

verd. Salzsäure) wurde daraus das bezeichnend riechende  $\alpha$ -Naphthylamin erhalten, welches aus verd. Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisierte. Schmp. (53<sup>0</sup>) und Mischprobe mit käuflichem  $\alpha$ -Naphthylamin bestätigten die Reinheit der aus dem Steinkohlen-Teer erhaltenen Base.

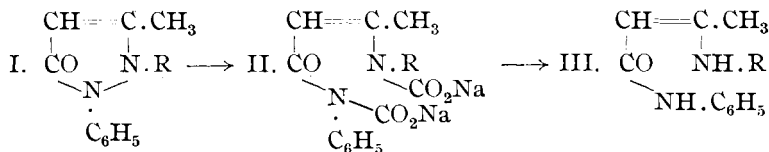
Das rohe, nicht fraktionierte, von 290–296<sup>0</sup> siedende Teerbasen-Gemisch enthält 8–10% Naphthylamine, wie einige damit ausgeführte Acetylierungsversuche ergaben.

### 337. Albrecht Heymons und Werner Rohland: Über die Einwirkung von Natrium auf 1.2-Diphenyl-3-methyl- pyrazolon (Ein Beitrag zur Konstitution der Antipyridine).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 30. September 1933.)

Wird Antipyridin in Toluol-Lösung mit Natrium unter Einleiten von Kohlensäure erhitzt, so tritt eine Ring-Aufspaltung ein, die unter Trennung der beiden Stickstoffatome, wahrscheinlich über ein carbaminsaures Salz, zum  $\beta$ -Methylamino-crotonsäure-anilid führt (I–III; R = CH<sub>3</sub>):



Diese von Knorr<sup>1)</sup> entdeckte Umsetzung ist um so bemerkenswerter, als das Antipyridin gegen Natrium und siedenden Alkohol recht beständig ist.

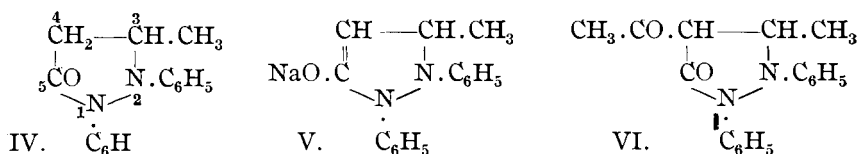
Wir haben versucht, durch eine Untersuchung der bei dieser Umsetzung stets in einer Menge von etwa 30% auftretenden Nebenprodukte einen Einblick in den bisher noch vollkommen ungeklärten Reaktionsverlauf zu gewinnen. Hierbei ergaben sich wegen der ungünstigen Löslichkeits-Verhältnisse erhebliche Schwierigkeiten, doch gelang es uns weiterzukommen, als wir an Stelle des Antipyridins das bisher nur flüchtig beschriebene 1.2-Diphenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (I; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) anwandten. Dieses Pyrazolon liegt, wie sich herausstellte, in dem von Müller<sup>2)</sup> und Perger<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazobenzol erhaltenen „Oxy-methyl-phenyl-chinizin“ vor. So zeigte die von uns in reiner Form dargestellte Verbindung die erwartete Zusammensetzung C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, erwies sich beständig gegen Alkalien und Säuren und lieferte eine Nitrosoverbindung, die ihrem Verhalten nach als 4-Nitroso-1.2-diphenyl-3-methyl-pyrazolon anzusehen war; bei der Reduktion entstand daraus die entsprechende Aminoverbindung, und bei der Umsetzung mit Phenyl-hydrazin trat die für Nitroso-antipyridine charakteristische Aufspaltung<sup>4)</sup> ein.

Die unter den gleichen Bedingungen wie beim Antipyridin vorgenommene Umsetzung mit Natrium und Kohlensäure lieferte, neben Anilin und

<sup>1)</sup> B. **25**, 768 [1892].    <sup>2)</sup> B. **19**, 1771 [1886].    <sup>3)</sup> B. **19**, 2141 [1886].

