

**407. Erich Benary und Wolfgang Kerckhoff<sup>1)</sup>:  
Über die Acylierung von  $\beta$ -Amino-crotonsäure-anilid.**

(Eingegangen am 11. Oktober 1926.)

In früheren Arbeiten<sup>2)</sup> ist das Verhalten von  $\beta$ -Amino-crotonsäure-ester und ähnlich gebauten Substanzen gegenüber Säurechloriden näher untersucht worden, wobei Pyridin als salzsäure-bindendes Mittel diente. Es ergab sich dabei, daß verschiedene Säurechloride bald am Stickstoff, bald am Kohlenstoff der Aminoverbindung angriffen. Von Interesse erschien es, in gleicher Richtung noch weitere, dem  $\beta$ -Amino-crotonsäure-ester ähnliche Verbindungen zu prüfen. Eine solche ist das  $\beta$ -Amino-crotonsäure-anilid. Diese Substanz verhält sich im Vergleich zu dem analogen Ester gegenüber den gleichen Säurechloriden insofern verschieden, als damit immer nur *C*-Derivate erhalten wurden, z. B. auch mit Benzoesäure- und Zimtsäurechlorid, während diese beiden Säurechloride mit dem Ester *N*-Derivate liefern. Mit Acetylchlorid wurde überhaupt keine Reaktion erzielt. Das Chlor-acetyl-Derivat des Anilids verhielt sich dem des Esters ähnlich; es ließ sich in das entsprechende Pyrrol- und Thiophen-Derivat<sup>3)</sup> überführen. Die Ester-Kondensation, die sonst zu *N*-Derivaten geführt hatte<sup>4)</sup>, versagte bei dem Anilid, indem keine Kupplung eintrat. Demnach besteht bei diesem eine ausgesprochene Abneigung zur Bildung von *N*-Derivaten.

**Beschreibung der Versuche.**

$\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -amino-crotonsäure-anilid,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Zu 12 g  $\beta$ -Amino-crotonsäure-anilid und 14 g Pyridin in absol. Äther werden unter Eis-Kühlung und dauerndem Schütteln 10 g Benzoylchlorid, gleichfalls mit absol. Äther vermischt, zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird Wasser hinzugefügt, die Äther-Schicht wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt und verdunstet. Es hinterbleibt eine Krystallmasse, die zur Entfernung öligler Beimengungen mit wenig Alkohol verrieben und dann aus Alkohol umkrystallisiert wird. Das Anilid schmilzt im Capillarrohr bei 173°. In den üblichen organischen Solvenzien ist es ziemlich leicht löslich.

0.2286 g Sbst.: 0.6093 g CO<sub>2</sub>, 0.1168 g H<sub>2</sub>O. — 0.1519 g Sbst.: 13.3 ccm N (18.5°, 772 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.83, H 5.76, N 10.0. Gef. C 72.72, H 5.72, N 10.01.

Beim Kochen mit der 4-fachen Menge verd. Schwefelsäure wurde ein bräunlich gefärbtes Öl abgeschieden, das in Äther aufgenommen wurde. Beim Verdunsten erstarrte der Rückstand. Umkrystallisieren aus Alkohol ergab das Vorliegen von Benzoyl-essigsäure-anilid<sup>5)</sup> vom Schmp. 108°. Dies beweist, daß der Benzoylrest am  $\alpha$ -Kohlenstoff des  $\beta$ -Amino-crotonsäure-anilids angegriffen hatte. Das ergibt sich auch aus der Bildung von

<sup>1)</sup> vergl. Wolfgang Kerckhoff, Inaug.-Dissertat., Berlin 1923.

<sup>2)</sup> B. 42, 3912 [1909], 50, 65 [1917], 55, 3417 [1922], 56, 591 [1923].

<sup>3)</sup> B. 46, 1363 [1913], 48, 593 [1915]. <sup>4)</sup> B. 54, 2157 [1921], 55, 3417 [1922].

<sup>5)</sup> Knorr, A. 245, 374 [1888].



hitzt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Das Pyrazol bildet weiße Nadeln vom Schmp. 224°.

0.1528 g Sbst.: 0.4425 g CO<sub>2</sub>, 0.074 g H<sub>2</sub>O. — 0.1207 g Sbst.: 11.6 ccm N (17.5°, 759 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 79.12, H 5.58, N 11.08. Gef. C 79.00, H 5.41, N 11.16.

$\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -amino-crotonsäure-anilid,  
CH<sub>3</sub>.C(NH<sub>2</sub>):C(CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO.CH<sub>2</sub>.Cl,

bildet sich in der üblichen Weise aus 17.5 g  $\beta$ -Amino-crotonsäure-anilid, 10 g Pyridin und 15.4 g Chlor-acetylchlorid beim Zusammenbringen unter Eis-Kühlung. Gibt man nach beendeter Reaktion zu dem entstandenen dicken Brei Wasser, so bleibt die Chloracetyl-Verbindung ungelöst. Sie wird von anhaftenden öligen Bestandteilen durch Waschen mit wenig verd. Alkohol befreit. Aus Alkohol gewinnt man sie in schneeweißen Nadeln vom Schmp. 155°.

0.1512 g Sbst.: 0.3163 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O. — 0.1765 g Sbst.: 0.100 g AgCl. — 0.1779 g Sbst.: 17.41 ccm N (19°, 775 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 57.02, H 5.19, N 11.09, Cl 14.04.  
Gef. „ 57.02, „ 5.34, „ 11.48, „ 14.02.

3-Oxy-5-methyl-pyrrol-4-carbonsäure-anilid (II).

Verreibt man 2 g feinpulverisiertes Chlorid mit wenig Methylalkohol und gibt dann auf einmal eine konz. Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in Methylalkohol hinzu, so wird der anfangs dicke Brei bei dauerndem Reiben unter geringer Erwärmung und Gelbfärbung rasch dünnflüssig. Auf Zusatz von Wasser und wenig verd. Essigsäure oder Salzsäure scheidet sich eine gelblich gefärbte Krystallmasse ab, die mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die Rohausbeute beträgt ca. 50% d. Th. Die Reaktion mit größeren Substanzmengen auszuführen, empfiehlt sich nicht.

0.1363 g Sbst.: 0.3337 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.1360 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 757 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.64, H 5.59, N 12.96. Gef. C 66.79, H 5.79, N 13.10.

Das Anilid löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Äther, sehr schwer in Benzol, kaum in Wasser. Es schmilzt im Capillarrohr bei 181°. Den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt es kirschrot.

3-Oxy-5-thiotolen-4-carbonsäure-anilid (III).

Verreibt man das oben beschriebene Chlorid mit etwa der 3-fachen Menge Alkohol in einer Reibschale und fügt die gleiche Gewichtsmenge Kaliumsulfhydrat hinzu, so erfolgt rasch Entwicklung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Wärme-Entwicklung mäßigt man durch zeitweises Einstellen der Schale in Eiswasser. Nach 1/2-stdg. Stehen wird mit Wasser versetzt; das anfangs milchig abgeschiedene Reaktionsprodukt ballt sich beim Reiben krystallinisch zusammen. Aus heißem Alkohol gewinnt man schwach rosa gefärbte, weiche Nadeln, die bei 125° schmelzen. Ausbeute ca. 75% der theoretischen.

0.1352 g Sbst.: 0.3068 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O. — 0.1666 g Sbst.: 8.65 ccm N (22°, 766 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 61.77, H 4.76, N 5.95. Gef. C 61.89, H 4.87, N 5.92.

