

0.1521 g Sbst.: 0.3834 g CO<sub>2</sub>, 0.0979 g H<sub>2</sub>O: — 0.1239 g Sbst.: 0.3132 g CO<sub>2</sub>, 0.0787 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 68.75, 68.90; H 7.15, 7.06.

Beim Umkrystallisiren aus Alkohol ging er zuweilen unter Gelbfärbung in einen Körper vom Schmp. 118<sup>o</sup> über.

Ein Oxim dieses Körpers konnte nicht erhalten werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

**376. E. Knoevenagel: Synthesen in der Pyridinreihe.**  
**VI. Mittheilung<sup>1)</sup>: Ueber die Hantzsch'sche Dihydropyridin-**  
**synthese und deren Erweiterungen.**

(Eingegangen am 18. Juni 1903.)

In einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> habe ich mich in der Auffassung über die Bildung von Dihydropyridinderivaten nach der Hantzsch'schen Synthese der Anschauung von C. Beyer<sup>3)</sup>: angeschlossen, wonach bei der Einwirkung von 1 Mol. Aldehydammoniak (bezw. von Aldehyd und Ammoniak) auf 2 Mol. Acetessigester in erster Phase Alkyliidenacetessigester und  $\beta$ -Amidocrotonsäureester entstehen und diese beiden Körper dann in zweiter Phase aufeinander einwirken unter Bildung der Dihydropyridinderivate. Es gelang mir, diese Anschauung dadurch zu stützen, dass in der That bei niederen Temperaturen, bei welchen die Bildung der Dihydropyridinderivate aussetzte, die Entstehung des Alkyliidenacetessigesters nachgewiesen werden konnte (l. c. S. 745).

Danach gehört die Einwirkung von Ammoniak auf 1.5-Diketone, über welche Beobachtungen von den verschiedensten Seiten vorliegen<sup>4)</sup>, sehr wahrscheinlich zwar nicht direct zu der Hantzsch'schen Dihydropyridinsynthese, steht aber doch in engem Zusammenhange damit und kann als eine Erweiterung derselben aufgefasst werden.

<sup>1)</sup> Frühere Mittheilungen von E. Knoevenagel mit: I., A. Fries, diese Berichte 31, 761 [1898]; II. A. Fries, ebenda 31, 767 [1898]; III. W. Ruschhaupt, ebenda 31, 1025 [1898]; IV. R. Brunswig, ebenda 35, 2172 [1902]; V. W. Cremer, ebenda 35, 2390.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 738 [1898].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 1662 [1891].

<sup>4)</sup> Vergl. Hantzsch, diese Berichte 18, 2579 [1885]; Engelmann, Ann. d. Chem. 231, 67; Paal, diese Berichte 20, 2756 [1887]; 22, 3225 [1889]; Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 25; 288, 348; Knoevenagel und Weissgerber, diese Berichte 26, 439 [1893]; Scholtz, diese Berichte 30, 2295 [1897]; Rabe und Billmann, diese Berichte 33, 3806 [1900]; Claisen, Ann. d. Chem. 297, 10; Vorländer, Ann. d. Chem. 309, 361.

Als eine Erweiterung der Hantzsch'schen Dihydropyridinsynthese sind daher auch die Versuche von C. Beyer zu betrachten, nach welchen aus Alkylidenacetessigester mit  $\beta$ -Amidocrotonsäureester oder mit Ammoniak-Derivaten von 1.3-Diketonen Dihydropyridinderivate erhalten werden.

Dieser C. Beyer'schen Bildungsweise von Dihydropyridinderivaten sind die von Knoevenagel und Ruschhaupt (l. c.) mitgetheilten Condensationen nachgebildet.

Eine fernere Erweiterung der Hantzsch'schen Synthese, nach welcher auch Alkylidenmalonsäureester an Stelle der Alkylidenacetessigester zu Pyridinsynthesen herangezogen werden können, wurde von Knoevenagel gemeinschaftlich mit Fries (l. c.) und mit Brunswig (l. c.) beschrieben.