<sup>4)</sup> Knorr, A. **328**, 62 [1903].

Acetessigsäure-anilid, die durch Hydrolyse des hier zu erwartenden  $\beta$ -Anilino-crotonsäure-anilids (III; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) entstanden waren, noch eine geringe Menge einer Säure C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Beim Erwärmen ging diese Säure leicht unter Verlust von Kohlensäure in eine Base C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> über, die gegen saure und alkalische Verseifung recht stabil war und zwei tertiär gebundene Stickstoffatome enthielt. Es mußte demnach eine cyclische Verbindung vorliegen, die nach ihrer Summenformel und ihren Eigenschaften nur ein hydriertes Pyrazolon (IV) sein konnte. So erwies sie sich auch gegen Dehydrierungsversuche sehr beständig, wie man nach dem Verhalten des Dihydro-antipyryns<sup>5)</sup> erwarten konnte<sup>6)</sup>.



Bei der Säure C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, die demnach eine Pyrazolidon-carbonsäure sein mußte, blieb zu entscheiden, ob die Carboxylgruppe an das Kohlenstoffatom 3 oder 4 gebunden ist. Die naheliegende Vermutung, daß hier nach Art einer Kolbeschen Synthese eine 4-Carbonsäure entstanden war, ließ sich dadurch widerlegen, daß das aus der Base IV zu erhaltende Enolat V sich nicht in diese Carbonsäure überführen läßt. Damit war bereits sehr wahrscheinlich gemacht, daß hier eine 3-Carbonsäure vorlag.

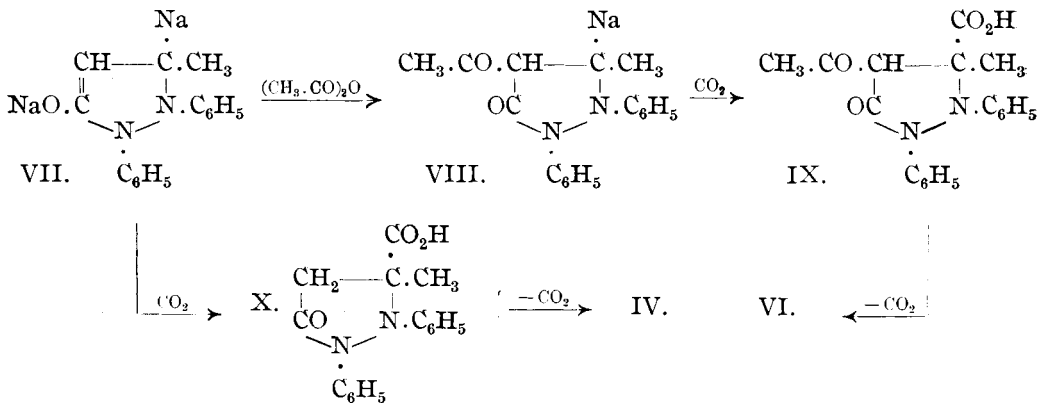
Ferner zeigte sich, daß das Diphenyl-methyl-pyrazolon mit Natrium auch unter Ausschluß von Kohlensäure reagiert, und zwar werden dabei zwei Atome ohne Wasserstoff-Entwicklung aufgenommen. Es findet also eine Addition des Natriums statt, für die folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen waren: entweder erfolgt die Anlagerung an die zwischen den beiden Kohlenstoffatomen liegende Doppelbindung, und die daraus bei der Einwirkung von Kohlensäure hervorgegangene Dicarbonsäure war bei der Aufarbeitung unter Verlust der in 4-Stellung haftenden Carboxylgruppe sofort in die 3-Carbonsäure übergegangen, oder aber, die Addition war so verlaufen, daß die Natriumatome sich an die Enden des durch die C:C-Doppelbindung und die Carbonylgruppe gebildeten konjugierten Systems gelagert hatten, was gleichfalls zu einer 3-Carbonsäure führen mußte.

