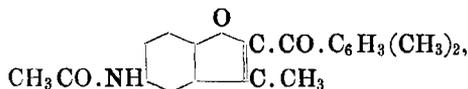


Auf dieselbe Weise stellten wir durch Erhitzen von 2-Oxy-5-acetaminoacetophenonkalium mit *p*-Xylol-Chlormethyl-Keton das 1-*p*-Dimethylbenzoyl-2-methyl-4-acetamino-cumaron,



her. Dieses Cumaron schmilzt unter Zersetzung zwischen 200—205°, löst sich in Alkohol und krystallisirt aus diesem in kleinen, weissen Krystallnadeln.

0.1176 g Sbst.: 0.3256 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 74.70, H 5.90.

Gef. » 75.10, » 5.80.

Später werden wir eingehender über diese und ähnliche Verbindungen berichten.

Rostock, den 13. April 1903.

#### 244. W. Autenrieth und C. Pretzell: Ueber die Addition von Anilin an einbasische, ungesättigte Säuren und an deren Anilide.

[Mitthlg. aus d. medicin. Abthlg. d. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 6. April 1903.)

Schon seit längerer Zeit mit dem Studium der isomeren, ungesättigten Säuren von der Zusammensetzung C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> beschäftigt, haben wir uns nach solchen Reactionen umgesehen, die voraussichtlich zu wohlcharakterisirten, krystallisirenden Verbindungen führen mussten; diese mussten sich zum Vergleiche ihrer Eigenschaften besser eignen als die freien Säuren selbst. Derartige Substanzen sind die Anilide der einbasischen, ungesättigten Säuren, die leicht rein erhältlich sind, sich ausnahmslos durch ein grosses Krystallisationsvermögen auszeichnen und zudem gut krystallisirende Dibromadditionsproducte bilden.

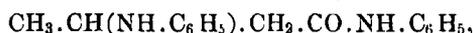
Verhältnissmässig klein ist die Zahl derjenigen Substanzen, die unter Aufhebung der doppelten Kohlenstoffbindung an ungesättigte Säuren addirt werden; zu denselben gehört bekanntlich das Ammoniak. Engel<sup>1)</sup> hat als erster durch Erhitzen von Fumarsäure mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr

<sup>1)</sup> Compt. rend. 104, 1805 [1878] und ebenda 106, 1677 [1888].

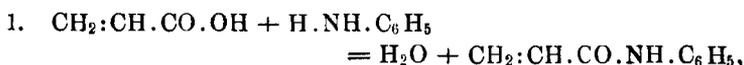
auf 140—150° durch eine derartige Additionsreaction Asparaginsäure erhalten. Die Maleinsäure verhielt sich hierbei gerade so wie die Fumarsäure. W. Körner und A. Menozzi<sup>1)</sup> ist es kurz nachher gelungen, aus den Aethylestern der Fumar- und Malein-Säure durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei 120° Asparaginsäurediäthylester darzustellen, und Vagio Wender<sup>2)</sup> hat aus Acrylsäureester und alkoholischem Ammoniak bei 10-stündigem Erhitzen auf 110°  $\beta$ -Alanin erhalten. Endlich hat in der letzten Zeit W. Köhl<sup>3)</sup> auf dem von Engel eingeschlagenen Wege einige  $\beta$ -Aminosäuren dargestellt, unter anderem aus der Glutaconsäure die  $\beta$ -Aminoglutar-säure.

Wir haben versucht, Anilin an ungesättigte Säuren, speciell an die der Oelsäurereihe zu addiren; verschiedene Versuche haben hierbei ergeben, dass derartige Additionen leicht und glatt eintreten können.

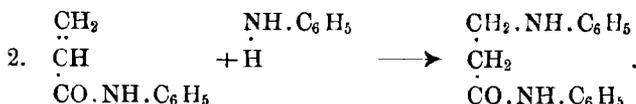
Erhitzt man in einem Kölbchen eine Säure dieser Reihe (1 Mol.) mit Anilin (2—3 Mol.) 3—4 Stunden lang auf 180—190°, so erhält man nicht das Anilid der betreffenden ungesättigten Säure, sondern, meist in recht guter Ausbeute, das Anilid der entsprechenden gesättigten Anilinofettsäure. Der Anilinrest ( $C_6H_5.NH.$ ) tritt hierbei ausschliesslich in die  $\beta$ -Stellung zur Carbanilgruppe ( $.CO.NH.C_6H_5$ ). Aus Acrylsäure und Anilin wird  $\beta$ -Anilinopropionsäureanilid,  $CH_2(NH.C_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5$ , und aus fester Crotonsäure sowie Vinylessigsäure unter genau denselben Bedingungen ausschliesslich  $\beta$ -Anilinobuttersäureanilid,



