

Pyrononsynthesen mit Hilfe der Tertiärbasenreaktion II;

von *E. Wedekind*; in Gemeinschaft mit *J. Häussermann*,
W. Weisswange und *M. Miller*.

[Sechste Mitteilung über Kondensationsprodukte
aus Säurehaloiden.¹⁾]

(Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Tübingen und
Straßburg.)

(Eingelaufen am 2. November 1910.)

Die Tertiärbasenreaktion — abgekürzte Bezeichnung für die bei der Einwirkung von Tertiärbasen auf starke Säurehaloide vorgehenden Umsetzungen — führt entweder zu carbocyclischen Verbindungen [Cyclobutan-derivaten²⁾] durch Vermittelung der zunächst entstehenden Ketene oder zu heterocyclischen Verbindungen, und zwar zu *Pyrononen*. Der erste Abkömmling dieser Reihe, der durch innere Kondensation eines Säurechlorides synthetisiert wurde, war die *Dehydracetsäure* aus Acetylchlorid und Triäthylamin³⁾; die seinerzeit ausgesprochene Vermutung, daß diese Reaktion über das durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus *einem* Molekül Acetylchlorid entstehende Produkt gehe, ist inzwischen durch die Arbeit von Staudinger und Klever⁴⁾ über das einfachste Keten C_2H_2O bestätigt worden; dieses polymerisiert sich tatsächlich unter dem Einfluß von Tertiärbasen, wie Triäthylamin und Pyridin zu Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$.

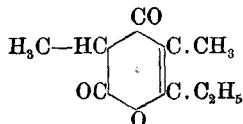
¹⁾ Frühere Mitteilungen siehe diese Annalen **323**, 246 ff. (1902); Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1631 ff. (1906); **41**, 2297 (1908); **42**, 1269 (1909); **43**, 834 (1910).

²⁾ E. Wedekind und W. Weisswange, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1631 ff. (1906).

³⁾ E. Wedekind, diese Annalen **323**, 247 (1902).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 297 (1908); vgl. auch Wilsmore, Journ. chem. Soc. **91**, 1939 (1907).

Ein weiteres Pyronon habe ich dann in Gemeinschaft mit J. Häussermann¹⁾ aus dem *Propionylchlorid* gewonnen; dasselbe besitzt aber nicht die vierfache, sondern nur die dreifache Molgröße des Monomethylketens C_3H_4O , dessen intermediäre Bildung angenommen werden könnte. Dieses Kondensationsprodukt, welches wir als α' -Äthyl- β - β' -dimethylpyronon



angesprochen haben, entsteht in so schlechter Ausbeute, daß eine eingehende Untersuchung nicht möglich war. Inzwischen wurden nun mehrere analoge Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden dargestellt, welche z. T. eingehend studiert werden konnten. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind zugleich eine Stütze für die Formulierung des Pyronons aus Propionylchlorid.

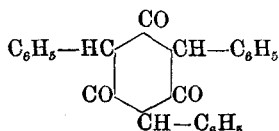
In Gemeinschaft mit den Herren J. Häussermann, W. Weisswange und M. Miller habe ich die Produkte der Einwirkung von starken Tertiärbasen auf Phenylacetylchlorid, Hydrozimtsäurechlorid, p-Nitrophenyllessigsäurechlorid und n-Butyrylchlorid untersucht. In keinem Falle konnte die Bildung eines Cyclobutanderivates beobachtet werden; dieser Reaktionsverlauf scheint auf die Gruppierung $(R)_2-CH.CO.Hg$ beschränkt zu sein²⁾; es entstehen durchweg Pyrononabkömmlinge.

Am leichtesten zugänglich ist das *Kondensationsprodukt aus Phenylacetylchlorid*, welches auch relativ beständig und zu verschiedenen Umsetzungen geeignet ist; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{24}H_{16}O_3$. Es hat also die *dreifache* Molekulargröße des Phenylketens $C_6H_5-CH=CO$, dessen primäre Bildung denkbar

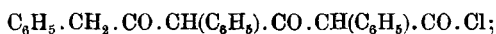
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2297 (1908).

²⁾ Von derartigen Säurechloriden wurde bisher nur das Diphenyllessigsäurechlorid untersucht; Versuche mit Methyläthyl- und Diäthylacetylchlorid sind in Aussicht genommen.

wäre.¹⁾ Eine solche Polymerisation könnte an sich, ähnlich wie bei dem Isobutyrylchlorid, zu einem carbocyclischen System, zum *Triphenylphloroglucin*



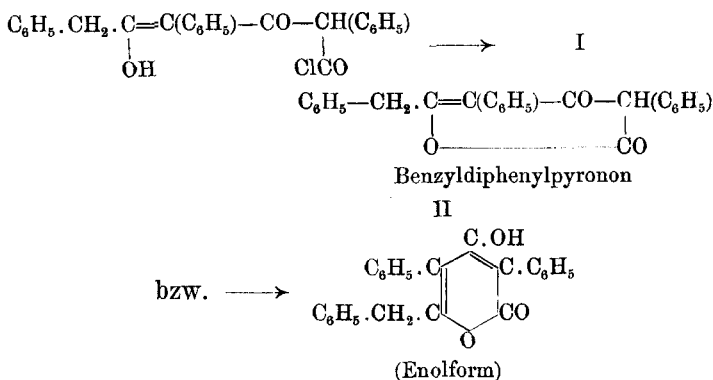
bzw. dessen Enolform führen; tatsächlich tritt beim Erhitzen mit Kalilauge unter Druck Spaltung in Diphenylaceton, Phenylessigsäure und Kohlensäure ein, ganz analog dem bekannten Zerfall des Phloroglucins in Aceton, Essigsäure und Kohlendioxyd. Die sonstigen Eigenschaften der Verbindung sind aber mit der Phloroglucinformel nicht in Einklang zu bringen: sie bildet weder ein Trioxim noch ein Triacetylderivat, sondern nur ein Monoxim und eine Monoacetyl- bzw. Monobenzoylverbindung. Ausschlaggebend ist besonders, daß bei der Zinkstaubdestillation auf keine Weise symm. Triphenylbenzol erhalten werden konnte. Berücksichtigt man dann ferner noch, daß das Reaktionsprodukt aus Propionylchlorid $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ mit dem bekannten 1,3,5-Trimethylphloroglucin nicht identisch ist, so kann nur noch eine Pyrononformel in Betracht kommen. Die Entstehung eines Pyrononderivates läßt sich besser durch eine trimolekulare Reaktion als durch Polymerisation des Phenylketens erklären; nach Abspaltung von 2 Molen Salzsäure aus 3 Molen Säurechlorid hätte man zunächst das folgende Ketonsäurechlorid:



dieses würde dann in der Enolform (entweder nur am δ -Kohlenstoffatom oder am δ - und β -Kohlenstoffatom) nochmals Chlorwasserstoff abspalten, und zwar unter

¹⁾ Vorweggenommen sei, daß ein aus vier Ketenmolen durch Polymerisation hervorgegangenes Kondensationsprodukt, wie die Dehydracetsäure, nicht mehr aufgefunden wurde.

Entnahme des Wasserstoffs aus der δ -Hydroxylgruppe, und so den Pyrononring schließen:



Würde man den für die Enolisierung der δ -Keto-Gruppe erforderlichen Wasserstoff aus der Methylene-Gruppe des Benzylrestes entnehmen, so käme eine Doppelbindung beim Ringschluß in die Seitenkette; diese an sich schon nicht sehr wahrscheinliche Formel eines Benzylidendiphenyldihydropyronons harmoniert nicht mit dem Verhalten des Körpers gegen Brom und mit anderen weiter unten anzuführenden Beobachtungen.