Die Annahme einer direkten Anlagerung an die C:C-Doppelbindung, die auch bisher nur in solchen Fällen beobachtet<sup>7)</sup> worden ist, bei denen die Kohlenstoffatome mit Phenylresten oder ungesättigten Gruppen beladen sind, ließ sich folgendermaßen zugunsten der zweiten Formulierung widerlegen, nach der sich ein Natrium an Sauerstoff gebunden befindet: Die unter Ausschluß von Kohlensäure hergestellte Lösung der Dinatriumverbindung

<sup>5)</sup> B. 25, 759 [1892].

<sup>6)</sup> Eine der Darstellung des Dihydro-antipyryns vergleichbare Synthese durch Kondensation von Crotonsäure mit Hydrazo-benzol scheiterte daran, daß vorher Disproportionierung des Hydrazobenzols eintrat und  $\beta$ -Anilino-buttersäure-anilid und Azobenzol gebildet wurden. <sup>7)</sup> Schlenk u. Bergmann, A. 463, 1 [1928].

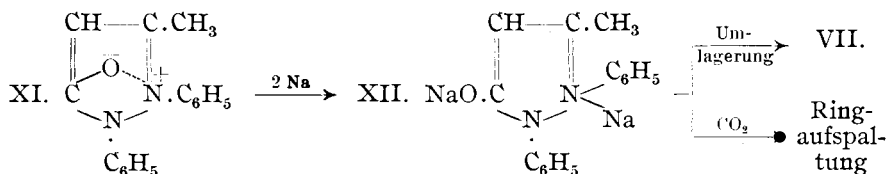
wurde mit Essigsäure-anhydrid umgesetzt, das dem sonst gebräuchlichen Acetylchlorid vorgezogen wurde, um eine gleichzeitige Acetylierung auch des zweiten, an Kohlenstoff gebundenen Natriumatomes zu verhindern. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, das nachträglich noch der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt wurde, ergab sich, daß tatsächlich nur ein Na mit Essigsäure-anhydrid reagiert hatte und die der Pyrazolidon-carbonsäure entsprechende, um eine Acetylgruppe reichere Säure  $C_{19}H_{18}O_4N_2$  entstanden war. Wie aus der Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien hervorging, mußte sich eine *C*-Acetylverbindung gebildet haben. Da die daraus bei der Decarboxylierung entstehende Base  $C_{18}H_{18}O_2N_2$  sich mit der Verbindung identisch erwies, die wir beim Umsetzen des Natrium-Enolates (V) mit Essigsäure-anhydrid erhielten (VI), konnte bei der Bildung der Acetylpyrazolidon-carbonsäure die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid nur an einem am Sauerstoff der Carbonylgruppe haftenden Natriumatom stattgefunden haben<sup>8)</sup>, womit sich folgende Zusammenhänge ergeben:



Nachdem so für die beiden Natriumatome die Haftstellen 3 und 5 festgelegt waren, erhob sich die Frage, ob die Dinatriumverbindung VII direkt unter „1.4-Addition“ an das von der C:C-Doppelbindung und der Carbonylgruppe gebildete konjugierte System hervorgeht, oder erst das Produkt einer sekundär erfolgten Umlagerung ist. Es zeigte sich nämlich, daß die Bildung der Pyrazolidon-carbonsäure X wesentlich begünstigt wird, wenn man die Kohlensäure erst nach längerem Erhitzen der Dinatriumverbindung einwirken läßt, während bei gleichzeitiger Einwirkung fast ausschließlich Ring-Aufspaltung stattfindet und nur Spuren der Säure entstehen. Der zwischen den beiden Reaktionen bestehende Zusammenhang läßt darauf schließen, daß die Bildung der Dinatriumverbindung und damit der Pyrazolidon-carbonsäure erst sekundär aus einer gemeinsamen Zwischenstufe erfolgt. Das primäre Einwirkungsprodukt von Natrium kann zwanglos

