

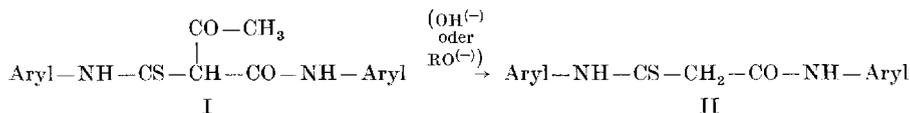
Isothiocyanate. VIII<sup>1)</sup>**Die Addition N-aryl-substituierter Amide der Malon-  
säure und Acetessigsäure an Arylisothiocyanate**

Von G. BARNIKOW

**Inhaltsübersicht**

Malonsäure- und Acetessigsäureanilide werden von Arylisothiocyanaten in Gegenwart molarer Mengen Alkoholat zu Thioamiden der Methantricarbonsäure bzw.  $\alpha$ -Acetyl-malonsäure addiert. Letztere ergeben unter Abspaltung der Acetylgruppe Monothiomalonsäure-dianilide. Die Reaktionen einiger Thioamide werden untersucht.

Analog den  $\alpha$ -Acetyl- und  $\alpha$ -Carbäthoxy-acetthioessigsäureamiden<sup>1)</sup> sollten auch  $\alpha$ -Acetyl-monothiomalonsäure-diamide unter dem Einfluß von Alkali oder Alkoholat ihre Acetylgruppe abspalten. Ausgehend von  $\alpha$ -Acetyl-monothiomalonsäure-dianiliden I entstünden die bisher unbekanntenen Monothiomalonsäure-dianilide II.



Eine derartige Spaltung beobachteten GOERDELER und KEUSER am  $\alpha$ -Acetyl-malonsäureamid-thioanilid<sup>2)</sup>. Gleichartige Spaltungen an  $\alpha$ -Acyl-malonsäure- und Diacyl-essigsäure-amiden sind seit langem bekannt<sup>3)4)</sup>. Auf die Verwandtschaft dieser Acylabspaltungen mit der Esterspaltung nach HUNSDIECKER<sup>5)</sup> haben wir schon früher hingewiesen<sup>1)6)</sup>.

Die für die Synthese der Monothiomalonsäure-dianilide erforderlichen Ausgangsverbindungen I stellten wir durch Addition der Acetessigsäureanilide an Arylisothiocyanate in Gegenwart molarer Mengen Alkoholat dar

1) VII. Mitt.: G. BARNIKOW, H. KUNZEK u. D. RICHTER, Liebigs Ann. Chem. **695**, 49 (1966).

2) J. GOERDELER u. U. KEUSER, Chem. Ber. **97**, 3106 (1964).

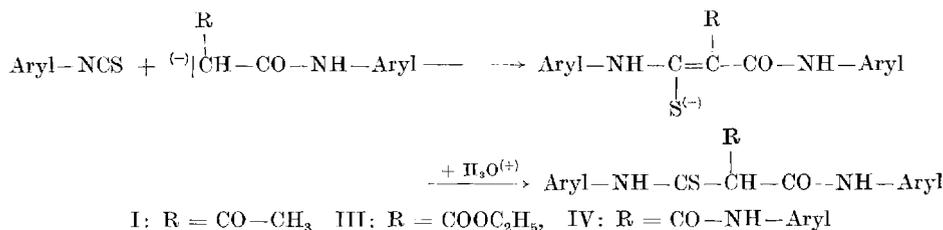
3) A. MICHAEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 22 (1905).

4) W. DIECKMANN, J. HOPPE u. R. STEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4627 (1904).

5) H. HUNSDIECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 447, 1190 (1942).

6) G. BARNIKOW, J. prakt. Chem. [4] **32**, 259 (1966).

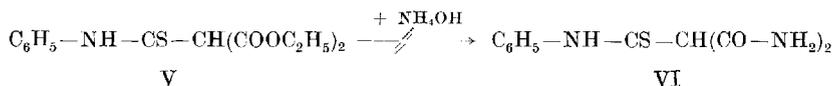
(Tab. 1). Die Addition erfolgte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren<sup>2)</sup> unter C—C-Verknüpfung an der aktiven Methylengruppe der C—H-aciden Komponente. Thioharnstoffbildung wurde nicht beobachtet. In gleicher Weise ließen sich auch Malonsäureäthylesteranilide und Malonsäuredianilide an Arylisothiocyanate anlagern. Es entstanden Thioamide der Methantricarbonsäure III und IV (Tab. 2).