Einfache Pyrononhomologe waren bisher nicht bekannt, so daß eine Beweisführung durch direkten Vergleich oder durch Abbau ausgeschlossen ist. Wir haben uns infolgedessen darauf beschränken müssen, die Einwirkung von Keton- und Hydroxylreagenzien sowie das Verhalten gegen Ammoniak zu studieren, welches ja die Pyrone und Pyronone vom Typus der Dehydracetsäure in Pyridinabkömmlinge umwandelt.¹⁾ Es ergab sich, daß das Kondensationsprodukt aus Phenylacetylchlorid nur *eine* acylierbare Hydroxylgruppe enthält, daß es aber andererseits auch leicht ein *Monoxim* bildet, was mit den beiden tautomeren Formeln (I und II) harmo-

¹⁾ Vgl. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2384 (1884); Hartinger, Wiener Monatshefte 6, 105 (1885) und Feist, diese Annalen 257, 264 (1890).

nieren würde. Die Einwirkung von Ammoniak unter Druck führt zu einer stickstoffhaltigen Verbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{19}O_2N$, welche um 87° höher schmilzt als das Pyronon, sehr beständig ist, eine intensiv rotbraune Eisenchloridreaktion gibt, in fixen Alkalien löslich ist, aber kaum noch basische Eigenschaften besitzt. Diese Eigenschaften würden mit dem Vorliegen eines Oxypyridins (Pyridons) um so besser übereinstimmen, als die Acetylierung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ohne weiteres zu einem Diacetylderivat führt: es muß also ein *Dioxypyridin* vorliegen, welches nur ein α,γ -Derivat sein kann:



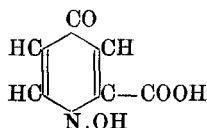
α' -Benzyl- β,β' -diphenyl- α,γ -dioxypyridin.

Die Muttersubstanz, das α,γ -Dioxypyridin¹⁾, läßt sich ebenfalls leicht an beiden Hydroxylgruppen acylieren: Errera beschreibt eine in glänzenden Blättchen kristallisierende Dibenzoylverbindung; das gewöhnliche α,γ -Dioxypyridin bildet zwar noch ein salzsaures Salz: es ist vorauszusehen, daß das Benzoyldiphenylderivat — infolge der Anhäufung von negativen Gruppen — kaum noch basische, dagegen ausgesprochen saure Eigenschaften besitzt. Das Benzoyldiphenylpyronon wird im Gegensatz zu dem Pyronon, aus dem es entsteht, von Brom nicht angegriffen. Reduktionsversuche (Zinkstaubdestillation, Erhitzen mit Jodwasserstoff usw.) fielen negativ aus, würden auch gegebenenfalls nicht viel genützt haben, da das zu erwartende Benzoyldiphenylpyridin nicht bekannt ist.

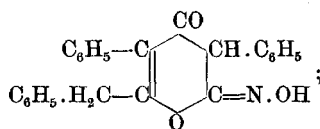
Wenn somit auch keine direkte Beweisführung für die Konstitution der als Benzoyldiphenyldioxypyridin bzw. Benzoyldiphenylpyronon angesprochenen Verbindungen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1687 (1898); α,γ -Dioxypyridin schmilzt bei $260-265^\circ$.

ausführbar war, so stehen doch alle Eigenschaften und Reaktionen mit den angenommenen Formeln im Einklang. Nur ein Punkt bedarf noch einer Erörterung: das ist die leichte Bildung eines Oxims aus dem Benzylidiphenylpyronon. Die im Ringe befindliche Carbonylgruppe der Pyrone und Pyronone reagiert nämlich sonst nicht mit Hydroxylamin bzw. Phenylhydrazin. Die Komansäure (γ -Pyrone- α -carbonsäure) setzt sich zwar nach Ost¹⁾ in alkalischer Lösung leicht mit Hydroxylamin um, hierbei soll aber nicht ein Oxim, sondern — nach Art der Wirkung des Ammoniaks — eine N-Oxypyridoncarbonsäure



entstehen; ähnliches gilt von dem Reaktionsprodukt von Phenylhydrazin auf Dehydracetsäure.²⁾ Es wäre also an sich nicht ausgeschlossen, daß das Oximierungsprodukt des Benzylidiphenylpyronons ebenfalls eine N-Oxypyridonverbindung ist. Diese Formulierung muß aber dennoch ausscheiden, weil der fragliche Körper durch Erhitzen mit konz. Salzsäure in normaler Weise gespalten wird in Hydroxylamin und Pyronon, ganz abgesehen davon, daß eine Sprengung des Pyrononringes durch Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur recht unwahrscheinlich ist; auch reagiert das weiter unten zu beschreibende Kondensationsprodukt aus Hydrozimtsäurechlorid weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin. Eine weitere Möglichkeit wäre die Formulierung als Hydroxamsäureanhydrid:

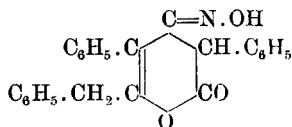


¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 29, 378 (1884).

²⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1522 (1884), 18, 219 (1885); sowie diese Annalen 257, 272 (1890).

hiergegen wären folgende Überlegungen anzuführen: das Benzylidiphenylpyronon stellt ein ungesättigtes substituiertes β -Oxo- δ -lacton vor, das man mit den α -Oxo- γ -lactonen¹⁾ bzw. mit den β -Oxo- γ -lactonen²⁾ vergleichen³⁾ könnte, zumal viele ihrer Eigenschaften — Beständigkeit gegen Reduktionsmittel, Säurecharakter usw. — mit denjenigen des Pyronons übereinstimmen. In diesen Oxo- γ -lactonen (Tetransäure, Tetrinsäure) reagiert nun die neben dem Brückensauerstoffatom befindliche CO-Gruppe in der Regel weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin.⁴⁾

Somit wird das Reaktionsprodukt aus Benzylidiphenylpyronon und Hydroxylamin als normales Oxim

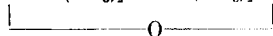


aufzufassen sein; eine Erklärung für die Reaktionsfähig-

¹⁾ Vgl. u. a. E. Erlenmeyer jun., diese Annalen 333, 161 ff. (1904).

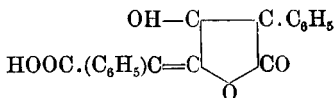
²⁾ Vgl. L. Wolff, diese Annalen 288, 1 (1895) und 291, 226 (1891).

³⁾ Nah verwandt sind auch die von J. Zeltner dargestellten Ketolactone; das Lacton der α -Dimethyl- γ -dimethyl- δ -phenyl- δ -oxypropionyllessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}$, das durch



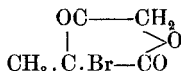
Kalilauge in Benzaldehyd, Diisopropylketon und Kohlendioxyd zerlegt wird, erscheint indessen als Abkömmling des Dihydropyronons; vgl. Journ. f. prakt. Chemie 78, 109 (1908).

⁴⁾ Auch mit der Pulvinsäure



könnte unser Pyronon in Parallele gebracht werden; ob dieselbe mit Hydroxylamin bzw. Phenylhydrazin reagiert, ist aus der Literatur nicht zu entnehmen; das Dilacton derselben (Pulvinsäureanhydrid) liefert eine Hydroxamsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$; vgl. diese Annalen 282, 34 (1894).

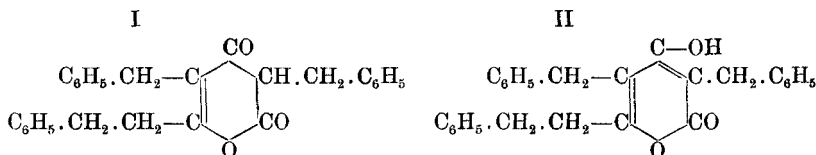
keit der ringständigen Carbonylgruppe wird in der Wirkung der unmittelbaren Nachbarschaft der beiden reaktiven Phenylgruppen zu suchen sein. Ein gewisses Analogon hierzu wäre die Beobachtung von L. Wolff¹⁾, daß die Brommethyltetronsäure



sich von der Tetronsäure und der Methyltetronsäure durch die Fähigkeit zur Bildung eines Oxims (β -Oximido- α -brommethylbutyrolacton) unterscheidet.

Das *Kondensationsprodukt aus Hydrozimtsäurechlorid* entspricht der empirischen Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3$, ist also ebenfalls aus *drei* Molekülen Säurechlorid durch dreimalige Chlorwasserstoffabspaltung hervorgegangen.

Die Analogie mit dem Benzylidiphenylpyronon (aus Phenylacetylchlorid) führt zu den folgenden beiden tautomeren Formeln:



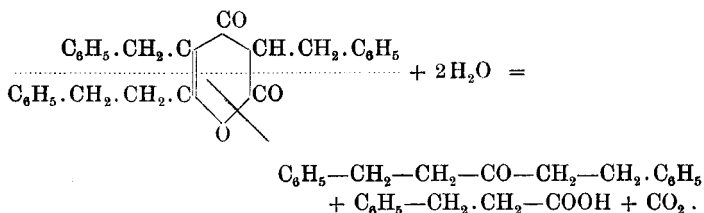
β, β' -Dibenzyl- α' -phenyläthylpyronon.