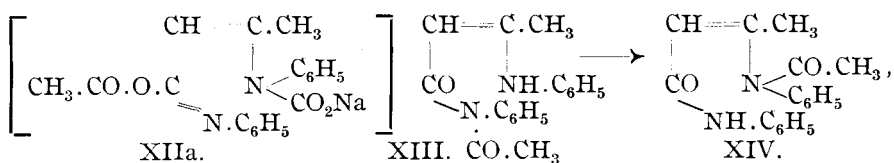
<sup>8)</sup> Ob nun die entstehende *C*-Acyl-Verbindung direkt unter Anlagerung von Essigsäure-anhydrid, oder über eine zunächst entstehende *O*-Acylverbindung gebildet wird, läßt sich nicht beweisen. Doch halten wir letztere Möglichkeit für wahrscheinlicher, da aus Na-Phenolat mit Essigsäure-anhydrid glatt *O*-Acetylphenol entsteht.

nur aus der Phenol-betain-Form (XI) des 1.2-Diphenyl-3-methyl-pyrazolons abgeleitet werden, wonach ihm die Konstitution XII zuzuschreiben ist:



Daß eine solche Verbindung beim Umsetzen mit Kohlensäure zwischen den beiden Stickstoffatomen aufreißt, erscheint ohne weiteres verständlich, ebenso auch die Tendenz zur Umlagerung in VII, bei der der 5-wertige Stickstoff in den 3-wertigen Zustand übergeht.

War diese Auffassung richtig, so mußte sich auch die Umsetzung mit Essigsäure-anhydrid und Kohlensäure so leiten lassen, daß man Derivate der Anlagerungs-Verbindung XII, bzw. des daraus hervorgehenden  $\beta$ -Anilino-crotonsäure-anilids erhält. In der Tat ließ sich, wenn die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid sofort und nach bei möglichst niedriger Temperatur erfolgter Aufnahme der Natriumatome vorgenommen wurde, neben der oben beschriebenen Acetyl-pyrazolidon-carbonsäure (IX) eine Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  erhalten, die bei saurer Hydrolyse bereits unter milden Bedingungen in Acetessigsäure-anilid, Essigsäure und Anilin zerfiel. Demnach lag hier ein Anilino-crotonsäure-anilid vor, das noch eine leicht hydrolysierbare, also nicht an Kohlenstoff gebundene Acetylgruppe trug. Da die Hydrolyse Anilin und Essigsäure und nicht das sehr beständige Acetanilid ergeben hatte, konnte die Acetylgruppe nur an dem Anilid-Stickstoff haften. Die sich so ergebende Formel eines  $\beta$ -Anilino-crotonsäure-[acetyl-anilids] (XIII) wurde noch durch eine merkwürdige Umlagerung bestätigt, die unter der Einwirkung von Spuren Säure sehr leicht stattfand: unter Wanderung des Acyls entstand dabei  $\beta$ -[Acetyl-anilino]-crotonsäure-anilid (XIV):



dessen Konstitution durch Hydrierung zum Acetylderivat des  $\beta$ -Anilino-buttersäure-anilides, wie auch durch die hydrolytische Spaltung in Acetanilid, Anilin und Acetessigsäure-anilid sichergestellt werden konnte.