erhalten. Diese Reactionen dürften in zwei Phasen verlaufen; zunächst wird wohl das Anilid der betreffenden ungesättigten Säure gebildet:



das sich alsdann mit einem zweiten Molekül Anilin zu dem Anilinofettsäureanilid verbindet:



In Uebereinstimmung hiermit haben wir auch aus den fertigen Aniliden einiger ungesättigter Säuren durch Erhitzen mit Anilin die-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 17, 226 [1867].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 19, 437 [1889].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 172 [1903].

selben  $\beta$ -Anilino-fettsäureanilide erhalten, die auch direct aus der betreffenden ungesättigten Säure mit Anilin gebildet werden; z. B. wurde aus dem Crotonsäureanilid,  $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CO.NH.C}_6\text{H}_5$ , das  $\beta$ -Anilinobuttersäureanilid erhalten.

Der Nachweis der  $\beta$ -Stellung der Anilino-gruppe in diesen Aniliden wurde für die Additionsproducte der Acrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure erbracht. Das aus Acrylsäure und Anilin erhaltene Anilinopropionsäureanilid wurde identisch befunden mit dem Derivat, das wir aus  $\beta$ -Jodpropionsäure sowie aus  $\beta$ -Jodpropionsäureanilid mit Hilfe von Anilin haben darstellen können.

Die untersuchten Anilino-fettsäureanilide sind Basen, die zum Theil krystallisirende Salze geben; besonders ihre salzsauren Salze krystallisiren gut; verschiedene derselben sind in Wasser und Alkohol als schwer löslich befunden worden. Aus ihren Salzlösungen werden die Anilino-fettsäureanilide durch Kali-, Natron-Lauge, Alkali-carbonat, sowie durch Ammoniak, meist im krystallisirten Zustande, unverändert wieder gefällt.

Wir haben bis jetzt nur einige einbasische ungesättigte Säuren auf ihr Verhalten gegen Anilin untersucht; es wird von Interesse sein, festzustellen, wie sich die verschiedenen ungesättigten Säuren, also die  $\alpha$ , $\beta$ -,  $\beta$ , $\gamma$ - und  $\gamma$ , $\delta$ -ungesättigten Säuren gegen Anilin verhalten werden.

#### Experimenteller Theil.

##### $\beta$ -Anilino-propionsäureanilid, $\text{CH}_2(\text{NH.C}_6\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5$ .

In einem trocknen Kölbchen, das mit einem Steigrohre in Verbindung steht, erhitzt man 7 g Acrylsäure (1 Mol.) mit 23 g frisch destillirtem Anilin ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) im Oelbade 3—4 Stunden lang auf 180—190°; hierbei färbt sich die Mischung stark dunkel. Nach dem Erkalten wird diese mit 15—20-procentiger Salzsäure durchgerührt und so lange auf Eis stehen gelassen, bis sie fest und krystallinisch geworden ist. Hierbei scheidet sich salzsaures  $\beta$ -Anilinopropionsäureanilid als in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich aus, während vorhandenes, überschüssiges Anilin in Lösung geht. Das salzsaure Salz wird abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen und mit Natriumcarbonatlösung oder mit Ammoniak unter Erwärmen und tüchtigem Umschütteln zerlegt. Hierbei scheidet sich die freie Base ab, die unter Zuhilfenahme von Blutkohle aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt wird.

Man kann das Reactionsproduct aus Acrylsäure und Anilin auch zur Entfernung des freien Anilins mit Wasser unter Zufügen einiger Tropfen verdünnter Essigsäure tüchtig schütteln und den ungelöst

bleibenden Theil, der jetzt im Wesentlichen aus  $\beta$ -Anilinopropionsäureanilid besteht, aus Alkohol umkrystallisiren.

0.2 g Sbst.: 21 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{15}H_{16}N_2O$ . Ber. N 11.66. Gef. N 11.62.