Dieses Pyronon ist dem Benzylidiphenylpyronon sehr ähnlich und unterscheidet sich von demselben nur durch schwächere Acidität (Schwerlöslichkeit in kohlen-sauren Alkalien) und durch die Unfähigkeit, ein Oxim zu liefern; beides wird auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein, nämlich auf das Vorhandensein von zwei Benzylresten²⁾ (an Stelle von zwei Phenylgruppen im Benzylidiphenylpyronon) in unmittelbarer Nähe des Carbonyls, wenn man die Ketoform (Formel I) annimmt. Das Ausbleiben eines Oxims könnte natürlich auch dadurch erklärt werden, daß dieses Pyronon nur in der Enolform

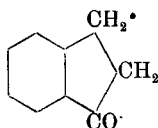
¹⁾ Diese Annalen 291, 226 ff. (1896).

²⁾ Der Benzylrest ist weniger reaktiv als die Phenylgruppe und nähert sich in seiner Wirkung den Alkylen.

(Formel II) reagiert. Das Dibenzylphenyläthylpyronon ist gegen Alkalien viel unbeständiger als das Benzyl-diphenylpyronon; es zerfällt dabei leicht in Dibenzyl-aceton, Hydrozimtsäure und Kohlendioxyd, wie aus folgendem Schema¹⁾ zu ersehen ist:



Bei der Einwirkung von tertiären Basen auf Hydrozimtsäurechlorid tritt niemals Hydrindon



auf, welches Kipping²⁾ und Wedekind³⁾ als Produkt der Chlorwasserstoffabspaltung mit Hilfe von *Aluminiumchlorid* bzw. *Eisenchlorid* gewannen; der Unterschied in der Wirkungsweise von wasserfreien Metallchloriden einerseits und von starken Tertiärbasen andererseits tritt in dem Falle des Hydrozimtsäurechlorides besonders deutlich hervor.

Wir haben dann versucht, die Tertiärbasenreaktion auf die homologen Fettsäurechloride auszudehnen. Das Chlorid der *normalen Buttersäure* setzt sich noch ziemlich lebhaft mit Triäthylamin um: man erhält annähernd die berechnete Menge des salzsauren Salzes; indessen gelang es nicht, das Kondensationsprodukt in reinem Zustande zu fassen. Daß dasselbe pyrononartiger Natur war

¹⁾ Dieses Schema ist sinngemäß anzuwenden auf die Spaltung des Benzyl-diphenylpyronons in Diphenylaceton, Phenyllessigsäure und Kohlendioxyd (s. o.).

²⁾ Journ. chem. Soc. 65, 480 ff. (1894).

³⁾ Diese Annalen 323, 255 (1902).

(und nicht ein Cyclobutanabkömmling, wie das Produkt aus Isobutyrylchlorid) konnte aus seinem Verhalten mit einiger Sicherheit gefolgert werden: der Körper ist löslich in Alkalien und mit Säuren wieder fällbar; er wird äußerst leicht hydrolytisch gespalten — schon durch strömenden Wasserdampf. Das charakteristische Spaltungsprodukt, das Di-n-propylketon (Butyron¹⁾) $\text{CO}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ wurde dabei in größerer Menge gewonnen. Dieses Butyron entsteht — als Nebenprodukt — auch direkt bei der Einwirkung von Triäthylamin auf n-Buttersäurechlorid: hierfür werden wohl die letzten Reste von Luftfeuchtigkeit verantwortlich zu machen sein, entweder durch Zerlegung geringer Mengen schon gebildeten Pyronons oder durch Bildung von etwas Buttersäure, welche mit dem Säurechlorid unter dem Einfluß der Tertiärbase Salzsäure und Kohlensäure unter Erzeugung von Butyron abspaltet:



Buttersäureanhydrid fand sich nicht unter den Reaktionsprodukten.

Isovalerylchlorid reagiert mit Tripropylamin in ätherischer Lösung bereits ziemlich träge, womit nach den früheren Erfahrungen²⁾ die Bedingungen zur Bildung von Säureanhydriden gegeben sind: tatsächlich waren Isovaleriansäureanhydrid und Isovaleriansäureäthylester die einzigen isolierbaren Reaktionsprodukte. Der Ester hat seine Entstehung der Mitwirkung des Lösungsmittels (Äther) zu verdanken; ähnliche Beobachtungen wurden schon vor längerer Zeit mitgeteilt.³⁾

Chloride *ungesättigter* Säuren (Crotonsäure, Zimtsäure usw.) haben bei der Umsetzung mit Tertiärbasen

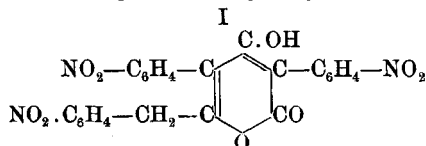
¹⁾ Hamonnet hat das Butyron aus Butyrylchlorid und wasserfreiem Eisenchlorid dargestellt; vgl. Bull. soc. chim. [3], 2, 338 (1889), ferner J. Zeltner, Journ. f. prakt. Chem. 78, 117 (1908).

²⁾ E. Wedekind, diese Annalen 323, 256 (1902); vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2070 ff. (1901).

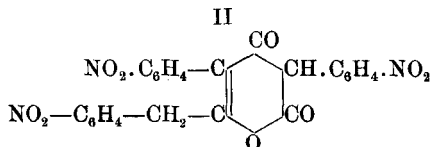
³⁾ Wedekind und Häussermann, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2081 (1901).

— abgesehen von der Säureanhydridbildung¹⁾ — bisher keine faßbaren Kondensationsprodukte geliefert, obwohl die Reaktion zum Teil ziemlich heftig verläuft. Chlorierte Säurechloride scheinen bei der Tertiärbasenreaktion mit Vorliebe Keteniumverbindungen zu liefern.²⁾

Schließlich haben wir die Reaktion auch auf das Chlorid einer Nitrosäure übertragen; als geeignetes Untersuchungsobjekt erwies sich das bisher noch nicht beschriebene *p*-Nitrophenyllessigsäurechlorid, welches mit Triäthylamin sehr heftig reagiert: das Hydrochlorid bildet sich fast quantitativ und außerdem bildet sich ein schwerlöslicher dunkelgelber Körper, welcher die Zusammensetzung eines *p*-Nitrobenzyl-di-*p*-nitrodiphenylpyronons

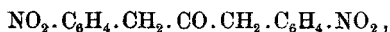


bzw.



hat.

Dieses Trinitropyronon hat ausgesprochen saure Eigenschaften; es wird daher wohl hauptsächlich in der Enolform (I) reagieren; bei der Einwirkung von 20 prozentiger Kalilauge unter Druck verhält es sich wie die anderen Pyronone: es entsteht ein Acetonderivat, und zwar das bisher unbekannte *Di-p-nitrodiphenylaceton*



welches ein charakteristisches rotgefärbtes *Phenylhydraxon*

¹⁾ Crotonsäureanhydrid ist bisher nur durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Crotonsäure dargestellt worden [vgl. Amer. chem. Journ. 29, 179 (1903)]; der gleichzeitig entstehende feste Körper ist amorph.

²⁾ Vgl. Wedekind und Miller, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1273 (1909).

liefert. Als zweites Spaltungsprodukt ergab sich — wie zu erwarten war — *p*-Nitrophenyllessigsäure.

Das Trinitropyronon reagiert auch mit Ammoniak beim Erhitzen in geschlossenen Gefäßen, der erwartete Pyridonabkömmling konnte indessen nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Experimenteller Teil.¹⁾

Versuchsordnung für die Isolierung der Kondensationsprodukte aus Säurechloriden unter dem Einfluß tertiärer Basen.

Um die Kondensationsprodukte, welche sich aus Säurechloriden unter dem Einfluß starker tertiärer Basen bilden, zu fassen, haben wir im allgemeinen das folgende Verfahren eingeschlagen:

Die tertiäre Base wurde mit einem hydroxylfreien Lösungsmittel verdünnt. Als Verdünnungsmittel nimmt man am zweckmäßigsten Schwefelkohlenstoff oder Ligroin. In diesen Lösungsmitteln sind die Produkte der Chlorwasserstoffentziehung aus den Säurechloriden vielfach löslich, während das sich bildende salzsaure Salz der betreffenden tertiären Base darin unlöslich ist. Lösungsmittel wie auch Base werden vorher sorgfältigst auf Trockenheit geprüft, und zwar mittelst wasserfreien Kupfersulfates. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel darf man hierbei aber nicht das wasserfreie schwefelsaure Kupfer zu dem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Base hinzugeben; vielmehr ist es notwendig, Lösungsmittel und Base für sich allein mit wasserfreiem Kupfersulfat zu versetzen und zu prüfen, ob es farblos bleibt. Fügt man wasserfreies Kupfersulfat zu dem Gemisch von Base und Schwefelkohlenstoff hinzu, so tritt Reaktion ein unter Schwärzung.