Aus der Bildung der Acetylverbindung XIII, die über eine Zwischenstufe XIIa verlaufen wird, dürfte die Stellung der Natriumatome in der Anlagerungs-Verbindung XII einwandfrei hervorgehen. Die Feststellung, daß bei der Ring-Aufspaltung, wie auch bei der Bildung der Pyrazolidon-carbonsäure, primär diese 2.5-Dinatriumverbindung entsteht, erschien uns von besonderem Interesse, da beide Reaktionen auf eine Natrium-Anlagerung zurückgeführt werden, die als Beweis für die Betain-Struktur des Di-

phenyl-methyl-pyrazolons anzusehen ist. Bisher wurde gerade die Ring-Aufspaltung der Antipyridine als eine der wichtigsten Stützen der Knorr'schen Formulierung angesehen, da nur mit dieser die Entstehung von Derivaten des Crotonsäure-anilids verständlich erschien.

### Beschreibung der Versuche.

#### I) 1.2-Diphenyl-3-methyl-pyrazolon-(5).

In Abänderung der von Müller und Perger (l. c.) für die Darstellung des „Oxy-methyl-phenyl-chinizins“ angegebenen Vorschrift wurden 25 g Hydrazobenzol mit 26.5 g (1.5 Mol.) Acetessigester im Ölbad 2 Stdn. auf 130–150° und, nachdem der bei der Reaktion entstehende Alkohol und das Wasser abdestilliert waren, noch weiter 1 Stde. auf 160–180° erhitzt. Bei der anschließend vorgenommenen Destillation ging nach Abtrennen eines aus Anilin und Hydrazobenzol bestehenden Vorlaufes unter 12 mm Druck von 250–260° ein schwach gelblich gefärbtes, dickes Öl über, das beim Verreiben mit Äther zu farblosen Krystallen erstarrte. Diese schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 130°, während für die von Müller und Perger erhaltene, sicher krystallwasser-haltige Verbindung der Schmp. 120 bzw. 122° angegeben wurde (Ausbeute 63% d. Th.).

337.1 mg Sbst.: 104.6 mg CO<sub>2</sub>, 18.0 mg H<sub>2</sub>O. — 111.9 mg Sbst.: 10.90 ccm (20°, 761 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 76.76, H 5.64, N 11.20. Gef. C 76.87, H 5.68, N 11.36.

Das aus ätherischer Lösung in gelben Nadeln ausfallende Pikrat schmilzt bei 138°.

a) 4-Brom-1.2-diphenyl-3-methyl-pyrazolon: Zu einer Lösung von 1 g Pyrazolon in 20 ccm Chloroform wurden nach und nach 6.4 ccm einer 10-proz. Lösung von Brom in Chloroform zugegeben. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein Öl, das beim Verreiben mit Äther fest wurde und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 145° schmolz.

8.390 mg Sbst.: 4.845 mg AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Br. Ber. Br 24.29. Gef. Br 24.57.

b) 4-Nitroso-1.2-diphenyl-3-methyl-pyrazolon: 15 g Pyrazolon wurden in 100 ccm konz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung auf etwa 1 l verdünnt und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 4.2 g (1 Mol.) Natriumnitrit in 100 ccm Wasser versetzt. Dabei fiel das Nitroso-pyrazolon als grüner, amorpher Niederschlag aus, der sich in Lösung rasch zersetzte und daher nicht in krystalliner Form erhalten ließ. Ausbeute 80% d. Th.

c) 4-Amino-1.2-diphenyl-3-methyl-pyrazolon: Die alkohol. Lösung des Nitroso-pyrazolons wurde langsam zu einer auf 90° erwärmten Lösung von Zinnchlorür (3 Mol.) in 20-proz. Salzsäure gegeben. Nach dem Abkühlen und Verdünnen der hellgelben Lösung, wobei das Auskrystallisieren des in verd. Salzsäure ziemlich schwer löslichen Zinndoppelsalzes vermieden werden kann, wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht, das ausfallende Gemisch von Amino-pyrazolon und Zinnhydroxyd abfiltriert, getrocknet und mehrmals mit Alkohol ausgezogen. Weiße Krystalle, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 165° schmelzen. Ausbeute, ber. auf Pyrazolon, = 64% d. Th.