Als Reaktionsmedium wurde wie in vorangegangenen Arbeiten<sup>1)7)</sup> absolutes Äthanol benutzt. In einigen Fällen verwandten wir wegen der Schwerlöslichkeit der Malonsäuredianilide Dimethylformamid im Gemisch mit Äthanol. Als Nebenprodukt der Umsetzungen traten Thiourethane auf.

Am Stickstoff unsubstituierte Amide ließen sich mit Ausnahme des Malonsäureäthylesteramids in diesen Lösungsmitteln nicht zur Reaktion bringen, es überwog die Thiourethanbildung. In diesen Fällen empfiehlt sich der Ausschluß von Feuchtigkeitssparten und Alkoholen<sup>2)</sup>.

Bei dem Versuch, Methantricarbonsäure-diäthylester-thioanilid (V) unter den von RUHEMANN<sup>8)</sup> angegebenen Bedingungen der Ammonolyse zu unterziehen, erhielten wir nicht das erwartete Methantricarbonsäure-diamid-thioanilid (VI), sondern beobachteten eine C—C-Spaltung und isolierten als Spaltprodukte Malonsäurediamid und Anilin. Entsprechend lieferte Methantricarbonsäure-diäthylester-thio-p-toluidid unter den gleichen Bedingungen Malonsäurediamid und p-Toluidin. Weiterhin entstand Kohlenoxysulfid.



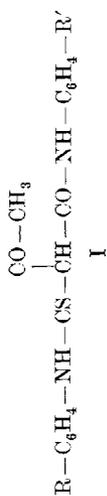
Die Spaltung kann sowohl an V unter nachfolgender Ammonolyse des gebildeten Malonesters als auch an eventuell primär entstandene VI einsetzen; sie gleicht dem Zerfall, den V in wäßrigen Alkalihydroxydlösungen beim Erhitzen oder nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur erleidet.

Die analoge C—C-Spaltung in Gegenwart 15% wäßriger Kaliumhydroxydlösung führt ausgehend von Methantricarbonsäure-dianilid-thioaniliden IV zu Malonsäuredianiliden VII.

7) G. BARNIKOW u. H. KUNZEK, J. prakt. Chem. [4] **29**, 323 (1965).

8) S. RUHEMANN, J. chem. Soc. [London] **93**, 621 (1908).

Tabello I  
 $\alpha$ -Acetyl-monothiomalonsäure-dianilide

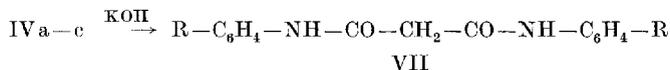


I	R	R'	Farbe und Kristallform	umkrist. aus	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse ber./gef. in %		
									C H N		
a	H	H	hellgelbe Kristalle	Benzol	143—144	61	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	312,4	65,36 65,33	5,16 5,13	8,97 8,91
b	H	p-CH <sub>3</sub>	weiße Nadeln	Benzol	158—158,2	59	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	326,4	66,23 66,28	5,56 5,83	8,58 8,46
c	H	p-CH <sub>3</sub> O	weiße Prismen	Benzol	128—128,5	72	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	342,4	63,14 63,11	5,30 5,21	8,18 8,25
d	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub> O	weiße Nadeln	Ligroin	123—124,5	53	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	366,5	64,02 64,18	5,66 5,62	7,86 7,89
e	p-CH <sub>3</sub> O	p-CH <sub>3</sub> O	gelbliche Kristalle	Ligroin	129—130,5	51	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	372,5	61,27 61,13	5,41 5,50	7,52 7,67