Es hat sich nun herausgestellt, dass eine grosse Zahl Ausnahmen von diesen Bildungsweisen der Dihydropyridinderivate existiren, und zwar sowohl bei den Synthesen aus 1.5-Diketonen und Ammoniak, als auch bei denjenigen aus Alkylidenacetessigester und Ammoniakderivaten, des Acetessigesters und der 1.3-Diketone und schliesslich auch bei der Synthese von Pyridinderivaten aus Alkylidenmalonsäureestern und den Ammoniakderivaten von 1.3-Diketonen und wahrscheinlich auch von solchen des Acetessigesters.

Einige 1.5-Diketone reagiren mit Ammoniak, soweit bis jetzt bekannt, überhaupt nicht. Hierher gehört z. B. der Benzylidenbisacetondicarbonensäureester <sup>1)</sup>. Nach Hantzsch sollte auch der  $\beta_1$ -Benzylidenbisacetessigester <sup>2)</sup> mit Ammoniak unter keinen Umständen ein Dihydropyridinderivat liefern. Nach neueren Untersuchungen von Rabe <sup>3)</sup> kann er mit 1 Mol. Ammoniak in Reaction versetzt werden, indessen nur unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser anstatt von zweien, wie es bei der Bildung eines Dihydropyridinderivates geschehen müsste. In gleicher Weise wie der  $\beta_1$ -Benzylidenbisacetessigester verhält sich nach Untersuchungen von Rabe und Billmann auch der Aethylidenbisacetessigester vom Schmp. 80<sup>0</sup> gegenüber Ammoniak <sup>4)</sup>. Bringt man dagegen Benzalacetessigester mit Ammoniak und Acetessigester zu gleichen Molekülen oder Benzalacetessigester mit  $\beta$ -Amidocrotonester zu gleichen Molekülen zusammen, so bildet sich unter Ringschlussung ein Dihydropyridinderivat und ebenso bildet sich aus Aethyl-

<sup>1)</sup> Knoevenagel, Ann. d. Chem. 288, 349.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2585 [1885].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 313, 164 [1900]; diese Berichte 33, 3804 [1900]. (Vergl. auch Ann. d. Chem. 323, 100; Anmerk. 26 [1902]).

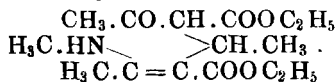
<sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 3806 [1900].

lidenacetessigester und  $\beta$ -Amidocrotonester der Dihydrocollidindicarbonsäureester<sup>1)</sup>.

Danach sind insbesondere die 1.5-Diketone unter Umständen nicht mehr befähigt, mit Ammoniak Dihydropyridinderivate zu liefern. Rabe und Else schliessen hieraus, sowie aus dem Verhalten der 1.5-Diketone gegen Piperidin und besonders aus der Einwirkung von Hydrazin auf 1.5-Diketone, dass diejenigen der 1.5-Diketone, welche nur mit einem Molekül Hydrazin reagiren und mit einem Molekül Ammoniak nur ein Molekül Wasser abspalten, gar keine eigentlichen 1.5-Diketone mehr waren, sondern unter Ringschliessung in Cyclohexanolone übergingen.

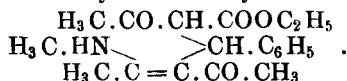
Gegen diese Auffassung gewisser 1.5-Diketone als Cyclohexanolone habe ich in einer der voranstehenden Abhandlungen Bedenken geäussert, die zum Theil auch aus meinen Beobachtungen über die Pyridinringbildung nach der Hantzsch'schen Synthese und deren Erweiterungen hervorgingen. Insbesondere tragen zu diesen Bedenken Beobachtungen bei, die ich gemeinschaftlich mit Ernst Reinecke<sup>2)</sup> schon vor einigen Jahren unter Verwendung von Methylamin an Stelle des Ammoniaks machte und gelegentlich anderer Mittheilungen<sup>3)</sup> zum Theil bereits veröffentlichte. Nach diesen Reactionen, die nach Analogie der C. Beyer'schen Pyridinsynthesen ausgeführt wurden, blieb die Pyridinringbildung auffallender Weise aus und nach Lage der Verhältnisse ist es bei diesen Fällen ausgeschlossen, dass eine Cyclohexanolonbildung die Ursache für das Nichtzustandekommen des Pyridinringes ist.