3.025 mg Sbst.: 0.428 ccm N (20°, 735 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 15.85. Gef. N 15.85.

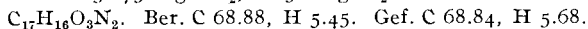
d) Spaltung des Nitroso-pyrazolons: Eine alkohol. Lösung von 2.0 g Nitroso-pyrazolon wurde mit 2.0 g (1.1 Mol.) Phenyl-hydrazin  $1\frac{1}{2}$  Std. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Einengen der Lösung und dem Entfernen des überschüssigen Phenyl-hydrazins durch Waschen mit 10-proz. Essigsäure hinterblieb eine feste, amorphe Verbindung, die durch mehrfaches Umfällen aus Alkohol und verd. Essigsäure gereinigt wurde. Aus dem Verhalten gegen verd. Natronlauge, die in der Wärme eine sehr weitgehende Hydrolyse bewirkte, ging hervor, daß hier die dem Knorr'schen  $\alpha$ -Isonitroso- $\beta$ -phenylhydrazono-buttersäure-*N,N'*-phenyl-methyl-hydrazid (1. c.) entsprechende Aufspaltungs-Verbindung entstanden war.



## II. Umsetzung des 1.2-Diphenyl-3-methyl-pyrazolons mit Natrium und Kohlensäure.

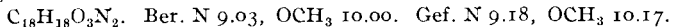
10.0 g Pyrazolon wurden in 300 ccm Xylol mit überschüssigem Natrium (4 Mol.) unter gleichzeitigem Einleiten eines Kohlensäure-Stromes bis zum Sieden der Lösung erhitzt, wobei sich ein gelblicher Niederschlag abschied. Nach dem Entfernen des unverbrauchten Natriums wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser durchgeschüttelt und die dabei entstehenden klaren Lösungen getrennt aufgearbeitet: Die Xylol-Lösung enthielt neben Anilin, das durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure abgetrennt wurde, Acetessigsäure-anilid, das beim Durchschütteln mit verd. Natronlauge in den alkalischen Auszug ging. Die wäßrige Schicht wurde zuerst durch Ausäthern von den noch anhaftenden Spuren Xylol und Anilin befreit und mit Salzsäure schwach kongo-sauer gemacht. Durch wiederholtes Ausäthern konnten dieser Lösung 0.56 g (5% d. Th.) Pyrazolidon-carbonsäure (X) entzogen werden, die nach dem Umlösen farblose Krystalle vom Zers.-Pkt.  $122^\circ$  bildete. Die reine Säure ist in Äther ziemlich schwer, in kaltem Benzol fast unlöslich.

5.220 mg Sbst.: 13.175 mg  $\text{CO}_2$ , 2.650 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .



Der in ätherischer Lösung mit Diazo-methan<sup>9)</sup> dargestellte Methylester schmilzt bei  $130^\circ$ .

2.905 mg Sbst.: 0.238 ccm N ( $29^\circ$ , 753 mm). — 43.6 mg Sbst.: 8.581 ccm  $n_{10}^{\text{Thio-sulfat-Lösg.}}$



Die Ausbeute an Pyrazolidon-carbonsäure konnte dadurch wesentlich erhöht werden, daß das Pyrazolon (10 g) zunächst unter Ausschluß von Kohlensäure 4 Std. mit Natrium (5 Mol.) erhitzt wurde. Dabei entstand unter Aufnahme von 1.8 g (1.96 Atomen) Natrium eine schwach gelbe Lösung, die nach dem Abkühlen und dem Entfernen des unverbrauchten Natriums der allmählichen Einwirkung von Kohlensäure (durch Stehen an der Luft) ausgesetzt wurde. Nach der Hydrolyse mit stark verdünnter Soda-Lösung lieferte die wäßrige Schicht bei gleicher Aufarbeitung 4.6 g (39% d. Th.) reine Pyrazolidon-carbonsäure.