Das  $\beta$ -Anilinopropionsäureanilid krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 92–93° schmelzen und in Wasser, auch siedendem, fast unlöslich sind; von Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton wird es leicht gelöst. In Säuren, auch in verdünnter Essigsäure, ist die Base leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Alkalien, Alkalicarbonat sowie Ammoniak unverändert wieder gefällt. Besonders bei der Fällung durch Ammoniak erhält man hierbei schön ausgebildete Krystalle, sodass dieses Verhalten zur Darstellung der reinen Base aus dem Rohproduct mit Vortheil benutzt werden kann. Löst man das Anilinopropionsäureanilid in siedender, 15–20-procentiger Salzsäure auf, so erhält man bei langsamem Erkaltenlassen der Lösung hübsche prismatische Krystalle des salzsauren Salzes.

Das von uns dargestellte Anilid konnte nicht identisch sein mit dem  $\alpha$ -Anilinopropionsäureanilid, das von O. Nastvogel<sup>1)</sup> als eine in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzp. 126° beschrieben wurde; es musste also das  $\beta$ -Anilinopropionsäureanilid sein. Um den directen Beweis für diese Annahme zu liefern, wurde versucht, dasselbe noch auf einem anderen Wege darzustellen, nämlich mit Hilfe der  $\beta$ -Jodpropionsäure. Die  $\beta$ -Anilinopropionsäure ist aus der  $\beta$ -Jodpropionsäure zuerst von C. A. Bischoff und N. Mintz<sup>2)</sup> erhalten worden; wir haben nach diesem Verfahren die Säure ebenfalls darstellen können und haben dieselbe, ohne sie weiter zu reinigen, mit einem Ueberschuss von Anilin einige Stunden auf 180–190° unter Rückfluss erhitzt. Aus dem Reactionsproducte schied sich auf Zusatz von mässig verdünnter Salzsäure, besonders bei gutem Umrühren und bei Eiskühlung, salzsaures  $\beta$ -Anilinopropionsäureanilid aus, das, mit Ammoniak im Ueberschuss zerlegt, die freie Base lieferte. Diese wurde bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Blättchen erhalten, die wie das aus Acrylsäure und Anilin erhaltene Derivat bei 91–93° schmolzen.

Endlich wurde das  $\beta$ -Anilinopropionsäureanilid direct aus der  $\beta$ -Jodpropionsäure dargestellt, nämlich durch Erhitzen dieser Säure (1 Mol.) mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin (3 Mol.) auf 180° im Oelbade. Aus dem Reactionsproducte werden mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure das gebildete jodwasserstoffsäure Anilin und das überschüssige Anilin möglichst voll-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1793 [1889].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2351 [1892].

ständig ausgeschüttelt, dann wird der ungelöst bleibende Theil in der angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Salzsaures  $\beta$ -Anilinopropionsäureanilid,  
 $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Krystallisirt beim Erkalten der Lösung der Base in heisser, 20-procentiger Salzsäure in glänzenden Prismen aus, die bei 173—174° schmelzen.

0.126 g Sbst.: 0.0672 g AgCl<sub>2</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ClON<sub>2</sub>. Ber. Cl 12.80. Gef. Cl 13.10.

$\beta$ -Anilino-buttersäureanilid,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

In einem Kölbchen, das mit einem Steigrohre versehen ist, werden 8.6 g feste Crotonsäure (1 Mol.) mit 20 g Anilin (2 Mol.) 4 Stunden im Oelbade auf 180—190° erhitzt; das erkaltete Reactionproduct wird mit mässig verdünnter Salzsäure durchgerührt und auf Eis gestellt, wobei sich allmählich eine feste, krystallinische Masse ausscheidet, die aus dem in Wasser und Salzsäure schwer löslichen, salzsauren Salz des  $\beta$ -Anilinobuttersäureanilids,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , besteht. Um dasselbe rein zu erhalten, löst man es in möglichst wenig siedendem Wasser unter Zusatz von Salzsäure auf, filtrirt und lässt die Lösung längere Zeit stehen. Hierbei erhält man das Salz in glänzenden, wohlausgebildeten, rhombischen Blättchen, die bei raschem Erhitzen bei 212—213° unter Zersetzung schmelzen. Wird das Salz sehr langsam erhitzt, so findet schon bei 208—210° ein starkes Zusammensintern statt.

0.215 g Sbst.: 0.104 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>OCl. Ber. Cl 12.22. Gef. Cl 11.95.