Früher bereits theilten wir mit, dass Aethylidenacetessigester sich mit  $\beta$ -Methylamidocrotonensäureester zusammenlagert zu Methylamidocrotonester-Aethylidenacetessigester<sup>4)</sup>.



Ganz analog dieser schon beschriebenen Reaction verlaufen die folgenden zwei unter Zusammenlagerung der Componenten, ohne dass Ringschliessung stattfindet:

1. Benzalacetessigester lagert sich mit Acetylacetonmethylamin zusammen zum Acetylacetonmethylamin-Benzalacetessigester,



<sup>1)</sup> Vergl. C. Beyer, diese Berichte 24, 1662 [1891]; Knoevenagel, diese Berichte 31, 743 [1898].

<sup>2)</sup> Vergl. dessen Dissertation, Heidelberg 1899.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 418 [1899].

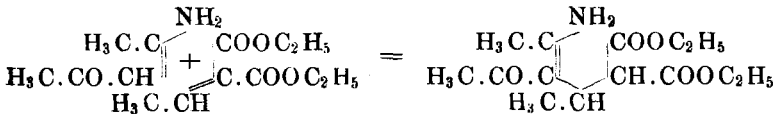
<sup>4)</sup> Diese Berichte 32, 420 [1899].



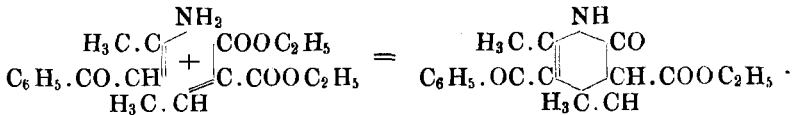
fassung von Rabe und Elze auf grosse Schwierigkeiten. Ohne daher wegen der geringen Zahl der untersuchten Fälle schon jetzt die Ursache (oder gar Ursachen) für dieses verschiedenartige Verhalten angeben zu können, möchte ich doch hervorheben, dass ein ausreichender Grund dafür schon einzusehen wäre, wenn die einen Körper der Ketonreihe und die anderen der entsprechenden Enolreihe, oder, speciell bei den am Stickstoff alkylirten Verbindungen, die einen der Methylamido- und die anderen der entsprechenden Methylimido-Reihe angehörten<sup>1)</sup>.

Die bis jetzt vorliegenden experimentellen Daten lassen meiner Meinung nach noch keine so bestimmte Entscheidung zu, wie sie Rabe und Elze getroffen haben.

Auch bei der von mir gemeinschaftlich mit Fries und mit Brunswig (l. c.) ausgearbeiteten Erweiterung der Hantzsch'schen Pyridinsynthese hat Erler vor Kurzem einen solchen Fall der Zusammenlagerung von Acetylacetonamin mit Aethylidenmalonester be-



obachtet, ohne dass gleichzeitig Ringschliessung unter Alkoholabspaltung vor sich ging, wie dies in anderen Fällen früher stattfand und auch neuerdings von Erler bei der analogen Einwirkung von Benzoylacetonamin auf Aethylidenmalonester beobachtet wurde.



Wenn hier die Ringschliessung auch unter Alkoholabspaltung, anstatt Wasserabspaltung, wie in den anderen Fällen, vor sich geht,

<sup>1)</sup> Ich möchte ausdrücklich betonen, dass ich ähnliche Deutungen, wie sie Rabe und Elze versucht haben, nicht für sicher erwiesen, aber auch nicht für gänzlich ausgeschlossen erachte, dass aber in den von mir untersuchten Fällen dann sehr wahrscheinlich nicht wie Rabe und Elze annehmen, Ket-

imidformeln,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{HO} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH} \text{---} \text{X} \\ | \\ \text{X} \text{---} \text{HC} \quad \quad \quad \text{CH} \text{---} \text{R} \end{array}$ , sondern Amidoketonformeln,

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{HN} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CO} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH} \text{---} \text{X} \\ | \\ \text{X} \text{---} \text{HC} \quad \quad \quad \text{CH} \text{---} \text{R} \end{array}$ , in Frage kommen.

so sind, wie ich glaube, beide Fälle doch sehr wohl in Parallele zu stellen. In beiden Reihen sind, wie die angeführten Beispiele zeigen, stickstoffhaltige Körper mit offener Kette bekannt geworden, und es ist hier zum mindesten unwahrscheinlich, dass sie sich von Cyclohexanolonen und analog constituirten Verbindungen ableiten.