Das vollständig trockne Gemisch von tertiärer Base und Verdünnungsmittel wird nun in einen Kolben ge-

¹⁾ Der Anteil meiner Mitarbeiter ist bei jedem Abschnitt durch Hinzufügung des Namens kenntlich gemacht.

geben, und dann läßt man etwas weniger als die für 1 Mol. Base berechnete Menge Säurechlorid langsam zutropfen. Um auch die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten, wird durch den Apparat ein langsamer Strom gut getrockneten Wasserstoffs geschickt. Alle Öffnungen des Apparates, auch der Tropftrichter, sind sorgfältig mit Chlorcalciumröhren zu verschließen. Eine besondere Kühlung des Apparats ist meist nicht notwendig, zweckmäßig ist es jedoch, die Reaktionsmasse ab und zu gut durchzuschütteln. Wird die Reaktion zu heftig, so läßt man das Säurechlorid eine Zeitlang nicht hinzutreten.

Der erste Tropfen des Säurechlorids reagiert meist schon mit der tertiären Base unter Abscheidung ihres salzsauren Salzes. Ist alles Säurechlorid zu der Base hinzugetropft, so bildet die Reaktionsmasse meist eine mehr oder weniger gefärbte halb feste Krystallmasse. Diese wird nach Zugabe eines weiteren Überschusses an Verdünnungsmittel eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen.

Um das gebildete salzsaure Salz der tertiären Base von dem Kondensationsprodukt aus dem Säurechlorid zu trennen, wird die ganze Masse in einem großen Soxhletapparat 2—3 Tage mit dem Verdünnungsmittel (Schwefelkohlenstoff) extrahiert, bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. Das im Soxhletapparat zurückgebliebene salzsaure Salz der tertiären Base wird dann in Wasser gelöst. Spuren anderer Substanzen werden durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Äther entfernt. Die wäßrige Lösung des Salzes der tertiären Base wird dann im Wasserbade zur Trockne eingedampft und das auskrystallisierte Salz im Trockenschrank bei 110° getrocknet bis zur Gewichtskonstanz. Man erhält auf diese Weise das salzsaure Salz der betreffenden tertiären Base in rein weißem Zustande und meistens auch in fast quantitativer Ausbeute.

Das Kondensationsprodukt aus dem Säurechlorid

befindet sich in der Regel in dem Lösungsmittel¹⁾ und wird verschieden weiter verarbeitet.

So gut die Ausbeute an dem Salz der tertiären Base ist, so schlecht ist durchweg die Ausbeute an dem Kondensationsprodukt aus dem betreffenden Säurechlorid. Dieses stellt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels meist ein braun- bis orangerotes Öl vor, das manchmal auf Zusatz von Ligroin das betreffende feste Kondensationsprodukt ausfallen läßt. Stets ist es verunreinigt mit der dem Säurechlorid zugrunde liegenden freien Säure bzw. Anhydrid. Auch reagiert manchmal noch unverändertes Säurechlorid in der Lösung des Kondensationsproduktes mit unveränderter Base und es fällt nach dem Filtrieren noch ein weiterer geringer Niederschlag von salzsaurem Salz der tertiären Base aus, so daß in manchen Fällen fünf- bis sechsmaliges Filtrieren nötig ist, ehe man die Lösung des Kondensationsproduktes aus dem betreffenden Säurechlorid klar erhält.

Von dem Augenblicke an, wo man die Reaktionsmasse in den Soxhletapparat bringt, kann die Luft und deren Feuchtigkeit nicht mehr ferngehalten werden, und daher kommt es auch, daß sich aus dem etwaigen nicht veränderten Säurechlorid die freie Säure bzw. deren Anhydrid in mehr oder weniger großer Menge bilden kann. Erst wenn ein Tropfen der freien tertiären Base in dem klaren Filtrat des Kondensationsproduktes keine Trübung mehr hervorbringt, ist alles Säurechlorid verbraucht, und dann erst kann man an die Reindarstellung des betreffenden Kondensationsproduktes gehen.

Die tertiären Basen spalten aus dem Molekül des Säurechlorids je nach ihrer Stärke mehr oder weniger leicht und vollständig Chlorwasserstoff ab. Als am meisten geeignete Base hat sich das Triäthylamin erwiesen. Einerseits ist es eine ziemlich starke Base, reagiert also relativ schnell und vollständig mit dem

¹⁾ Eine Ausnahme bildet das w. u. zu beschreibende Nitropyronon.

Säurechlorid, andererseits hat es den großen Vorteil, daß sein salzsaures Salz — das sich bei der Reaktion bildet — nicht hygroskopisch ist im Gegensatz zu den salzsauren Salzen der meisten anderen in Betracht kommenden tertiären Basen. Da es sich bei der Reaktion darum handelt, Feuchtigkeit auf jede mögliche Art fernzuhalten, weil diese der Reaktion einen anderen Verlauf — Vermehrung der Anhydridbildung usw. — gibt, so ist gerade der Umstand nicht zu unterschätzen, daß das Triäthylamin ein salzsaures Salz bildet, das nicht hygroskopisch und sehr luftbeständig ist, sich erst bei 252—253° zersetzt und infolgedessen bei ziemlich hoher Temperatur getrocknet werden kann. Von anderen tertiären Basen haben wir noch Pyridin, Tripropylamin und n-Methylpiperidin angewendet. Dieselben eignen sich für den vorliegenden Zweck nur dann, wenn man unmittelbar nach Beendigung der Reaktion das Kondensationsprodukt aus dem Säurechlorid mit Wasserdampf übertreiben will, da ihre salzsauren Salze äußerst hygroskopisch sind.

Zu quantitativen Versuchen eignet sich dagegen nur das Triäthylamin, d. h. in allen Fällen, wo es sich darum handelt, nach Beendigung der Reaktion die Menge des gebildeten salzsauren Salzes zu bestimmen.

α' -Benzyl- β,β' -diphenylpyronon.
(J. Häussermann.)

Phenylacetylchlorid (1 Mol.) — in der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst — wird mit etwas mehr als 1 Mol. Tertiärbase¹⁾ (Tripropylamin oder Triäthylamin),

¹⁾ Nach Versuchen von W. Weisswange kann die Kondensation auch mit *Pyridin* in benzolischer Lösung ausgeführt werden; die Aufarbeitung geschieht dann durch Einleiten von Wasserdampf wodurch Benzol und überschüssiges Pyridin entfernt werden; gleichzeitig gehen geringe Mengen eines schwach rosenartig riechenden Öles über. Der Kolbeninhalt wird dann alkalisch gemacht und die Wasserdampfdestillation fortgesetzt bis zum abermaligen Verschwinden des Pyridins. Dem Destillationsrückstand wird zunächst mit

welche mit der vier- bis fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt war, langsam unter Beobachtung der oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln versetzt. Da die Reaktion trotz der Verdünnung sehr heftig ist, so muß zur Vermeidung von Braunfärbung bzw. lokaler Verkohlung mit Eiswasser gekühlt und stark umgeschüttelt werden. Das Ganze ist bald in eine kompakte Masse umgewandelt, welche nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur zur Beendigung der Reaktion noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wird. Der Kolbeninhalt wird dann zerkleinert und mit siedendem Schwefelkohlenstoff extrahiert; die vereinigten Extrakte hinterlassen nach dem Verdampfen des Extraktionsmittels eine gelbliche Masse von honigähnlicher Konsistenz, welche als solche nicht zum Krystallisieren zu bringen ist, dagegen durch Lösen in verdünnter Soda und Ausfällen mit verdünnten Säuren als fast farblose feste Substanz gewonnen werden kann. Dieselbe wird zur Reinigung nochmals in Soda gelöst und durch Ansäuern gefällt; der gut ausgewaschene und getrocknete Körper wird wiederholt aus siedendem Benzol umkrystallisiert: man erhält farblose samtartige Krystallnadelchen vom Schmelzp. 173—174°. Ausbeute etwa 50 Proz. der Theorie. Zur Analyse gelangte die exsiccatorrockne Substanz.