1.2-Diphenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5) (IV): Diese Verbindung entstand aus der oben beschriebenen Säure beim Erhitzen über den Schmp.

<sup>9)</sup> Eine Veresterung mit Alkohol und Chlorwasserstoff war nicht möglich, da hierbei Decarboxylierung zu IV eintrat.

und wurde daraus durch Destillation unter vermindert. Druck dargestellt. Das farblose Destillat erstarrte rasch zu Krystallen, die bei 126° schmolzen und für die Analyse aus verd. Alkohol umgelöst wurden.

21.2 mg Sbst.: 59.2 mg CO<sub>2</sub>, 12.2 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 76.16, H 6.40. Gef. C 75.90, H 6.44.

Einwirkung von Kohlensäure auf das Enolat V: Eine Lösung der Pyrazolidon-Base IV wurde mit überschüssigem Natrium erhitzt, wobei ein Atom Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung aufgenommen wurde. Beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Enolats fiel ein gelblicher Niederschlag aus, der bei der Hydrolyse unverändertes Ausgangs-Material ergab.

1.2-Diphenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazolidon (VI): Zu einer Lösung des Enolates V, das wir durch Erwärmen von 0.25 g Pyrazolidon mit Natrium auf 140° erhielten, wurden unter Kühlung mit fließendem Wasser 2.5 g (2.5 Mol.) Essigsäure-anhydrid zugegeben und dann das langsam auskrystallisierende Natriumacetat (ber. 136 mg, gef. 150 mg) abgesaugt. Nach dem Abdestillieren des Xylols hinterblieb ein Öl, das beim Verreiben mit wenig Äther zu farblosen Krystallen erstarrte, die nach dem Umlösen aus Äther bei 135° schmolzen.

4.410 mg Sbst.: 11.81 mg CO<sub>2</sub>, 2.515 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.43, H 6.18. Gef. C 73.04, H 6.38.

### III. Umsetzung des 1.2-Diphenyl-3-methyl-pyrazolons-(5) mit Natrium, Essigsäure-anhydrid und Kohlensäure.

a) 1.2-Diphenyl-3-methyl-4-acetyl-(5)-pyrazolidon-3-carbonsäure (IX): 4.0 g Pyrazolon wurden mit überschüssigem Natrium in 120 ccm Xylol unter Durchleiten eines Wasserstoff-Stromes 4 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Die klare, hellgelbe Lösung wurde dann bei Raum-Temperatur nach Abtrennung des unverbrauchten Natriums mit 5.0 g (3 Mol.) Essigsäure-anhydrid versetzt, noch kurze Zeit auf 100° erwärmt und nach dem Erkalten 12 Stdn. der Einwirkung der Luft-Kohlensäure ausgesetzt. Aus der durch Ausziehen der Xylol-Lösung mit 300 ccm Wasser gewonnenen, schwach alkalischen Lösung fielen beim Ansäuern weiße Krystalle aus, die bei 165° unt. Zers. schmolzen.

4.550 mg Sbst.: 10.695 mg CO<sub>2</sub>, 2.130 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Ber. C 64.01, H 5.66. Gef. C 64.11, H 5.24.

Bei der Destillation (unter vermindert. Druck) ging diese Säure in eine bei 135° schmelzende Verbindung über, die mit dem oben beschriebenen 1.2-Diphenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazolidon keine Schmp.-Depression ergab.

b) β-Anilino-crotonsäure-N-acetyl-anilid (XIII): Aus der, bei der unter a) beschriebenen Darstellung der Säure IX erhaltenen, Xylol-Lösung krystallisierte nach dem Einengen im Vakuum eine sehr geringe Menge einer Verbindung aus, die nach mehrmaligem Waschen mit Äther und dem Umlösen aus Alkohol weiße Krystalle vom Schmp. 112° bildete. In besserer Ausbeute (10%) entstand dieselbe Verbindung, wenn die Umsetzung des Pyrazolons mit Natrium bei 120° vorgenommen wurde und die Einwirkung des Essigsäure-anhydrids sehr bald erfolgte.