Tabelle 2  
Thioamide der Methantricarbonsäure

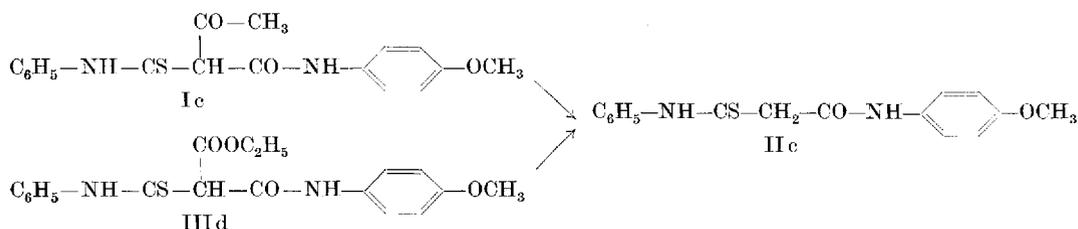


	R	R'	Farbe und Kristallform	umkrist. aus	Schmp. °C	Ausb. %	Summenformel	Mol.- Gew.	Analyse ber./gef. in %
									C   H   N
IIIa	H	H	gelbliche Nadeln	Benzol	140—140,5	40	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	266,3	54,12   5,30   10,52 54,04   5,29   10,41
b	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	gelbliche Kristalle	Ligroin	139,5—141	74	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	342,4	63,14   5,30   8,18 63,19   5,23   8,30
c	H	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	hellgelbe Prismen	Ligroin	120,5—122	76	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	356,5	64,02   5,66   7,86 64,03   5,70   7,83
d	H	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	hellgelbe Prismen	Ligroin	123,5—124,5	71	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	372,5	61,27   5,41   7,52 61,10   5,34   7,64
e	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	hellgelbe Kristalle	Ligroin	118—119,5	66	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	370,5	64,84   5,99   7,56 64,78   5,96   7,61
f	p-CH <sub>3</sub> O	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	gelbliche Kristalle	Ligroin	126—127,5	73	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	386,5	62,15   5,74   7,25 62,24   5,69   7,37
IVa	H	H	hellgelbe Prismen	Aceton	195—197	67	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	389,5	67,84   4,92   10,79 67,88   4,95   10,86
b	H	p-CH <sub>3</sub>	hellgelbe Prismen	Essig- ester	200,5—201,5	64	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	417,5	69,03   5,55   10,07 69,16   5,59   10,09
c	H	p-CH <sub>3</sub> O	gelbliche Prismen	Aceton	201—203	53	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	449,5	64,12   5,16   9,35 64,16   5,37   9,45
d	p-CH <sub>3</sub>	H	gelbliche Prismen	Benzol	187—188,5	62	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	403,5	68,46   5,25   10,42 68,24   5,30   10,61
e	p-CH <sub>3</sub> O	H	weiße Prismen	Benzol	180,5—182	60	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	419,5	65,85   5,05   10,02 65,90   5,07   10,12



VIIa: R = H, b: R = p-CH<sub>3</sub>, c: R = p-CH<sub>3</sub>O

Die Entacylierungen der  $\alpha$ -Acetyl-monothiomalonsäure-dianilide Ia–e erfolgen ebenfalls unter basischer Katalyse. Sie erfordern schonende Bedingungen, um den vorstehend besprochenen Abbau der Verbindungen zu vermeiden. Es resultieren Monothiomalonsäure-dianilide IIa–e (Tab. 3), die auch durch Verseifen und Decarboxylieren von III erhalten werden können. Da sich die Monothiomalonsäure-dianilide II mit Silbercarbonat zu Malonsäuredianiliden entschwefeln lassen, ist ihre Struktur eindeutig gesichert.



Die  $\alpha$ -Acetyl-monothiomalonsäure-dianilide gehen beim Behandeln mit Silbercarbonat unter Entacylierung und Entschwefelung gleichfalls in Malonsäuredianilide über.

Die Entacylierung von I zu II kann bei vorsichtigem Arbeiten auch in saurem Milieu durchgeführt werden.

In einer Eintopfreaktion erhält man Monothiomalonsäure-dianilide aus Arylisothiocyanaten und den Natriumsalzen der Acetessigsäureanilide, wenn man die alkoholische Reaktionslösung nach Ablauf der Additionsdauer kurze Zeit zum Sieden erhitzt und damit die Entacylierung herbeiführt.

Die Monothiomalonsäure-dianilide ähneln in der Kristallstruktur, den Schmelzpunkten und dem Verhalten gegenüber den üblichen Lösungsmitteln mehr den  $\alpha$ -Acetyl-monothiomalonsäure-dianiliden als den Dithiomalonsäuredianiliden<sup>9)</sup>. Die letzteren sind intensiv gelb gefärbt, die Monothiomalonsäure-dianilide sind farblos bis schwach gelb. Auch hier zeigt sich demnach der bathochrome Einfluß von Thiongruppen auf die Absorption der Verbindungen.

Die Verbindungen der Gruppen I bis IV dürften Thionstruktur besitzen. Die IR-Spektren weisen keine SH-Valenzabsorption auf, und eine Bande im Bereich 1100–1120 cm<sup>-1</sup> ent-

<sup>9)</sup> G. BARNIKOW, V. KATH u. D. RICHTER, J. prakt. Chem. [4] **30**, 63 (1965); G. BARNIKOW, J. prakt. Chem. [4] **32**, 254 (1966).