I.	0,1290 g	gaben	0,3840 CO ₂	und	0,0610 H ₂ O.
II.	0,1545 g	„	0,4600 CO ₂	„	0,0710 H ₂ O.
III.	0,1800 g	„	in 14,8 Benzol	0,083°	Siedepunktserhöhung.
IV.	0,2770 g	„	„ 14,8	„	0,158°
V.	0,3710 g	„	„ 14,8	„	0,200°
VI.	0,6580 g	„	„ 14,8	„	0,320°

Äther ein schwer flüchtiges, gegen 320° siedendes Öl entzogen, worauf unter guter Kühlung durch Ansäuern das Pyronon in hellgelben amorphen Flocken niedergeschlagen wird. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist indessen wenig befriedigend. Das als Nebenprodukt gewonnene Öl hat einen eigentümlichen rosenartigen Geruch und liefert ein gut krystallisierendes Semicarbazon, das durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht wieder rückwärts gespalten wird.

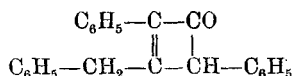
	Ber. für	Gef.					
	$C_{24}H_{18}O_6$	I	II	III	IV	V	VI
C	81,35	81,13	81,18	—	—	—	—
H	5,08	5,60	5,25	—	—	—	—
Molgew.	354	—	—	389	316	334	366

Kryoskopisch wurde in Phenol als Lösungsmittel 340 gefunden, als Mittel von drei Bestimmungen.

Das Benzyldiphenylpyronon ist löslich in Chloroform, Eisessig und Alkohol, besonders in der Wärme, ebenso in siedendem Benzol; auch Phenol und Naphthalin, sowie Pyridin und andere Tertiärbasen sind Lösungsmittel. In Äther ist der Körper an sich ziemlich schwer löslich, wird aber davon in frisch gefälltem Zustande relativ leicht aufgenommen; in Wasser ist er dagegen nahezu unlöslich, ebenso in konz. Salzsäure, während konz. Schwefelsäure leicht löst: aus dieser Lösung fällt das Pyronon auf Wasserzusatz unverändert heraus, falls Erwärmen vermieden wurde. Hervorzuheben ist die Beständigkeit gegen Reduktionsmittel, wie Zink und Eisessig, Zinn und Salzsäure u. a. Bei der Zinkstaubdestillation tritt völliger Zerfall ein: es destillierte eine Flüssigkeit, die nach Toluol bzw. Xylol roch.

Im Vakuum der Quecksilberpumpe kann das Pyronon fast unzersetzt destilliert werden; etwas oberhalb des Schmelzpunktes (gegen 200°) macht sich allerdings eine Gasabspaltung bemerkbar (der Druck steigt bis auf 10—12 mm). Von 265° ab geht das Pyronon bei 1—2 mm Druck als gelbliches Öl über, das nach einiger Zeit zu einer zähen firnisartigen Masse erstarrt, aus der durch Behandlung mit Äther das unveränderte Pyronon vom Schmelzp. 173 — 174° gewonnen werden kann; der ätherlösliche Anteil, welcher schwach honigartig riecht, liefert nach dem Lösen in Soda und Fällen mit Säure ebenfalls das Pyronon zurück. Die beobachtete Gasentwicklung oberhalb des Schmelzpunktes gab Veranlassung, das Verhalten der Substanz beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zu verfolgen: es zeigte sich, daß das abgespaltene

Gas im wesentlichen aus Kohlendioxyd bestand. Aus einem quantitativen Versuch (Erhitzen im Wasserstoffstrom mit vorgelegtem Kaliapparat) ergab sich indessen, daß die entwickelte Kohlensäuremenge nur $\frac{1}{6}$ der für die Abspaltung eines Mols berechneten Quantität beträgt. Die Aussicht, auf diesem Wege zu einem ungesättigten Keton der Cyclobutanreihe



zu gelangen, ist also nur gering. Beim Erhitzen an der Luft bzw. im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe erhält man — neben einer ätherunlöslichen Substanz vom Schmelzp. 263—264° — ein gelbes dickes Öl, das unter 19 mm Druck zwischen 260 und 280° übergeht und einen honigartigen Geruch besitzt.

Das Benzylidiphenylpyronon hat den Charakter einer *einbasischen Säure* und läßt sich mit Lackmus oder Phenolphthalein als Indicator scharf titrieren; folgende Zahlen wurden gefunden:

0,2960 g	verbrauchten	8,70 ccm	$\frac{n}{10}$ -KOH,	ber.	8,30 ccm.
0,3865 g	„	10,80 ccm	$\frac{n}{10}$ -KOH,	„	10,87 ccm.
0,2670 g	„	7,50 ccm	$\frac{n}{10}$ -KOH,	„	7,51 ccm.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösungen fällt das Pyronon unverändert heraus.

Das *Natriumsalz* des Benzylidiphenylpyronons wurde gewonnen durch Auflösen in warmer konz. Natriumcarbonatlösung, Filtrieren und Kühlen mit Eis: nach etwa 12 Stunden war das Ganze zu einer Masse von butterähnlicher Konsistenz erstarrt; dieselbe wurde durch vorsichtiges Waschen mit Wasser von der überschüssigen Soda befreit. Das wasserhaltige Natriumsalz bildet lange seidenglänzende Fäden von asbestähnlichem Aussehen; nach scharfem Trocknen bei 110° wurde es in Alkohol gelöst und mit Äther in farblosen Krystallbüschelchen gefällt, die beim Trocknen (110°) nahezu ein Drittel ihres Gewichtes verloren. Das lufttrockne Salz enthält

Krystallalkohol (Identifikation durch die Jodoformreaktion) und zwar *drei* Moleküle.

0,8565 g verloren in 2½ Stunden bei 110° 0,2330 g, entsprechend 27,19 Proz. Krystallalkohol (berechnet 26,84 Proz. für 3 Mol. Alkohol).

Das getrocknete Salz gab bei der Natriumbestimmung folgende Zahlen:

0,3500 g gaben 0,0630 Na₂SO₄.
0,6235 g „ 0,1145 Na₂SO₄.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₇ O ₃ Na	Gef.
Na	6,11	5,84 5,95

Das lufttrockne Natriumsalz, welches erst über 300° unter Zersetzung schmilzt, wird durch Umlösen aus Alkohol-Äther wieder in den charakteristischen krystallalkoholhaltigen Büscheln erhalten. Auch ein Silber- und Kupfersalz wurde dargestellt; dieselben krystallisieren aber nicht. Das Benzyl-diphenylpyronon hat nicht den Charakter einer Oxoniumbase; wenigstens verbindet es sich weder mit Zinntetrachlorid, noch mit anderen Reagenzien zum Nachweis basischer Eigenschaften sauerstoffhaltiger Verbindungen.

Die alkalischen Lösungen des Pyronons zeigen auch bei mehrstündigem Kochen keine Veränderung, ebensowenig beim Einleiten von überhitzten Wasserdämpfen in die Lösung. Spaltung tritt erst ein beim Erhitzen mit 20 prozentiger Kalilauge unter *Druck*: die Temperatur der Bombenröhren wurde langsam auf 150° gesteigert; nach vierstündigem Erhitzen auf 150–160° hatte sich eine ölige Schicht auf der Kalilauge abgeschieden. Das Öl wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und dem Destillat mit Äther entzogen: es erwies sich als *Diphenylaceton* (Siedep. 331°), welches durch das Semicarbazon¹⁾ (lange farblose Krystalle vom Schmelzp. 145 bis 146°) identifiziert wurde:

¹⁾ E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2076 (1901).

0,1660 g gaben 24,2 ccm Stickgas bei 25° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{17}ON_3$	Gef.
N	15,72	15,72

Die im Destillationskolben verbliebene alkalische Flüssigkeit ließ beim Ansäuern *Phenyllessigsäure* (Schmelzpunkt 76°) fallen; auch das dritte Spaltungsstück — Kohlendioxyd — ließ sich bei dieser Gelegenheit nachweisen.

Benzylidiphenylpyronon-monoxim.

7 g Pyronon wurden in 100 ccm 10 prozentiger Pottaschelösung durch gelindes Erwärmen gelöst und mit einer konz. Lösung von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt: es fiel sofort ein farbloser Niederschlag heraus, der nach dem Waschen und Trocknen wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Oxim schmilzt scharf unter Zersetzung bei 157°. Ein Teil des Präparates wurde nochmals in der angegebenen Weise mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt: das Produkt blieb unverändert.

