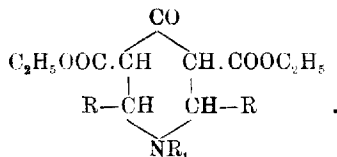


Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden. Ammoniak und Aminen;¹⁾

von

P. Petrenko-Kritschenko.

Die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden vermittels Ammoniakderivaten ist schon längst von Knoevenagel studiert worden und hat zu Verbindungen des 1,5-Diketontypus²⁾ geführt. Wir veränderten nun die Mengen der reagierenden Substanzen, und zwar nahmen wir auf 1 Mol. Acetondicarbonsäureester nicht $\frac{1}{2}$ Mol. Aldehyd, wie Knoevenagel, sondern 2 Mol. und eine größere Menge Ammoniakderivat; die Reaktion nahm eine andere Richtung und gab uns Verbindungen des γ -Piperidontypus:



In vorliegender Abhandlung sollen diejenigen Piperidon-derivate beschrieben werden, welche bei Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd, Ammoniak, Methylamin und Äthylamin erhalten wurden. Furfurol und Zimt- aldehyd gaben bei denselben Bedingungen 1,5-Diketonverbin- dungen; der stickstoffhaltige Teil der Reaktion stellt ein dickes Öl vor und ist nicht untersucht worden. Interessant ist der Umstand, daß in einigen Fällen, je nach dem Charakter des

¹⁾ Vorläufige Mitteilungen: Ber. **39**, 1358; **40**, 2882; **41**, 1692; **42**, 2020; **42**, 3683 und **43**, 203.

²⁾ Ann. Chem. **288**, 347.

2 Petrenko-Kritschenko: Über die Kondensation etc.

Mediums, in welchem die Kondensation vor sich geht, die Reaktion sowohl auf die Bildung von Piperidonderivaten, wie auch von 1,5-Diketonen gerichtet werden kann. So gibt die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd und Äthylamin in Benzollösung ein Piperidonderivat vom Smp. 137° — 140° , in alkoholischer Lösung jedoch hauptsächlich eine 1,5-Diketonverbindung vom Smp. 123° .

Das Vorhandensein von 4 asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Moleküle substituierter Piperidone ermöglicht Stereoisomerieerscheinungen, und in einigen Fällen war eine solche von uns tatsächlich konstatiert worden. Für die Ester der N-Methyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -piperidon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure und N-Äthyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -piperidon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure wurden zwei Isomere (Smp. 86° und 138° ; 92° und 140°) mit bewiesen stereochemischem Charakter gefunden.

Die Piperidonverbindungen geben bei Einwirkung von HNO_3 beständige salpetrigsaure Salze. Die Seltenheit solcher Salze war die Ursache, daß letztere anfangs als Nitrosamine angesprochen und beschrieben wurden. Zu Gunsten dessen, daß diese Substanzen Salze vorstellen und nicht Nitrosamine, spricht die Tatsache, daß sie bei Einwirkung von schwacher, kalter NH_3 -Lösung leicht in die Ausgangsverbindungen übergeführt werden können. Der salzartige Charakter der Substanzen wird endgültig dadurch bewiesen, daß ebensolche Verbindungen sich auch aus tertiären Piperidonen mit der Gruppe NR bilden, für welche Nitrosaminderivate unmöglich sind.

Alle hier beschriebenen Piperidonbasen geben mit Säuren Salze, welche in Wasser und Benzol schwer löslich sind. Bereitet man eine alkoholische Lösung der Base und fügt in merkbarer Menge Mineralsäure (doch nicht HNO_3) hinzu, so können zur saueren Flüssigkeit bedeutende Mengen von Wasser hinzugegossen werden, ohne daß ein Ausfällen des Salzes zu befürchten wäre. Unter dem Einflusse von Säuren verändern die in Wasser unlöslichen Salze ihre Eigenschaften und werden wasserlöslich. Aus der so erhaltenen wäßrigen Lösung fällt NH_3 die Ausgangsbasen, PtCl_4 gibt Chlorplatinat; besonders charakteristisch ist die Wirkung von HNO_3 und HNO_2 . In der Mehrzahl der Fälle sind diese Säuren nicht imstande, die in Wasser unlöslichen Salze in die lösliche

Form überzuführen, und wenn man diese Säuren zu einer saueren wäßrigen Lösung der Salze hinzufügt, so scheiden sich Niederschläge von salpetrigsaurem, bzw. salpetersaurem Salz aus. Das soeben erwähnte Verhalten äußert sich nicht in gleichem Maße bei allen erforschten Piperidonbasen. Die Salze der einen Basen gehen leicht in die lösliche Form über, die Salze der anderen dagegen schwerer.

Ferner läßt sich ein Unterschied beobachten in ihrem Verhalten gegen HNO_3 und HNO_2 . Viele von den Piperidonverbindungen werden durch diese Säuren leicht aus der wäßrigen Lösung gefällt, andere jedoch überhaupt nicht.

Wie ist nun diese Umwandlung der in Wasser unlöslichen Salze in die lösliche Form zu verstehen?