4.400 mg Sbst.: 11.865 mg CO<sub>2</sub>, 2.380 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.43, H 6.18. Gef. C 73.55, H 6.05.

Eine Hydrierung konnte mit Palladium-Katalysator nicht erreicht werden. Beim Erhitzen der Verbindung XIII unter 0.2 mm fand Zersetzung unter Bildung von  $\gamma$ -Oxy-chinaldin und Acetanilid statt.

Hydrolyse der Verbindung XIII: 0.5 g wurden mit 7.5 ccm 8-proz. Salzsäure 15 Min. unter Rückfluß gekocht und die entstandene klare Lösung mehrmals ausgeäthert. Die Äther-Lösung enthielt neben Essigsäure Acetessigsäure-anilid, während aus der wäßrigen Lösung beim Versetzen mit überschüssiger Kalilauge 0.15 g (ber. für 1 Mol. 0.16 g) Anilin erhalten wurden.

c)  $\beta$ -[Acetyl-anilino]-crotonsäure-anilid (XVI): Erwärmte man die Verbindung XIII mit organischen Lösungsmitteln, die eine Spur Chlorwasserstoff enthielten, so entstand eine bei 164° schmelzende Verbindung von gleicher Zusammensetzung, deren unter den gleichen Bedingungen vorgenommene Hydrolyse Acetessigsäure-anilid und Acetanilid ergab. Sie lieferte weder ein Chlorhydrat, noch ein Pikrat und ging bei der Destillation im Hochvakuum unter starker Zersetzung in Acetanilid und Carbanilid über. Bei der Hydrierung mit Palladium-Katalysator nahmen 0.25 g in Methanol-Lösung innerhalb von 5 Min. 20 ccm (ber. für 1 Mol. 19 ccm) Wasserstoff auf, wobei eine bei 184° schmelzende Verbindung entstand, die durch den Misch-Schmp. mit  $\beta$ -[Acetyl-anilino]-buttersäure-anilid (Schmp. 184) identifiziert wurde.

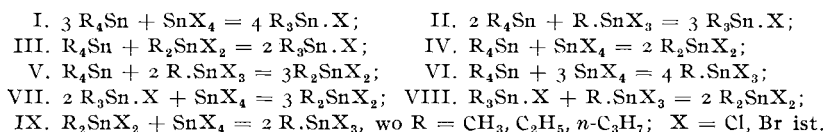
Hrn. Prof. v. Braun danken wir herzlichst für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

### 338. K. A. Kozeschkow: Untersuchungen über metallorganische Verbindungen, II. Mitteil.: Die Reaktion zwischen zinnorganischen Verbindungen der Fettreihe und Tetrahalogeniden des Zinns.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität, Moskau]

(Eingegangen am 26. September 1933.)

Wie schon von mir berichtet wurde<sup>1)</sup>, führt die Reaktion zwischen Zinntetraphenyl und Zinntetrachlorid, abhängig von den relativen Molekül-Verhältnissen der für die Reaktion verwendeten Substanzen, zu verschiedenen gemischten zinnorganischen Verbindungen, im einzelnen zum neuen Typus  $\text{Ar}.\text{SnX}_3$ . Da in der Fettreihe die Reaktionen dieser Art einige Besonderheiten besitzen, erschien es interessant, vom Standpunkte der Alkylierungsfähigkeit der zinnorganischen Fettverbindungen und der relativen Festigkeit der Bindung zwischen Zinn und Radikalen, der Fett- (bzw. aromatischen) Reihe die folgenden Umwandlungen zu untersuchen:



<sup>1)</sup> B. 62, 996 [1929]; vergl. auch Goddard, Ashley, Evans. Journ. chem. Soc. London 121, 978 [1922].