0,1281 g	gaben	0,3654 CO_2	(H_2O ging verloren).
0,0900 g	„	0,2570 CO_2	und 0,0448 H_2O .
0,1885 g	„	5,8 ccm Stickgas	bei 16° und 725 mm Druck.
0,5999 g	„	21,4 ccm „	„ 18° „ 737 mm „
		Ber. für $C_{16}H_{17}ON_3$	Gef.
C		78,05	77,90 77,85
H		5,15	5,50 —
N		3,79	3,37 3,97

Mit Phenylhydrazin reagiert das Pyronon nicht.

Acetylbenzylidiphenylpyronon.

5 g Pyronon wurden in 50 g Essigsäureanhydrid gelöst und mit 10 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt; nach dreistündigem Kochen wurde in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag dreimal aus Alkohol umkrystallisiert; farblose Kryställchen vom Schmelzpt. 124 bis 125°. Die Acetylierung gelingt auch mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Erwärmen auf 80°.

0,1217 g	gaben	0,3500 CO ₂	und	0,0530 H ₂ O.
0,1392 g	„	0,4000 CO ₂	„	0,0650 H ₂ O.
		Ber. für C ₃₆ H ₂₀ O ₄		Gef.
C		78,78		78,47 78,43
H		5,05		4,89 5,25

Das Acetylderivat läßt sich nicht mehr oximieren; bei allen Versuchen wurde unter Abspaltung des Acetylrestes das Benzoyldiphenylpyronon zurückgewonnen.

Benzoylbenzoyldiphenylpyronon.

3 g Pyronon wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und mit überschüssigem Benzoylchlorid (3 Mol.) kräftig durchgeschüttelt und schließlich gelinde erwärmt: es fiel ein gelber zäher Niederschlag aus, der gründlich gewaschen und dann in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst wurde. Beim Abkühlen fielen kleine Mengen harziger Verunreinigungen aus: durch wiederholtes Abgießen und vorsichtige Verdunstung des Alkohols erhält man schließlich derbe Krystalle des Benzoylderivates, welche zur Analyse noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden und dann den konstanten Schmelzpunkt 126° zeigen.

I.	0,1725 g	gaben	0,5130 CO ₂	und	0,0690 H ₂ O.	
	0,1963 g	„	in 10,41 Äther	0,109°	Siedepunktserhöhung.	
II.	0,4835 g	„	„ 10,41	„	0,22°	
III.	0,7820 g	„	„ 10,41	„	0,31°	
		Ber. für			Gef.	
		C ₃₁ H ₂₂ O ₄		I	II	III
C		81,22		81,10	—	—
H		4,77		4,47	—	—
Molgew.		457,5		365	447	510

im Mittel 441

Das Benzoyldiphenylpyronon reagiert lebhaft mit Phosphorpentachlorid; es gelang aber nicht, ein reines Reaktionsprodukt zu isolieren. Brom liefert in eisessigsaurer Lösung ein gelbes amorphes Produkt.

α'-Benzyl-β,β'-diphenyl-α,γ-dioxypyridin (W. Weisswange).

2 g Benzoyldiphenylpyronon wurden mit 8 g konz. Ammoniakflüssigkeit im Einschlußrohr 11 Stunden lang

auf 80—100° erhitzt, worauf die Temperatur im Verlauf von 8 Stunden allmählich auf 130—140° gesteigert wurde. Der Rohrinhalt war schön krystallisiert; Druck war nicht vorhanden. Das mit Wasser bis zum Verschwinden der ammoniakalischen Reaktion gewaschene Produkt wurde zweimal aus siedendem Eisessig unter Zugabe von etwas Tierkohle umkrystallisiert: feine silberglänzende Krystalle vom Schmelzpt. 260°. Aus den Mutterlauge konnte ein etwas unreiner Anteil durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden. Die Ausbeute betrug 1,6 g, entsprechend 80 Proz. der Theorie.

0,1495 g gaben 0,4463 CO₂ und 0,0721 H₂O.

0,1593 g „ 5,6 ccm Stickgas bei 15° und 736 mm Druck.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₉ O ₂ N	Gef.
C	81,60	81,42
H	5,39	5,36
N	3,99	3,99

Die ammoniakalische Mutterlauge vom Rohprodukt (siehe oben) ließ beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen gelbbraunen Körper fallen, der einen intensiv honigartigen Geruch hatte, sich aber nicht umkrystallisieren ließ.

Das *Benzylidiphenyldioxyppyridin* löst sich nur leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol, gar nicht in Wasser, Äther, Ligroin, Aceton und Chloroform; es besitzt saure Eigenschaften (Löslichkeit in fixen und kohlen-sauren Alkalien). Konz. Salzsäure löst nur schwierig, Wasser fällt den Körper aber nicht aus, wohl aber Alkalilauge, die — im Überschuß zugesetzt — wieder lösend wirkt; Ammoniak löst hingegen auch die frisch gefällte Substanz nicht wieder auf. Die eisessigsäure Lösung des Benzylidiphenyldioxyppyridins entfärbt Brom in Eisessig nicht. Eisenchlorid erzeugt in alkoholischer Lösung eine intensiv rotbraune Färbung. (Unterschiede vom Benzylidiphenylpyronon.) Die Liebermannsche Reaktion gibt der Körper mit rosenroter Farbe; er reagiert mit Hydroxylamin *nicht*. Hervorzuheben ist noch die große Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel: nach dem Er-

hitzen mit 80 prozentiger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 140° während 7 Stunden konnten wir fast das gesamte unveränderte Material wiedergewinnen; selbst beim Erhitzen mit Zinkstaub im Vakuum bleibt der größte Teil des Dioxyppyridinderivates unverändert. Kaliumpermanganat wird in alkalischer Lösung reduziert, hierbei entsteht — wie aus dem Pyrononderivat — *Benzoessäure*.

Diacetylbenzyl-diphenyldioxyppyridin.

Die Acetylierung wurde, wie bei dem Pyrononderivat, mit Essigsäureanhydrid und frischgeschmolzenem Natriumacetat ausgeführt: das zunächst ölige Reaktionsprodukt erstarrte bald krystallinisch und wurde dann zweimal aus 96 prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute beinahe quantitativ; farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 165°.

0,1152 g gaben 0,3258 CO₂ und 0,0585 H₂O.

0,1493 g „ 0,4216 CO₂ „ 0,0720 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₂₁ O ₃ N	C ₂₈ H ₂₃ O ₄ N	Gef.	
	Monoacetylderivat	Diacetylderivat		
C	78,99	76,89	77,13	77,01
H	5,32	5,26	5,60	5,40

Endlich ist zu erwähnen, daß das Benzyl-diphenylpyronon nicht nur mit Ammoniak, sondern auch mit Hydrazinhydrat reagiert, und zwar bei sechsständigem Erhitzen im Bombenrohr auf 120°; das Reaktionsprodukt ist indessen so schwer zu reinigen, daß von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden mußte.

α'-Phenyläthyl-β,β'-dibenzylpyronon (J. Häussermann).

80 g Hydrozimtsäurechlorid wurden unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln mit derselben Menge Tripropylamin (entsprechend 10 Proz. Überschuß über die molekulare Menge) umgesetzt; der erhaltene gelbliche Salzkumpen wurde möglichst schnell zerkleinert und mit Äther erschöpfend extrahiert.

Der Rückstand der verdampften Ätherextrakte wird durch Wasserdampfdestillation vom überschüssigen Tripropylamin befreit; behufs Entfernung noch anhaftender Mengen des salzsauren Salzes wird die Flüssigkeit *schwach*¹⁾ alkalisch gemacht und nochmals — aber nur ganz kurze Zeit — mit Wasserdampf behandelt. Die alkalische Flüssigkeit wird heiß filtriert und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine milchige Trübung auftrat; es wird dann wiederholt ausgeäthert und der Extrakt stark eingengt: es schieden sich schließlich mit Öl durchtränkte Krystalle ab, die vorsichtig gewaschen, im Exsiccator getrocknet und aus wenig siedendem Äther umkrystallisiert werden. Die Ausbeute an fester Substanz beträgt nur 5—6 g; Schmelzpunkt 167—168°.

- I. 0,1020 g gaben 0,3040 CO₂ und 0,0510 H₂O.
 0,1700 g „ in 22,1 g Phenol 0,145° Gefrierpunkts-
 erniedrigung.
- II. 0,0990 g gaben 0,2962 CO₂ und 0,0554 H₂O.
 0,3100 g „ in 22,1 g Phenol 0,280° Gefrierpunkts-
 erniedrigung.
- III. 0,4430 g „ in 22,1 g Phenol 0,395° Gefrierpunkts-
 erniedrigung.