Dieses Salz ist ohne Zweifel identisch mit dem von L. Albiano<sup>1)</sup> durch Erhitzen von  $\beta$ -Chlorbuttersäureester und überschüssigem Anilin erhaltenen Chlorhydrat. Albiano giebt von seinem Salze an, dass es in Wasser sehr schwer löslich ist und bei 206—209° schmilzt; unser Salz verhält sich gerade so.

Zur Darstellung der freien Base wird das salzsaure  $\beta$ -Anilino-buttersäureanilid — auch das nicht gereinigte Salz kann genommen werden — mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonatlösung oder Ammoniak einige Minuten lang unter Umschütteln erwärmt, dann wird abfiltrirt, der Filtrerrückstand mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Hierbei erhält man das  $\beta$ -Anilinobuttersäureanilid in feinen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 312 [1880].

Nädelchen, die bei 93° schmelzen, in Wasser, auch siedendem, nur wenig löslich sind, die aber von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht gelöst werden. Von Säuren, auch von stark verdünnter Essigsäure, wird die Base leicht gelöst; mit Salzsäure entsteht das schwer lösliche salzsaure Salz.

0.243 g Sbst.: 0.676 g CO<sub>2</sub>, 0.168 g H<sub>2</sub>O. — 0.251 g Sbst.: 24.6 ccm N (22°, 746 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 75.59, H 7.08, N 11.02.

Gef. » 75.72, » 7.65, » 10.88.

#### Versuch mit Crotonsäureanilid und Anilin.

Um zu sehen, ob sich auch die fertigen Anilide der ungesättigten Säuren mit Anilin zu gesättigten Verbindungen vereinigen lassen, wurde reines Crotonsäureanilid, CH<sub>3</sub>.CH:CH.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Schmp. 120°), mit Anilin in Reaction gebracht. Dieses Anilid selbst wurde in der Weise dargestellt, dass reine feste Crotonsäure mit Phosphorpentachlorid in Crotonylchlorid übergeführt und dieses nun in kleinen Portionen mit einer Mischung von Anilin und überschüssiger, wässriger Natronlauge (10 pCt. NaOH) kräftig durchgeschüttelt wurde. Hierbei scheidet sich das Crotonsäureanilid als eine meist bräunlich gefärbte, krümelige Masse aus, die beim Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol leicht ein reines Präparat liefert. Die Ausbeute an Anilid ist fast immer eine gute. 1 g dieses Crotonsäureanilids wurde in einem Kölbchen mit 3 g, also einem Ueberschuss von Anilin, 8 Stdn. lang auf 180° erhitzt, dann wurde das erkaltete Reactionsproduct mit mässig verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Blutkohle ausgekocht und filtrirt. Aus dem in Eis stehenden Filtrate schieden sich nach einiger Zeit glänzende, rhombische Blättchen vom Schmp. 212—214° aus, die also aus reinem salzsaurem β-Anilinobuttersäureanilid bestanden, was auch noch durch eine Stickstoffbestimmung derselben bestätigt wurde. Auch die freie Base konnte aus dem Salze gewonnen werden.

Der Versuch hat also ergeben, dass Crotonsäureanilid, wie die Crotonsäure selbst, beim Erhitzen mit Anilin diese Base additionell aufnimmt, sodass in beiden Fällen ein und dasselbe Anilinobuttersäureanilid, nämlich das β-Derivat, entsteht.

#### Versuch mit Vinylessigsäure und Anilin.

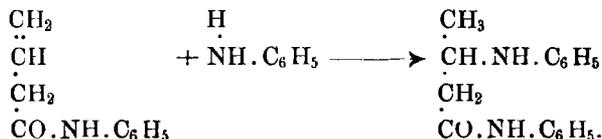
Es erschien uns von besonderem Interesse zu sein, das Verhalten einer β,γ-ungesättigten Säure gegen Anilin kennen zu lernen; wir wählten zu unsern Versuche die Vinylessigsäure, CH<sub>2</sub>:CH.CH<sub>2</sub>.COOH, die schon deshalb von einer gewissen Bedeutung ist, als sie ja mit den Crotonsäuren und der Methacrylsäure isomer ist. Durch das freund-