Tabelle 3  
 Monothiomalonsäure-dianilide  
 $R-C_6H_4-NH-CS-CH_2-CO-NH-C_6H_4-R'$

II

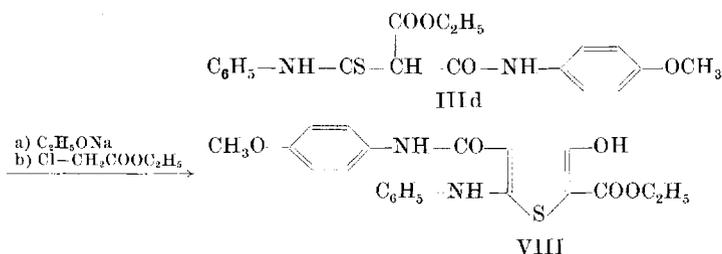
II	R	R'	Farbe und Kristallform	umkrist. aus	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse ber./gef. in %
									C   H   N
a	H	H	gelbliche Kristalle	Äthanol	143,5—145	94	$C_{15}H_{14}N_2OS$	270,4	66,64   5,22   10,36 66,62   5,25   10,55
b	H	p-CH <sub>3</sub>	weiße Nadeln	Benzol	158,5—159	82	$C_{16}H_{16}N_2OS$	284,4	67,57   5,67   9,85 67,56   5,54   10,23
c	H	p-CH <sub>3</sub> O	gelbliche Kristalle	Benzol	130,5—132	92	$C_{16}H_{16}N_2O_2S$	300,4	63,98   5,37   9,33 64,22   5,28   9,44
d	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub> O	gelbliche Nadeln	Benzol	124,5—125,5	90	$C_{17}H_{18}N_2O_2S$	314,4	64,94   5,77   8,91 64,94   5,84   8,95
e	p-CH <sub>3</sub> O	p-CH <sub>3</sub> O	gelbliche Kristalle	Benzol	128—130	80	$C_{17}H_{18}N_2O_3S$	330,4	61,80   5,49   8,48 61,83   5,63   8,57

spricht sehr wahrscheinlich der  $\nu$ -C=S-Absorption<sup>10</sup>). In den Spektren liegen NH-Valenzabsorptionen bei 3200–3320  $\text{cm}^{-1}$ , und die Amidbande I im Bereich 1630–1670  $\text{cm}^{-1}$  deutet ebenso wie die Lage der Ester-CO-Absorption bei 1720–1740  $\text{cm}^{-1}$  auf unkonjugierte C=O-Absorptionen hin (Tab. 4). Diese Bedingungen würden zwar eine SH-Gruppe chelatisiert zu einer CO-Gruppe gestatten, was aber zur Verschiebung der CO-Absorption führt. Eine derartige Chelatisierung kann zumindest für die Verbindungen des Typs III eindeutig ausgeschlossen werden.

Tabelle 4  
IR-Spektren der Thioamide I–IV

Typ	COOR	Amid I	NH-Valenz ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ia	—	1633	3216
Ic	—	1662	3205/3257
Id	—	1670	3204/3270
IIa	—	1632	3221
IIc	—	1658	3211/3270/3322
IId	—	1673	3205/3270
IIIb	1726	1662	3205/3256
III d	1738	1646	3235/3319
IVa	—	1665	3205/3270
IVc	—	1670	3238/3300

Bei der Alkylierung des Methantricarbonsäureäthylester-p-anisidid-thioanilids III d mit Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Alkoholat erhielten wir unter gleichzeitiger Abspaltung von Alkohol das Thiophen-derivat VIII. Ähnliche Cyclisierungen hatten andere Autoren ausgehend von Thioamiden<sup>8</sup>) bzw. Keten-mercaptalen<sup>11</sup>) durchgeführt.



$\alpha$ -Acetyl-monothiomalonsäure-dianilid (Ia) und Methantricarbonsäure-äthylester-anilid-thioanilid (III b) reagierten mit Hydrazinhydrat zu Pyra-

<sup>10</sup>) E. SPINNER, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1237; R. MECKE u. R. MECKE, Chem. Ber. **89**, 343 (1956); J. GOERDELER u. H. W. POHLAND, Chem. Ber. **94**, 2950 (1961); J. GOERDELER u. J. GNAD, Chem. Ber. **98**, 1531 (1965).