	Ber. für	Gef.		
	C ₂₇ H ₂₄ O ₃	I	II	III
C	81,83	81,60	81,43	—
H	6,00	6,20	5,80	—
Molgew.	396	398	376	380
		im Mittel 384		

Das *Phenyläthylidibenzylpyronon* ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, relativ schwer löslich dagegen in kaltem Äther; es hat schwach saure Eigenschaften, löst

¹⁾ Längere Einwirkung von Alkali im Dampfstrom ruft weitgehende Zersetzung hervor; es entstehen dabei Dibenzylaceton, Hydrozimtsäure und Kohlensäure. Nimmt man daher die Wasserdampfdestillation von vornherein in alkalischer Lösung vor, so erhält man nur eine ganz minimale Ausbeute an festem Kondensationsprodukt.

sich aber nur in fixen Alkalien leicht, dagegen nur schwierig in Soda bzw. Pottasche (Unterschied vom Benzoldiphenylpyronon). Im Gegensatz zu letzterem ließ sich auch das Pyronon aus Hydrozimsäurechlorid weder in alkalischer noch in saurer Lösung mit Hydroxylamin in Reaktion bringen. Dagegen ist es viel empfindlicher gegen kochende Alkalien, als das Benzoldiphenylpyronon, wie schon aus den Angaben über die Darstellung des Körpers hervorgeht. Die Einwirkung von 25 prozentiger Kalilauge unter Druck bei 120° lieferte ein Öl, das in Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert wurde.

Dasselbe wurde als *Dibenzylaceton* identifiziert durch sein Oxim und sein Semicarbazon. Die Oximierung wurde nach einer Vorschrift von H. v. Pechmann¹⁾ in alkoholischer Lösung unter Zugabe von etwas Salzsäure ausgeführt. Das *Oxim des Dibenzylacetons* wurde in harten, langen Krystallen gewonnen, die bei 92° sintern und bei 95—96° schmelzen.

0,2240 g gaben 11,4 cem Stickgas bei 22° und 733 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{19}ON$	Gef.
N	5,53	5,52

Das *Semicarbazon* kommt aus Alkohol in derben, kompakten Krystallen heraus, die bei 118° schmelzen (Sinterung einige Grade vorher).

0,2326 g gaben 30,0 cem Stickgas bei 22° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{21}N_3O$	Gef.
N	14,24	14,18

Die alkalische — nach dem Ausäthern des Dibenzylacetons hinterbleibende — Flüssigkeit liefert beim Ansäuern Hydrozimsäure.

Zu bemerken ist schließlich, daß bei den verschiedenen Umsetzungen, die mit Hydrozimsäurechlorid aus-

¹⁾ Vgl. diese Annalen 261, 187 (1891).

geführt wurden, niemals das Auftreten von Hydrindon¹⁾ beobachtet werden konnte.

n-Butyrylchlorid und Triäthylamin (W. Weisswange).

Die Umsetzung von Triäthylamin (95 g) mit *n*-Butyrylchlorid (101,5 g) in Schwefelkohlenstoff verläuft namentlich im Anfang ziemlich heftig: es wurden 125,5 g reines Triäthylaminhydrochlorid erhalten, während 129 g zu erwarten waren, das sind 97,3 Proz. der Theorie. Der Rückstand des verdampften Schwefelkohlenstoffextraktes stellt ein rotbraunes dickes Öl dar, dem mit siedendem Ligroin eine geringe Menge eines leichtbeweglichen gelblichen Öls entzogen werden konnte, dessen Hauptmenge zwischen 140—145° übergang und ein bei 133—134° schmelzendes Semicarbazon lieferte; zu einer näheren Untersuchung reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus. Alle Versuche, das ligroinunlösliche Hauptprodukt zu reinigen bzw. zum Krystallisieren zu bringen, waren erfolglos. In einem weiteren Versuch (ausgehend von 100 g Butyrylchlorid) wurde das Rohprodukt ohne weiteres mit Wasserdampf behandelt, wobei ein angenehm riechendes schwach gelbliches Öl übergang; die Menge desselben betrug 29 g. Der nicht flüchtige bräunliche Rückstand widerstand wiederum allen Reinigungsversuchen. Das flüchtige Öl wurde zunächst im Vakuum und dann unter gewöhnlichem Druck fraktioniert: schließlich erhielten wir 8 g eines farblosen, sehr angenehm riechenden Öles, dessen Hauptmenge bei 142° kochte. Dasselbe reagierte weder mit Bisulfit noch mit Benzoylchlorid, lieferte auch kein festes Phenylhydrazon bzw. Oxim, wohl aber ein schön krystallisierendes *Semicarbazon*, das in einer Ausbeute von 4,5 g aus 6,5 g Öl gewonnen wurde. Dasselbe wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und bildete schöne farblose Nadeln vom Schmelzp. 133°, wodurch es sich

¹⁾ Über die Bildung von Hydrindon aus Hydrozimtsäurechlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid vgl. E. Wedekind, diese Annalen 323, 255 (1902).

als das Semicarbazon des *Di-n-propylketons* (Butyrons)¹⁾ erwies.

I.	0,1486 g	gaben	0,3053 CO ₂	und	0,1370 H ₂ O.
	0,1814 g	„	40,0 ccm	Stickgas	bei 17° u. 732 mm Druck.
II.	0,1188 g	„	25,8 ccm	„	„ 18° „ 733 mm „
		Ber. für		Gef.	
		C ₈ H ₁₇ N ₃ O		I	II
	C	56,14		56,03	—
	H	9,90		10,20	—
	N	24,56		25,10	24,57

Das bei 142° siedende Öl war also *Di-n-propylketon* (Siedepunkt nach Schtscherbakow²⁾ 141—142,5°, nach Longuinine³⁾ 143,5°). Dieses Keton ist offenbar der Hauptsache nach sekundär, durch Zersetzung des nicht faßbaren Pyronons bei der Wasserdampfdestillation entstanden; ein kleiner Teil scheint dagegen von vornherein — bei der Umsetzung des Säurechlorides mit der Tertiärbase — gebildet zu sein, denn bei dem ersten Versuch — ohne Wasserdampf — sott der ligroinlösliche Anteil bei 140 bis 145° und lieferte ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 133—134°.

Isovalerylchlorid und Tripropylamin (J. Häussermann).

50 g Säurechlorid — in der gleichen Menge absoluten Äthers gelöst — wurden portionsweise mit 60 g Tripropylamin — ebenfalls in der gleichen Menge Äther gelöst — vermischt; das Ganze erstarrte langsam zu einem Krystallbrei, der ein Öl enthielt, welches bei der fraktionierten Destillation eine Fraktion vom Siedep. 133 bis 134⁰⁴⁾ (Valeriansäureäthylester) und eine Fraktion vom Siedep. 200—210° (Valeriansäureanhydrid) lieferte; diese Fraktion wurde analysiert:

¹⁾ W. Dilthey sowie J. Zeltner geben ebenfalls den Schmelzpt. 133° an; vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2122 (1901) und Journ. f. prakt. Chem. **78**, 117 (1908).

²⁾ Journ. russ. chem. Ges. **13**, 346 (1882).

³⁾ Ann. chim. phys. [7] **13**, 319 (1898).

⁴⁾ Vgl. R. Schiff, diese Annalen **220**, 334 (1883).

0,1455 g gaben 0,3420 CO₂ und 0,1320 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₃	Gef.
C	64,50	64,12
H	9,80	10,01

Crotonylchlorid und Triäthylamin (M. Miller).

35 g Säurechlorid¹⁾ vom Siedep. 114° wurden mit 34 g Triäthylamin — verdünnt mit 100 g Benzol — umgesetzt; die Reaktion ist ziemlich heftig: trotz starker Kühlung färbt sich die Reaktionsmasse bald braun bis schwarz. Nach dem Extrahieren mit Benzol-Äther wird der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, wobei eine braune amorphe Substanz (etwa 8 g) zurückblieb. Der wäßrige Auszug hinterließ nach dem Eindampfen 44,8 g farbloses Triäthylaminhydrochlorid, während bei völliger Umsetzung 46,3 g zu erwarten gewesen wären, das sind 96,8 Proz. der Theorie. Die Benzolätherextrakte hinterließen beim Verdampfen eine rötlich gefärbte Flüssigkeit, die bei 115—118° unter 10 mm Druck kochte, in warmem Wasser sich schnell löste unter Bildung von Crotonsäure und sich als *Crotonsäureanhydrid*²⁾ erwies.

