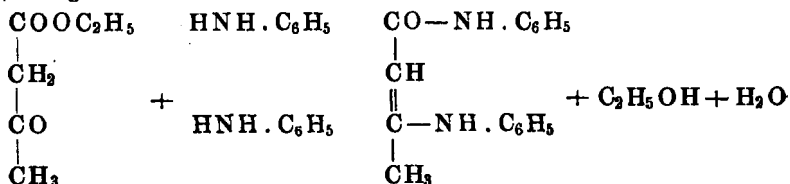
im zweiten das



gebildet wird.

Beide Substanzen sind bekanntlich dadurch besonders interessant, dass sie sich durch innere Condensation in Chinolinderivate überführen lassen.

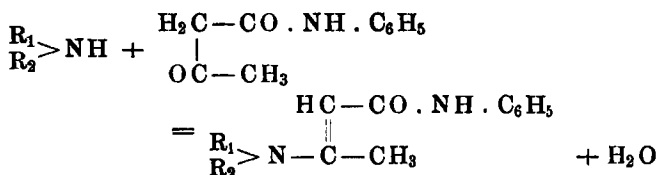
Eine Einwirkung des Anilins auf den Acetessigester unter gleichzeitiger Wasser- und Alkoholabspaltung,



<sup>1)</sup> Friedländer: Fortschritte der Theerfarbenfabrication etc. S. 209; Thoms: Berichte der pharmaceutischen Gesellschaft 1892. (Vortrag am 7. Januar 1892.)

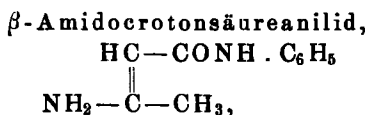
ist bis jetzt nicht constatirt worden, wohl aber habe ich die Bildung eines derartigen Condensationsproductes bei der Einwirkung von  $\beta$ -Naphthylamin<sup>1)</sup> auf den Acetessigester beobachten können.

Verbindungen gleicher Art können mit Leichtigkeit gewonnen werden, wenn man das Acetessiganilid mit Ammoniak oder mit primären oder secundären Aminbasen combinirt. Schon bei Zimmertemperatur tritt Condensation im Sinne der allgemeinen Gleichung:



ein.

Die Verbindungen dieser Reihe sind recht unbeständig. Sie zerfallen schon beim Kochen mit Wasser, leichter in Berührung mit Säuren in die Componenten. Aus Weingeist können sie bei einiger Vorsicht unzersetzt umkrystallisirt werden.



scheidet sich aus der Auflösung des Acetessiganilids in concentrirtem Ammoniak nach einiger Zeit in Krystallen aus.

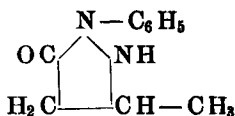
Bequemer gewinnt man es, wenn man die concentrirte alkoholische Lösung des Anilids mit Ammoniak versetzt. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Amidocrotonsäureanilids und die Flüssigkeit erstarrt nach und nach zu einem Krystallbrei.

Aus Weingeist umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 145°.

Analyse:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 15.9	15.9 pCt.

Die Substanz ist isomer mit dem Phenylmethylpyrazolidon,

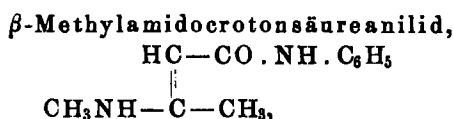


das ich mit Herrn Duden bei der Condensation von Phenylhydrazin und Crotonsäure gewonnen habe und besitzt also die empirische Formel eines Dihydrophenylmethylpyrazolons.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 543.

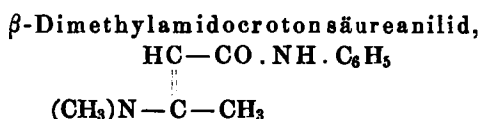
Man konnte hoffen durch Oxydationsmittel daraus das Phenylmethylpyrazolon zu erhalten.

Diese Umwandlung konnte ich bis jetzt nicht bewerkstelligen. Dagegen wurden bei diesen Versuchen Derivate gewonnen, welche an anderem Orte beschrieben werden sollen.



habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Taufkirch eingehend untersucht. Es ist in der vorhergehenden Mittheilung bereits beschrieben worden.

Es steht in derselben Beziehung zum Antipyrin, wie das Amidocrotonsäureanilid zum Phenylmethylpyrazolon.



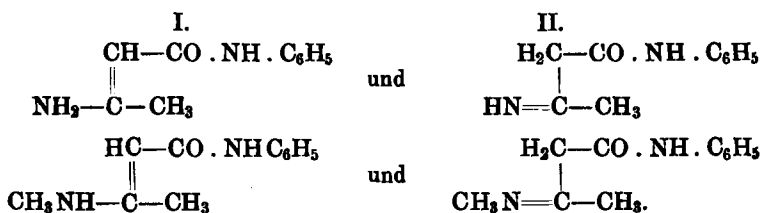
wird ebenso bereitet wie das Amidocrotonsäureanilid.

Es krystallisirt aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 160°.

Analyse:

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden
C	70.6	70.7 pCt.
H	7.8	8.0 „
N	13.7	13.8 „

Diese Verbindung kann nur als Crotonsäurederivat aufgefasst werden, während für die aus Ammoniak und Methylamin erhaltenen Verbindungen, welche offenbar gleich dem Acetessigester und Acetessiganilid zur Klasse der tautomeren Körper gehören, zwei »desmotrope Zustände« denkbar sind:

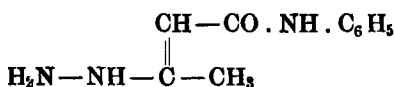


Da es in solchen Fällen von Tautomerie bekanntlich unmöglich ist, aus dem Verhalten der Verbindungen mit Sicherheit zu bestimmen, welcher der beiden Formeln der Vorzug zu geben ist, so habe ich im Vorhergehenden willkürlich die Formeln I zur Bezeich-

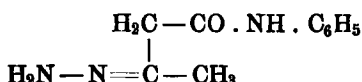
nung der Substanzen gewählt, um die Analogie mit dem Dimethylamidocrotonsäureanilid deutlich hervortreten zu lassen.

In anderer Weise als die Aminbasen reagirt das Hydrazinhydrat mit dem Acetessiganilid.

Es gelang mir bis jetzt nicht, die Verbindung



respective



zu fassen.

Schon bei Zimmertemperatur geht die Reaction weiter und es entsteht unter Abspaltung von Anilin das schon von Curtius beschriebene Methylpyrazolon (Schmp. 215°).

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	49.0	48.9 pCt.
H	6.1	5.8 >
N	28.6	28.8 >

Dagegen lassen sich leicht das Phenylhydrazon und das Oxim des Acetessiganilids gewinnen. Herr Reuter ist mit der Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt und wird über dieselben und über eine Reihe anderer Abkömmlinge des Acetessiganilids an anderer Stelle Mittheilung machen.

Analyse des Phenylhydrazons, Schmp. 108.5°:

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
C	71.9	71.7 pCt.
H	6.4	6.7 >
N	15.7	15.6 >

Analyse des Oxims, Schmp. 115°:

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N	14.5	14.8 pCt.

Das Studium des Acetessiganilids wird fortgesetzt.

Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Dr. Aldrich unterstützt worden, wofür ich ihm herzlichen Dank sage.

Jena, im Februar 1892.