<sup>11</sup>) R. GOMPPER, E. KUTTER u. W. TÖPFL, Liebigs Ann. Chem. **659**, 90 (1962).



gelassen. Die im Vakuum destillierte Lösung hinterließ einen Rückstand von 2,6 g (51%) Malonsäurediamid. Farblose Nadeln aus Äthanol. Schmp. 168,5–169°C, Lit.<sup>15)</sup> 170°C.

$C_3H_6N_2O_2$  (102,1) ber.: C 35,29; H 5,92; N 27,44;  
gef.: C 35,16; H 6,00; N 27,53.

Das Destillat wurde mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Aus dem angefallenen Hydrochlorid wurde das Anilin in Freiheit gesetzt und als Acetanilid identifiziert. Schmp. 113–114°C.

6,2 g (0,02 Mol) Methantricarbonsäure-diäthylester-thio-p-toluidid wurden in gleicher Weise umgesetzt. Es entstanden 1,85 g (91%) Malonsäurediamid und p-Toluidin, identifiziert als Acet-p-toluidid. Farblose Blättchen aus Wasser. Schmp. 148–148,5°C.

### Hydrolysen der N, N', N''-Triaryl-methantricarbonsäure-diamid-thioamide IV a–c

Malonsäuredianilid VIIa: 1,65 g (0,0042 Mol) IVa wurden, suspendiert in 17 ml 15% KOH, drei Monate aufbewahrt, danach der Niederschlag abgetrennt und umkristallisiert. Farblose Tafeln aus Methanol. Schmp. 227,5–228,5°C, Lit.<sup>16)</sup> 224°C unkorrigiert. Ausbeute 1,01 g (93%).

Malonsäuredi-p-toluidid VIIb: 1,80 g (0,0043 Mol) IVb wurden analog IVa umgesetzt. Farblose Nadeln aus Essigester. Schmp. 249–250°C, Lit.<sup>17)</sup> 250°C. Ausbeute 1,1 g (90%).

Malonsäuredi-p-anisidid VIIc: Aus 1,55 g (0,0035 Mol) IVc analog IVa. Farblose Nadeln aus Äthanol. Schmp. 230–232°C. Lit.<sup>18)</sup> 232–233°C. Ausbeute 1,0 g (93%).

### Monothiomalonsäure-dianilide

Durch Spaltung von I mit KOH: 0,0025 Mol I werden in 50–150 ml 15% wäßriger Kaliumhydroxydlösung gelöst oder suspendiert und 3–25 Stunden stehengelassen. Man säuert unter Eiskühlung an, trennt den Niederschlag ab und kristallisiert um.

Durch Spaltung mit Alkoholat: 0,01 Mol I werden zu einer Lösung von 0,01 Mol Natrium in 50 ml absolutem Äthanol gegeben und drei Stunden zum Sieden erhitzt. Man gießt in Wasser, säuert an und trennt den Niederschlag ab.

Durch Spaltung in saurem Milieu: I wird in n/10 Salzsäure suspendiert und 24 Stunden bei 0°C aufbewahrt. Man trennt den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Äthanol oder Benzol um.

### Malonsäure-p-anisidid-thioanilid

1,0 g (0,0027 Mol) Methantricarbonsäureäthylester-p-anisidid-thioanilid (III d), suspendiert in 100 ml 15% wäßriger KOH, lösten sich im Verlauf von fünf Tagen auf. Die gelbe Lösung wurde unter Eiskühlung angesäuert, der Niederschlag aus Benzol umkristallisiert. Gelbliche Kristalle. Schmp. 130,5–132°C, Mischschmelzpunkt mit IIc keine Depression. Ausbeute 0,2 g (25%).

$C_{16}H_{16}N_2O_2S$  (300,4) ber.: C 63,98; H 5,37; N 9,33;  
gef.: C 63,95; H 5,39; N 9,41.

<sup>15)</sup> A. KOFLER, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **34**, 20 (1948); Chem. Abstr. **42**, 8713 (1948).

<sup>16)</sup> C. R. BARNICOAT, J. chem. Soc. [London] **1927**, 2926.

<sup>17)</sup> A. REISSERT u. A. MORE, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 3298 (1906).

<sup>18)</sup> E. CASTELLANETA, Gazz. chim. ital. **25**, 527 (1895); Chem. Zbl. 67 I, 476 (1896).