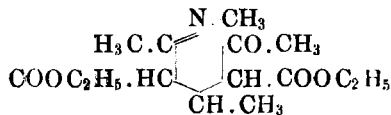
**Einwirkung von  $\beta$ -Methylamidocrotonester auf Aethylidenacetessigester (E. Reinecke).**

Die beiden Körper wirken beim Zusammenbringen unter Zusammenlagerung auf einander ein, wie wir früher<sup>1)</sup> schon mittheilten.

Alle Versuche, den entstehenden Körper, den  $\beta$ -Methylamidocrotonester-Aethylidenacetessigester, durch Erhitzen im Oelbade oder mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid in das wasserärmere Product zu verwandeln, schlugen fehl.

Löst man den Methylamidocrotonester-Aethylidenacetessigester in absolutem Alkohol und leitet unter Eiskühlung mehrere Stunden trocknes Salzsäuregas ein, so findet selbst bei wochenlangem Aufbewahren keinerlei Ausscheidung statt. Verdunstet man die Lösung im Vacuum, so hinterbleibt ein öliges Product (vielleicht Dimethyl-1.3-dicarboxäthyl-2.4-cyclohexanon-5) und eine weisse Krystallmasse (salzsaures Methylamin).

Löst man das Zusammenlagerungsproduct in verdünnter Salzsäure und versetzt unter Eiskühlung mit Natriumnitrit, so erfolgt Abscheidung eines hellgelben Oeles. Dieses wurde mit Aether aufgenommen und schied beim Verdampfen desselben Krystalle ab, die sich als unveränderter Ester erwiesen. Dieses Resultat scheint auf das Vorliegen eines Methylimidoesters zu deuten, welchem vielleicht die Constitution



zukunft.

Leitete man salpetrige Säure in die alkoholische Lösung des Zusammenlagerungsproductes, so entstanden harzige Zersetzungsproducte. Liess man auf 5 g des  $\beta$ -Methylamidocrotonester-Aethylidenacetessigesters 200 g 15-procentige Schwefelsäure 2—3 Stunden in der Siedehitze unter Rückflusskühlung einwirken, so konnte nach dem Destilliren mit Wasserdampf aus dem Destillat durch Aussalzen mit Pottasche ein Oel gewonnen werden, welches durch seinen Sdp. 209—211° und seinen charakteristischen Geruch als Dimethyl-1.3-cyclohexanon-5 erkannt wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 420 [1899].

Mit 70-procentigem Kali wird ebenfalls Methylamin abgespalten unter intermediärer Bildung von Dimethylcyclohexanon, welches unter der Einwirkung der concentrirten Kalilauge noch tiefer greifend verändert wird, wie schon früher<sup>1)</sup> beschrieben wurde.

Einwirkung von Methylamidocrotonester auf Benzalacetessigester (E. Reinecke).

Gleiche Moleküle, 4 g Benzalacetessigester und 2.6 g Methylamidocrotonester wurden gemischt, bis zur Lösung schwach erwärmt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 2 Tagen hatte sich ein Krystallbrei abgeschieden. Der Körper schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 154<sup>o</sup>, enthielt zufolge der quantitativen Analyse nach Dumas keinen Stickstoff und gab bei der Kohlenwasserstoffanalyse Werthe, die auf Benzalbisacetessigester stimmten.

0.2255 g Sbst.: 0.5402 g CO<sub>2</sub>, 0.1417 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 65.51, H 6.89.

Gef. » 65.23, » 6.98.

Acetylacetonmethylamin-Benzalacetessigester  
(E. Reinecke).