liche Entgegenkommen des Hrn. Prof. Dr. Fr. Fichter sind wir in den Besitz einiger Gramme reiner Vinylessigsäure gelangt; es sei uns gestattet, Hrn. Prof. Fichter für die gütige Ueberlassung dieser so kostbaren Substanz auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank auszusprechen. — 2 g dieser reinen Säure wurden in der wiederholt angegebenen Weise mit einem Ueberschuss von Anilin 4 Stunden lang auf 180° erhitzt. Das erkaltete, mit mässig verdünnter Salzsäure durchgerührte Reactionsproduct wurde bei längerem Stehenlassen auf Eis mit der Zeit fest, indem sich hierbei die so charakteristischen rhombischen Täfelchen des salzsauren  $\beta$ -Anilinobuttersäureanilids ausschieden. Aus diesen wurde mit Ammoniak die freie Base abgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 93° schmolz, und aus der Base selbst wurde wiederum das reine salzsaure Salz dargestellt, das jetzt den richtigen Schmelzpunkt von 213° zeigte. Eine Stickstoffbestimmung der freien Base lieferte weiterhin den sicheren Beweis, dass in derselben das Anilinobuttersäureanilid und nicht etwa Vinylessigsäureanilid vorgelegen hat.

0.251 g Sbst.: 24.6 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{16}H_{18}N_2O$ . Ber. N 11.02. Gef. N 10.88.

Der Versuch hat also in eindeutiger Weise gezeigt, dass die Vinylessigsäure, gerade so wie die feste Crotonsäure und das Crotonsäureanilid, beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Anilin ausschliesslich das  $\beta$ -Anilinobuttersäureanilid liefert. Dieses Verhalten der Vinylessigsäure kann auf zweifache Weise gedeutet werden; einmal kann man annehmen, dass die Säure oder ihr entsprechendes Anilid durch das längere Erhitzen auf 180°, vielleicht unter dem Einflusse des überschüssigen Anilins, erst in feste Crotonsäure bezw. ihr Anilid umgewandelt wird, und dass diese dann in zweiter Phase Anilin addiren. Es kann sich aber auch an das zuerst entstehende Vinylessigsäureanilid im Sinne der folgenden Gleichung direct Anilin anlagern.



Weitere Versuche in dieser Richtung, besonders mit anderen, stabileren,  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säuren, werden noch nöthig sein, um diese Verhältnisse ganz aufzuklären. Ebenso sind unsere Versuche mit der reinen Isocrotonsäure noch nicht abgeschlossen.

## Versuche mit Methacrylsäure.

Methacrylsäureanilid,  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Wie eingangs dieser Abhandlung erwähnt ist, haben wir zum Vergleich der isomeren Säuren von der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  die leicht erhältlichen, gut krystallisirenden Anilide und die ebenfalls krystallisirenden Dibrom-Additionsproducte derselben dargestellt. Hierüber wird später noch ausführlich berichtet werden. Wir haben hierbei auch die Methacrylsäure in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, ihr Anilid in der für das Crotonsäureanilid angegebenen Weise darzustellen versucht und dasselbe auch in glänzenden Blättchen vom Schmp.  $87^\circ$  erhalten. Der Schmelzpunkt blieb auch bei wiederholtem Umkrystallisiren desselben aus verdünntem Alkohol der nämliche, und die Elementaranalyse lieferte für das Anilid gut übereinstimmende Werthe; ebenso zeigte die Bestimmung des Mol.-Gew., dass die von uns aus dem Chlorid der Methacrylsäure mit Hülfe von Anilin und Natronlauge erhaltene Substanz vom Schmp.  $87^\circ$  das Methacrylsäureanilid,  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , sein musste.

0.1275 g Subst.: 0.35 g  $\text{CO}_2$ , 0.088 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.435 g Subst.: Lösungsmittel: 18.83 g Alkohol, Siedepunktserhöhung:  $0.17^\circ$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$ . Ber. C 74.53, H 6.83.

Gef. » 74.43, » 7.50.

Mol.-Gew. Ber. 161. Gef. 156.

Das Methacrylsäureanilid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser nur wenig löslich, wird aber von den bekannten organischen Lösungsmitteln reichlich gelöst. Wie alle einfachen Säureanilide ist auch das Methacrylsäureanilid in verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure nicht löslicher als in den gleichen Mengen Wasser.