0,1542 g gaben 0,3537 CO₂ und 0,0868 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₀ O ₃	Gef.
C	62,30	62,50
H	6,50	6,25

Der gleichzeitig gebildete amorphe braune Körper war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mehr oder weniger schwer löslich (abgesehen von Alkalien und Alkalicarbonaten) und ließ sich auf keine Weise umkrystallisieren.

α-p-Nitrobenzyl-β,β-di-p-nitrodiphenylpyronon (M. Miller).

Das erforderliche Ausgangsmaterial *p-Nitrophenyl-essigsäurechlorid* ist noch nicht bekannt; wir stellten dasselbe folgendermaßen dar:

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 191 (1901).

²⁾ Nach Clover u. Richmond (Amer. chem. Journ. **29**, 179 [1903]) siedet Crotonsäureanhydrid unter 19 mm Druck bei 128—130°.

50 g scharf getrocknete p-Nitrophenylessigsäure werden mit 58 g Phosphorpentachlorid vermischt: es tritt schnell Verflüssigung ein. Zur Vollendung der Reaktion wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Filtrieren durch Glaswolle und Abdestillieren des Phosphoroxychlorides auf dem Wasserbade hinterbleibt ein bräunliches Öl, das sich nur im Hochvakuum — und zwar unter Vorschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Flasche — unzersetzt destillieren¹⁾ läßt. Unter 0,1 mm Druck geht das p-Nitrophenylacetylchlorid bei 135—138° als hellgelbe Flüssigkeit über, die nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzp. 46 bis 47° erstarrt.

Die Destillation im Hochvakuum läßt sich, wie wir später fanden, vermeiden, wenn man das Phosphoroxychlorid nicht an der Luft, sondern bei 10—15 mm Druck vollständig abdestilliert und die Flüssigkeit unter völligem Luftabschluß durch gute Kühlung erstarren läßt; die krystallinische Masse wird dann schnell auf Ton abgepreßt, in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und eventuell mit etwas Tierkohle unter gelindem Erwärmen geschüttelt: durch Fällen mit Ligroin erhält man schließlich farblose Kryställchen vom Schmelzp. 47°, die über Ätzkalk getrocknet werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

	I. 0,2828 g gaben 0,1995 AgCl.	
	II. 0,2465 g „ 0,1957 AgCl.	
	Ber. für	Gef.
	$C_8H_6O_3NCl$	I II
Cl	17,78	17,20 17,36

Das p-Nitrophenylessigsäurechlorid löst sich in siedendem Wasser; beim Erkalten scheidet sich die p-Nitrophenylessigsäure in langen Nadeln vom Schmelzp. 151° ab.

¹⁾ Beim Destillieren im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe tritt Zersetzung unter Salzsäureentwicklung ein, ebenso im Hochvakuum, wenn die Vorlage nur mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther gekühlt wird.

Zur Darstellung des *p*-Nitrobenzyl-di-*p*-nitrodiphenylpyronons werden 35 g Säurechlorid — gelöst in 200 g absolutem Ather — mit 17,5 g Triäthylamin — verdünnt mit 100 g Äther — in einer scharf getrockneten Wasserstoffatmosphäre umgesetzt; die heftige Reaktion muß durch Kühlung in einer Kältemischung gemäßigt werden. Die gesamten Reaktionsprodukte befinden sich in dem kompakten Niederschlage, dem durch Digestion mit Wasser das salzsaure Triäthylamin entzogen wird; wir erhielten 23 g Hydrochlorid (statt 23,8 g), das sind 96 Proz. der Theorie. Der wasserunlösliche Anteil — das eigentliche Kondensationsprodukt — wurde nach dem Abpressen in eisessigsaurer Lösung mit Tierkohle geschüttelt und dann in der Kälte mit Wasser gefällt; der braungelbe Niederschlag muß wiederholt aus Eisessig umgelöst werden. Man erhält schließlich ein dunkelgelbes, mikrokristallinisches Pulver, das in Äther, Benzol und Ligroin unlöslich, auch in Alkohol und Holzgeist ziemlich schwer löslich ist und sich nur in warmem Eisessig, Acetessigester, Nitrobenzol und Anilin leicht löst; Schmelzpunkt (unter Zersetzung) 146°.

0,2032 g	gaben	0,4360 CO ₂	und	0,0620 H ₂ O.
0,1850 g	„	0,3970 CO ₂	„	0,0562 H ₂ O.
0,1711 g	„	13,5 ccm Stickgas	bei 15° und 728 mm Druck.	
0,2349 g	„	17,8 ccm	„ „ 15° „ 720 mm	„
0,1704 g	„	in 13,8 g Phenol	0,20° Gefrierpunktserniedrigung.	
0,3654 g	„	„ 13,8 g	„ 0,425°	„

	Ber. für C ₂₄ H ₁₅ O ₉ N ₃	Gef.	
C	58,80	58,60	58,55
H	3,06	3,40	3,37
N	8,58	8,81	8,41
Molgew.	489	463	467

Das Nitropyronon läßt sich durch gelinde Reduktionsmittel weder ganz noch teilweise reduzieren; das Verfahren von Zinin lieferte stets — auch bei sehr langem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung — das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Mit Zinkstaub und Eisessig in der

Wärme tritt zwar Reduktion ein (die fast farblose Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr), es gelang aber nicht, die entstandene Base, welche ein schmutzig weißes amorphes Pulver bildet, in reinem Zustande zu gewinnen.

Die Einwirkung von *Ammoniak* auf das Nitropyronon wurde in der beim Benzylidiphenylpyronon geschilderten Weise ausgeführt (je 4 stündiges Erhitzen auf 100° bzw. 130—160°); die Bombenröhren zeigten nach dem Öffnen keinen Druck. Die entstandene dunkelbraune Lösung ließ beim Ansäuern einen flockigen rotbraunen Niederschlag fallen, der durch wiederholtes Umlösen aus verdünntem Alkohol als ziegelrotes Pulver gewonnen wurde; von einer näheren Untersuchung mußte mit Rücksicht auf die unerquicklichen Eigenschaften der Substanz abgesehen werden.

Die *Spaltung* des Nitropyronons (3 g) mit 20 prozentiger Kalilauge (30 g) wurde durch 7 stündiges Erhitzen auf 160° im Schießrohr bewirkt; es zeigte beim Öffnen keinen merklichen Druck. Dem dunkelgefärbten Rohrinhalt, der — abgesehen von etwas verkohlter Substanz — aus einer kompakten Krystallmasse bestand, wurde durch Chloroform ein voluminöser, gelber Körper entzogen; derselbe wurde durch wiederholte Krystallisation aus wenig siedendem Eisessig in schwach gelblich gefärbten Krystallen vom Zersetzungsp. 205—206° erhalten und erwies sich als *p-p-Dinitrodiphenylaceton*:

0,2271 g gaben 0,4967 CO₂ und 0,0861 H₂O.
 0,2560 g „ 0,5601 CO₂ „ 0,0993 H₂O.
 0,2933 g „ 25,0 ccm Stickgas bei 18° und 735 mm Druck.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₂ O ₃ N ₂	Gef.	
C	60,00	59,65	59,70
H	4,00	4,25	4,30
N	9,30	9,67	—

Das *Dinitrodiphenylaceton* ist relativ schwer löslich in Alkohol, Holzgeist und Ligroin, leicht löslich dagegen

in Benzol; es liefert leicht ein *Phenylhydrazon* von charakteristischem Aussehen, wenn man die Komponenten — in Eisessig gelöst — kurze Zeit gelinde erwärmt, die entstandene rotbraune Masse auf Eis gießt und das Rohprodukt aus siedender Essigsäure umkrystallisiert; tiefrotes krystallinisches Pulver vom Zersetzungsp. 110 bis 112°.

0,1860 g gaben 0,4385 CO₂ und 0,0856 H₂O.

0,2085 g „ 26,8 ccm Stickgas bei 18° und 738 mm Druck.

	Ber. für C ₂₁ H ₁₈ O ₄ N ₄	Gef.
C	64,61	64,30
H	4,61	5,01
N	14,35	14,62

Das *Dinitrodiphenylacetonphenylhydrazon* ist nur in Eisessig leicht löslich; die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid bzw. Bichromat charakteristische Färbungen.

Der chloroformunlösliche alkalische Rückstand bei der Einwirkung von Kalilauge auf das Nitropyronon (s. o.) wurde in Wasser aufgenommen, sauer gemacht und ausgeäthert; nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine Krystallmasse, die sich nach dem Umkrystallisieren aus wenig siedendem Wasser als *p-Nitrophenyllessigsäure* erwies.

Straßburg i/E. im Oktober 1910.