Während bei der Einwirkung von Acetylacetonmethylamin auf Aethylidenacetylaceton ein  $\beta, \beta$ -Diacetyldihydro-*N*-methylcollidin entsteht, wie wir früher<sup>2)</sup> beschrieben, bleibt auffallender Weise bei der Einwirkung des Acetylacetonmethylamins auf Benzalacetessigester die entsprechende Dihydropyridinringschliessung aus. Es findet hier ausschliesslich Zusammenlagerung statt.

Molekulare Mengen Acetylacetonmethylamin (4 g) und Benzylidenacetessigester (7 g) wurden zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten resultirte eine zähe, fadenziehende Masse, welche beim Verreiben mit Aether krystallinisch erstarrte. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether lag der Schmelzpunkt der kleinen, weissen Schüppchen bei 205<sup>o</sup>. Ausbeute etwa 40 pCt. der theoretisch berechneten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol fiel der Schmelzpunkt bis auf 198<sup>o</sup>. Die Krystalle sind in Aether und Ligroin fast unlöslich; in Benzol in der Wärme löslich; in Alkohol warm und in Chloroform schon in der Kälte leicht löslich.

0.2508 g Sbst.: 0.6311 g CO<sub>2</sub>, 0.1728 g H<sub>2</sub>O. — 0.2844 g Sbst.: 0.7199 g CO<sub>2</sub>, 0.1912 g H<sub>2</sub>O. — 0.1428 g Sbst.: 5.2 ccm N (15<sup>o</sup>, 762 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 68.88, H 7.55, N 4.22.

Gef. » 68.63, 69.03, » 7.65, 7.46, » 4.27.

<sup>1)</sup> Knoevenagel und Reinecke, diese Berichte 32, 421 [1899].

<sup>2)</sup> Knoevenagel und Ruschhaupt, diese Berichte 31, 1030 [1898].

Phenylamidocrotonester-Benzalacetessigester  
(E. Reinecke).

Gleiche Moleküle Phenylamidocrotonester (10 g)<sup>1)</sup> und Benzalacetessigester (10.6 g) werden zusammengegeben und 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct färbt sich röthlich, giebt nach dem Erkalten eine zähflüssige Masse, die nach mehrtägigem Stehen vollständig zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Aether gewaschen. Sie sind in Benzol und Ligroin leicht, in Aether wenig löslich. Durch Umkrystallisiren aus etwa 60—70-procentigem Alkohol wurden haarfeine, asbestartig zusammenhängende Krystallfädchen erhalten, die bei 150° schmolzen und keine Fluorescenz zeigten.

Wäre Dihydropyridinringschliessung eingetreten, so hätte der von Lachwitz dargestellte Diphenyldihydrodicarbolutidinsäureester<sup>2)</sup> entstehen müssen. Der Körper von Lachwitz schmilzt indessen bei 159—160° und hat ganz andere Löslichkeitseigenschaften.

Die Analyse spricht für das Vorliegen des Phenylamidocrotonester-Benzalacetessigesters.

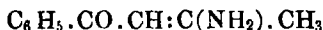
0.2885 g Sbst.: 0.7469 g CO<sub>2</sub>, 0.1770 g H<sub>2</sub>O. — 0.1950 g Sbst.: 0.5056 g CO<sub>2</sub>, 0.1280 g H<sub>2</sub>O. — 0.2272 g Sbst.: 6.2 ccm N (16°, 754 mm). — 0.3383 g Sbst.: 8.74 ccm N (15°, 750 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 70.9, H 6.8, N 3.3.  
Gef. » 70.60, 70.71, » 6.85, 7.29, » 3.15, 3.01.

Der Körper von Lachwitz, C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N, enthält C 74.1, H 6.7, N 3.5 pCt.

Condensation von Benzalbenzoylacetone mit Benzoylacetoneamin (A. Erlner).