Methacrylsäureanilid-dibromid,

 $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Wie Crotonsäureanilid und Vynlessigsäureanilid addirt auch das Methacrylsäureanilid schon in der Kälte leicht zwei Atome Brom. Man nimmt 1.6 g des Anilids (1 Mol.) in trockenem Chloroform, in welchem es leicht löslich ist, auf und lässt zu dieser Lösung, zweckmässig aus einer Bürette, die Lösung von 1.6 g Brom (2 At.) in Chloroform zutropfen; jeder einfallende Tropfen des Brom-Chloroforms wird hierbei fast augenblicklich entfärbt; eine Entwicklung von Bromwasserstoff findet nicht statt. Dann dunstet man die Chloroformlösung im evacuirten Exsiccator ein und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, wobei das Dibromid des Methacrylsäureanilids in feinen Nadeln vom Schmp.  $128^\circ$  erhalten wird.

0.127 g Subst.: 0.15 g AgBr.

$C_{10}H_{11}Br_2NO$ . Ber. 49.84. Gef. 49.60.

$\beta$ -Anilino-isobuttersäureanilid,  
 $CH_2(NH.C_6H_5).CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5$ .

Beim Durchgehen der einschlägigen Literatur haben wir ein Methacrylsäureanilid bereits verzeichnet gefunden, dem aber nach den Angaben seines Entdeckers C. A. Bischoff<sup>1)</sup> ganz andere Eigenschaften zukommen als dem von uns dargestellten und bestimmt als Methacrylsäureanilid erkannten Derivat. Bischoff hatte seine Substanz in der folgenden Weise erhalten: »Molekulare Mengen Methacrylsäure und Anilin wurden im Oelbade am Steigrohr auf 190° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe beim Reiben in der Kälte erstarrte. Die Krystalle wurden mit verdünnter Essigsäure gewaschen und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So erhielt ich stark atlasglänzende Prismen vom Schmp. 120°.« Da das von uns erhaltene Methacrylsäureanilid, auch nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmp. 87° beibehielt, so war es ausgeschlossen, dass dasselbe mit der von Bischoff dargestellten Verbindung identisch sein konnte. Da die Bischoff'sche Substanz in derselben Weise dargestellt wurde, wie wir die im Vorhergehenden beschriebenen Anilinofettsäureanilide erhalten haben, so lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe nichts Anderes sei als ein Anilino-isobuttersäureanilid. Ein solcher Irrthum war um so eher möglich, als Bischoff von seiner Substanz nur Kohlenstoff und Wasserstoff, nicht aber den Stickstoff bestimmt hat; nur die Bestimmung des Letzteren konnte die Unhaltbarkeit der gemachten Annahme erkennen lassen. Um diese Widersprüche aufzuklären, haben wir die fragliche Substanz genau nach der von Bischoff gegebenen Vorschrift dargestellt und hierbei dessen Angaben hinsichtlich der Darstellung und Eigenschaften der Substanz vollauf bestätigen können; nur haben wir den Schmelzpunkt des ganz reinen, wiederholt umkrystallisirten Präparates etwas höher, nämlich bei 122° liegend, gefunden. Eine Stickstoffbestimmung dieses reinen Präparates, sowie eine Bestimmung des Molekulargewichtes und endlich das Verhalten desselben gegen Brom haben uns von der Richtigkeit unserer oben ausgesprochenen Annahme überzeugt.

Die zuerst von Bischoff erhaltene Substanz ist nicht das Methacrylsäureanilid, auch nicht ein Polymeres desselben, was wir wegen der grossen Polymerisationsfähigkeit der Methacrylsäure zuerst annahmen, sondern Anilino-isobuttersäureanilid, und zwar sehr wahrscheinlich das  $\beta$ -Derivat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1042 [1891].

## Analyse der Bischoff'schen Substanz.

0.212 g Sbst.: 0.592 g CO<sub>2</sub>, 0.15 g H<sub>2</sub>O. — 0.1765 g Sbst.: 17.6 ccm N (24°, 743 mm). — 0.336 g Sbst.: Lösungsmittel 18.2 g Alkohol; Siedepunkt-erhöhung 0.08°.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 74.53, H 6.83, N 8.7, Mol.-Gew. 161.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. » » 75.59, » 7.08, » 11.02, » 254.

Gef. » 75.99, » 7.83, » 10.90, » 255.