### Monothiomalonsäure-dianilid

Zu einer Lösung von 0,23 g Natrium (0,01 Mol) in 10 ml absolutem Äthanol werden 1,77 g (0,01 Mol) Acetessigsäureanilid, gelöst in 40 ml absolutem Äthanol, zugesetzt und nach wenigen Minuten 1,35 g (0,01 Mol) Phenylisothiocyanat addiert. Nach dreieinhalbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung 1,5 Stunden zum Sieden erhitzt, dann in Wasser gegossen und vorsichtig angesäuert. Der Niederschlag wird abgetrennt und umkristallisiert. Gelbliche Kristalle aus Äthanol. Schmp. 143,5–145 °C, Mischschmelzpunkt mit IIa keine Depression. Ausbeute 1,51 g (56%).

$C_{15}H_{14}N_2OS$  (270,4) ber.: C 66,64; H 5,22; N 10,36;  
gef.: C 66,39; H 5,28; N 10,66.

### Malonsäuredianilid

Aus Monothiomalonsäure-dianilid (IIa): 0,27 g (0,001 Mol) IIa wurden unter Zusatz von wenig Wasser mit 0,3 g  $Ag_2CO_3$  verrieben und einige Stunden stehengelassen. Die entstandene grauschwarze Paste wurde mit Äthanol ausgezogen. Farblose Tafeln aus Äthanol. Schmp. 227,5–228,5 °C. Ausbeute 0,22 g (87%).

Aus  $\alpha$ -Acetyl-monothiomalonsäure-dianilid (Ia): 1,56 g (0,005 Mol) Ia ergaben, verrieben mit 2,1 g (0,0075 Mol)  $Ag_2CO_3$  und einigen Tropfen Wasser, nach mehrstündigem Stehen und Extrahieren mit Äthanol farblose Tafeln. Schmp. 227,5–228,5 °C, durch Mischschmelzpunkt als identisch mit VIIa und vorstehendem Präparat erwiesen. Ausbeute 1,0 g (79%).

$C_{15}H_{14}N_2O_2$  (254,3) ber.: C 70,85; H 5,55; N 11,02;  
gef.: C 70,99; H 5,44; N 11,00.

### 2-Anilino-4-hydroxy-thiophen-carbonsäure-p-anisidid-(3)-carbonsäure-äthylester-(5)

Zu einer Lösung von 0,1 g Natrium in 15 ml absolutem Äthanol werden 1,12 g (0,003 Mol) Methantricarbonsäureäthylester-p-anisidid-thioanilid (III d) gegeben, und die klare gelbe Lösung wird nach Zusetzen von 0,37 g Chloressigsäureäthylester zwei Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man gießt in Wasser, saugt den gebildeten Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Äthanol um. Weiße Kristalle. Schmp. 133–135 °C. Ausbeute 0,76 g (62%).

$C_{21}H_{20}N_2O_3S$  (412,5) ber.: C 61,15; H 4,89; N 6,79;  
gef.: C 61,42; H 4,88; N 6,52.

### 3-Anilino-pyrazolon-(5)

3,12 g (0,01 Mol)  $\alpha$ -Acetyl-monothiomalonsäure-dianilid (Ia), in 100 ml absolutem Äthanol gelöst und mit 0,6 g Hydrazinhydrat versetzt, werden elf Stunden zum Sieden erhitzt. Man destilliert den Alkohol ab und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um. Farblose Tafeln. Zers.-P. 266–268 °C, Lit.) 266–268 °C. Ausbeute 1,35 g (77%).

$C_9H_9N_3O$  (175,2) ber.: C 61,70; H 5,18; N 23,99;  
gef.: C 61,98; H 5,32; N 24,35.

### 3-Anilino-pyrazolon-(5)-carbonsäureanilid-(4)

3,42 g Methantricarbonsäureäthylester-anilid-thioanilid (IIIb) (0,01 Mol) werden mit 0,6 ml Hydrazinhydrat in 130 ml Äthanol gelöst und 13 Stunden zum Sieden erhitzt. Man destilliert den Alkohol ab und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol und anschließend aus Aceton um. Farblose Kristalle. Schmp. 233–235 °C, die Kristalle sintern und verändern sich bei dieser Temperatur zu gelben Kristallen vom Schmp. 353–355 °C. Ausbeute 1,65 g (56%).

$C_{16}H_{14}N_4O_2$  (294,3) ber.: C 65,29; H 4,79; N 19,04;  
gef.: C 65,19; H 4,68; N 19,13.

Fräulein HELGARD KAUFMANN danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der Untersuchungen.

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1966.