Zur Darstellung des Benzoylacetoneamins<sup>3)</sup>,



oder weniger wahrscheinlich C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(NH<sub>2</sub>):CH.CO.CH<sub>3</sub><sup>4)</sup>, löst man entweder das Benzoylacetone in absolutem Alkohol und leitet getrocknetes Ammoniakgas ein, oder man löst Benzoylacetone direct in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol. Im ersten Falle scheidet sich sehr bald das Benzoylacetoneamin in kleinen, körnigen Krystallen aus, während es im anderen Falle nach mehrstündigem Stehen prächtig wasserhelle Krystalle vom Schmp. 143° bildet.

<sup>1)</sup> Dargestellt nach: diese Berichte 20, 944 [1887].

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. 17, 350.

<sup>3)</sup> E. Fischer und C. Bülow, diese Berichte 18, 2134 [1885].

<sup>4)</sup> C. Beyer und L. Claisen, diese Berichte 20, 2180 [1887].



Aequivalente Mengen Benzalbenzoylacetone<sup>1)</sup> und Benzoylacetoneamin wurden im Oelbade mehrere Stunden auf 125° erhitzt. Das Reactionsproduct war eine braungelbe, zähe Masse, die, mit etwas absolutem Alkohol verrieben, nach einigen Tagen vollständig erstarrte.

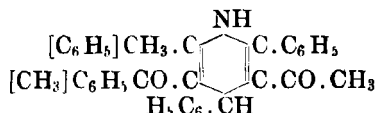
Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der Theorie. Aus Alkohol umkrystallisirt lieferte der Körper fein gefiederte, gelbe Krystalle vom Schmp. 222°.

Der Körper ist sehr leicht löslich in heissem, leicht löslich in kaltem Eisessig und Chloroform, löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in heissem und fast unlöslich in kaltem Ligroin.

0.1817 g Sbst.: 0.5466 g CO<sub>2</sub>, 0.0993 g H<sub>2</sub>O. — 0.1623 g Sbst.: 0.4895 g CO<sub>2</sub>, 0.0883 g H<sub>2</sub>O. — 0.1923 g Sbst.: 6.39 ccm N (19°, 756 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 82.43, H 5.85, N 3.56.  
Gef. » 82.06, 82.24, » 6.12, 6.10, » 3.80.

Die Condensation hat zu dem Körper von der Formel



geführt; nur ist es fraglich, ob nicht die Stellungen der einen Methyl- und Phenyl-Gruppe vertauscht werden müssen.

#### Condensation von Benzalbenzoylacetone mit $\beta$ -Aminocrotonester (A. Erler).

Gleiche Moleküle Benzalbenzoylacetone und  $\beta$ -Aminocrotonester wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und 1½—2 Tage im Wasserbade auf etwa 40° erwärmt.

Beim Erkalten scheidet sich dann das Condensationsproduct in schönen, gelben Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 174° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 40—50 pCt.

Der Körper ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol und in kaltem Chloroform, leicht löslich in heissem Benzol und kaltem Alkohol, löslich in kaltem Benzol, schwer löslich in heissem Ligroin und fast unlöslich in Aether und kaltem Ligroin.

0.2089 g Sbst.: 0.5823 g CO<sub>2</sub>, 0.1236 g H<sub>2</sub>O. — 0.1193 g Sbst.: 0.3333 g CO<sub>2</sub>, 0.0712 g H<sub>2</sub>O. — 0.2182 g Sbst.: 7.1 ccm N (24.5°, 759 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 76.45, H 6.37, N 3.88.  
Gef. » 76.00, 76.19, » 6.63, 6.69, » 3.63.

<sup>1)</sup> Ueber dessen Darstellung vergl. die voranstehende Abhandlung von E. Knoevenagel und A. Erler.

Die Reaction führte demnach zu dem Körper von der Formel



Condensation von Aethylidenmalonester mit Benzoyl-  
acetonamin (A. Erlcr).

Benzoylacetamin wurde in einer Reibschale gepulvert und mit der äquivalenten Menge Aethylidenmalonester<sup>1)</sup> in einem Kölbchen mit Steigrohr zusammengebracht. Nach 7-stündigem Erhitzen im Oelbade auf 135° hatte sich ein dickflüssiges, rothbraunes Oel gebildet, das beim Abkühlen nach einiger Zeit zu einer festen, gelben Masse vollständig erstarrte. Mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt lieferte der Körper schöne, weisse Krystalle, die bei 156° schmolzen. Die Ausbeute betrug 60—70 pCt. Der Schmelzpunkt des Rohproductes liegt in der Regel nicht unwesentlich tiefer.