Das  $\beta$ -Anilinoisobuttersäureanilid ist wie die beschriebenen Anilino-fettsäureanilide eine Base und löst sich als solche auch in den verdünntesten Mineralsäuren auf; doch scheint der basische Charakter derselben kein so ausgesprochener zu sein wie bei den erst erhaltenen Aniliden, da es sich in kalter, stark verdünnter Essigsäure (10-procentig) nur wenig löst; wohl aber erfolgt hierbei Lösung, wenn man gelinde erwärmt. Eisessig löst die Base schon in der Kälte auf. Im Unterschiede von dem isomeren salzsauren  $\beta$ -Anilino-*n*-buttersäureanilid ist das salzsaure Salz dieser Base in Wasser leicht löslich.

Dibrom-Anilino-isobuttersäureanilid, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O.

Lässt man in der für das Methacrylsäureanilid angegebenen Weise Brom auf das Anilinoisobuttersäureanilid einwirken, so tritt unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff Bromirung ein; man erhält hierbei ein hübsch krystallisirendes Bibromsubstitutionsproduct des Anilids, das bei 152° schmilzt.

0.157 g Sbst.: 0.144 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. Br 38.83. Gef. Br. 38.98.

Die Stellung der beiden Bromatome im Molekül dieser Verbindung haben wir bis jetzt nicht mit aller Sicherheit bestimmen können.

## Ueber die Darstellung der Methacrylsäure.

Die Methacrylsäure haben wir, vom Citraconsäureanhydrid ausgehend, selbst dargestellt und hierbei im Wesentlichen nach einer von R. Fittig<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift gearbeitet. Das Anhydrid wird mit der 1½-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt und in diese Mischung, die sich in einem Kältegemisch aus Kochsalz und Eis befindet, Bromwasserstoffgas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Die hierbei erhaltene Lösung wird in einem wohlverschlossenen Glasgefäße an einem kühlen Orte einige Tage stehen gelassen; hierbei scheiden sich in reichlicher Menge derbe, durchsichtige Krystalle von Citra-Brombrenzweinsäure aus; diese saugt man gut ab, löst sie in ziemlich viel Wasser auf, setzt Natriumcar-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 188, 81 [1877].

bonat im Ueberschusse hinzu und kocht auf; dann säuert man mit Schwefelsäure (1:1) an und destillirt die Methacrylsäure über. Das Destillat wird mit überschüssigem Calciumcarbonat versetzt, dann wird filtrirt und das stark eingedampfte Filtrat, das nun das Calciumsalz der Säure enthält, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Eindunsten hinterlässt dieser die Methacrylsäure, die schliesslich im Vacuum abdestillirt wird; unter einem Drucke von 14 mm geht bei 72° reine Methacrylsäure über. Die Methacrylsäure muss möglichst rasch weiter verarbeitet werden, da sie sich leicht polymerisirt und diese polymere Säure nicht mehr depolymerisirt wird.

Die polymerisirte Methacrylsäure reagirt selbst bei einer Temperatur von 170° nicht mehr mit Phosphorpentachlorid, während die monomere Säure mit demselben schon in der Kälte leicht in Reaction tritt.

#### 245. Ludwig Knorr: Ueber intramolekulare Methylwanderungen bei Pyrazolderivaten mit *gem*-Dimethylgruppen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. April 1903.)

In den letzten Jahren sind mehrfach intramolekulare Verschiebungen von Methylresten bei cyclischen Verbindungen mit *gem*-Dimethylgruppen beobachtet worden.

Bei diesen interessanten Umlagerungen gehen aus der *gem*-Dimethylgruppe zwei getrennte, in Orthostellung befindliche Methyle hervor.

Derartige Methylwanderungen sind von K. Brunner<sup>1)</sup> bei Indolderivaten, von A. v. Baeyer<sup>2)</sup> und V. Villiger bei Bromirung des Isogeraniolens und Jonens und von L. Wolff<sup>3)</sup> bei hydrirten Pyridin- und Benzol-Derivaten festgestellt worden.

Auch Pyrazolderivate mit *gem*-Dimethylgruppen zeigen diese Neigung zur intramolekularen Verschiebung einer Methylgruppe, wie aus den folgenden beiden Beispielen ersichtlich ist.

#### I.

Das 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-5-oxypyrazolin (II), das aus dem 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolon (I) durch Reduction mit Natrium und Alkohol leicht erhalten werden kann<sup>4)</sup>, verwandelt

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 17, 276; 21, 156.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2429 [1899].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 322, 351.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 101 [1894].