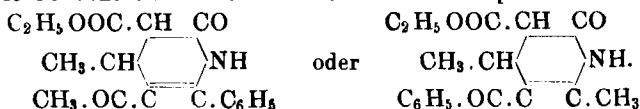
Der Körper ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol und in kaltem Chloroform und Eisessig, leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in heissem und fast unlöslich in kaltem Ligroin.

0.1615 g Sbst.: 0.3990 g CO<sub>2</sub>, 0.0911 g H<sub>2</sub>O. — 0.1325 g Sbst.: 0.3280 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.1211 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 756 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 67.76, H 6.31, N 4.65.

Gef. » 67.39, 67.51, » 6.32, 6.54, » 5.04.

Die Condensation führte demnach zu dem Körper von der Formel:



Die Alkoholabspaltung scheint nicht leicht zu erfolgen, denn der nach zweimaligem Umkrystallisiren analysirte Körper ergab noch Werthe, welche näher einem ohne Alkoholabspaltung entstandenen Producte lagen. Erst nach viermaligem Umkrystallisiren wurden obige Zahlen gefunden. Eine merkliche Veränderung des Schmelzpunktes war dabei nicht mehr zu beobachten.

Condensation von Aethylidenmalonester mit Acetyl-  
acetonamin (A. Erlcr).

Zum Gelingen der Condensation von Acetylacetamin mit Aethylidenmalonester erwies sich die Verwendung allerreinsten Ausgangsmaterialien unerlässlich.

<sup>1)</sup> Zur Darstellung und völligen Reingewinnung des Aethylidenmalonesters vergl. diese Berichte 35, 2179, Anmerk. 3 [1902].

Molekulare Mengen beider wurden vereinigt und an einem kühlen Orte sich selbst überlassen. Nach wenigen Tagen trat klare, wasserhelle Lösung ein, die nach und nach eine braune Färbung annahm. Nach etwa 14 Tagen begann die Ausscheidung von farblosen Krystallen, die etwa 8 Tage andauerte. Die Ausbeute an Krystallen war sehr gering, ein grosser Theil der Flüssigkeit war nicht zum Erstarren zu bringen.

Beim Fehlen von Impfkrystrallen kann sich die Reaction ausserordentlich verzögern.

Aus Ligroin umkrystallisirt gab der Körper schöne, weisse Krystalle, die scharf bei 75° schmolzen.

In der Hoffnung, durch Anwendung von Condensationsmitteln schneller und mit besserer Ausbeute zu diesem Körper zu gelangen, wurden Versuche mit Piperidin, Diäthylamin und Kalilauge angesetzt, die jedoch keinen Erfolg hatten.

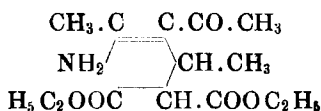
Der Körper ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol und in kaltem Chloroform, Benzol und Eisessig, leicht löslich in kaltem Alkohol, löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Ligroin.

0.1126 g Sbst.: 0.2434 g CO<sub>2</sub>, 0.0843 g H<sub>2</sub>O. — 0.0968 g Sbst.: 0.2102 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O. — 0.2102 g Sbst.: 10.1 ccm N (25°, 752 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 58.95, H 8.07, N 4.91.  
Gef. » 58.95, 59.21, » 8.39, 8.27, » 5.29.

Für ein alkoholärmeres Condensationsproduct C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N ist die Zusammensetzung: C = 60.26 pCt., H = 7.11 pCt., N = 5.86 pCt.

Es hat sich hier unter Ausbleiben der Alkoholabspaltung ein Körper von der Formel



gebildet.

Versuche zur nachträglichen Ringschliessung unter Alkoholabspaltung haben bis jetzt noch keinen Erfolg gehabt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.