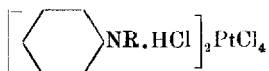
Der erste Gedanke wäre, daß die Unlöslichkeit der Salze durch Hydrolyse erklärt werden könne. Diese Hydrolyse wird durch die hinzugefügte Säure gehemmt und infolge dessen gehen die Salze unter dem Einflusse von Säuren in wäßrige Lösung über. Diese Auslegung hält jedoch keiner Kritik Stand, da sie keine Erklärung gibt für den scharfen Unterschied im Verhalten der, in Bezug auf Stärke, einander so nahe stehenden Säuren, wie der Salz- und Salpetersäure. Diese Erklärungsweise — mit Hilfe der Hydrolyse — beleuchtet auch nicht die anderen Eigentümlichkeiten der beobachteten Erscheinung, und zwar die Tatsache, daß man zur saueren Lösung der Salze in einigen Fällen unbegrenzte Wassermengen hinzutun kann, ohne ein Ausfallen des Salzes befürchten zu müssen. Eine derartige, schwache wäßrige Lösung kann aufbewahrt werden und bloß am anderen oder dritten Tage ist die Ausscheidung eines krystallinischen Salzniederschlags zu beobachten.

Wir sind der Meinung, daß der Übergang des unlöslichen Salzes in ein lösliches durch Addition von Säuren erklärt wird — aus dem normalen Salze wird eine besondere Verbindung erhalten, in welcher auf 1 Mol. der einatomigen Base mehrere Moleküle Säure kommen. Ein Überschuß der hinzutretenden Säure wird möglicherweise durch Sauerstoffatome fixiert — wir haben Oxoniumsalze vor uns, oder aber wir haben es mit besonderen Verbindungen von Salzen und Säuren zu tun — mit übersauren Salzen. Eine gewisse Bestätigung

4 Petrenko-Kritschenko: Über die Kondensation etc.

der Annahme, daß die Piperidonbase einige Moleküle Säure zurückhalte, dürfte aus folgender Tatsache hervorgehen.

Bei vielen Analysen ergab die Bestimmung des Pt in den aus saurer, wäßriger Lösung mittels PtCl_4 gefällten Chlorplatinaten ein der normalen Zusammensetzung



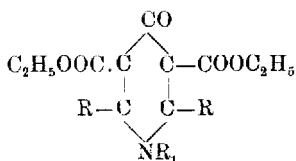
entsprechendes Resultat. In einem Falle jedoch wurde bei der Analyse des Chlorplatinates — welches auf soeben erwähnte Weise aus N-Äthyl- $\alpha\alpha'$ -diphenylpiperidon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureester vom Smp. 137° — 140° erhalten war — für Platin ein Wert gefunden, der mehr als 2 mal größer war, als wie der theoretischen Berechnung entsprach.

0,2871 g gaben beim Glühen 0,0943 g Pt.

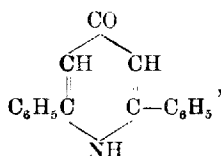
Ber. für $(\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$:	Gef.:
Pt 15,4	32,8 %.

Ich muß hinzufügen, daß meine Versuche, zum zweiten Male ein solches unnormales Chlorplatinat zwecks näherer Untersuchung zu erhalten, erfolglos blieben.

Wenn man auf die Piperidonverbindungen Chromsäureanhydrid einwirken läßt, so findet unter Abspaltung von 4 H der Übergang in die γ -Pyridonreihe statt:

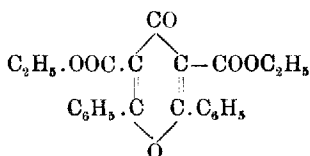


Die Oxydationsreaktion, sowie die bei derselben erhaltenen Verbindungen beanspruchen einiges Interesse; mit Hilfe dieser Verbindungen gelang es, die Richtigkeit der von uns angenommenen Piperidonformeln für die Anfangsprodukte der Kondensation zu bestätigen. Die bei der Oxydationsreaktion erhaltenen Äther sind, im Gegensatz zu den Piperidonäthern, beständig und lassen sich leicht in die entsprechenden Säuren verseifen; die Säuren spalten beim Schmelzen CO_2 ab und gehen dabei in die $\alpha\alpha'$ -substituierten γ -Pyridone über. Eines von diesen Pyridonen, das $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -pyridon:



gab bei der Destillation mit Zinkstaub das bekannte $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin, was die Richtigkeit der von uns vorgeschlagenen cyclischen Formeln bewies.

Diese Begründung der Strukturformeln mittels pyrochemischer Umwandlung in Diphenylpyridin kann noch vervollständigt werden durch näheres Studium der bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktion. Bereitet man nach v. Pechmann¹⁾ den Diphenylpyrondicarbonsäureester:



vom Smp. 140,5°, löst denselben in alkoholischer NH_3 -Lösung, so beginnt nach einigen Tagen die Ausscheidung von Kristallen, welche schon bei 195° schmelzen.

0,127 g gaben 4,3 ccm N bei 18° und 763 mm.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$:		Gefunden:
N	3,6	3,9 %.

Offenbar wurde hier ein Atom O durch NH ersetzt. Denselben Schmelzpunkt, wie auch die gleiche Löslichkeit besitzt, wie weiter unten gezeigt werden soll, der Ester, welcher von Petrow durch Oxydation des $\alpha\alpha'$ -Diphenylpiperidon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureesters erhalten war. — Zur endgültigen Feststellung der Identität des Äthers, welcher mit Hilfe von NH_3 aus dem v. Pechmannschen Pyronderivat erhalten war, wurde derselbe mit KOH verseift — es resultierte die von Petrow erhaltene Säure vom Smp. 258°, unter Zersetzung. — Es ist dieses eine weitere Bestätigung der von uns für die Kondensationsprodukte des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden, Ammoniak und Aminen angenommenen Strukturformeln.

¹⁾ Ann. Chem. 261. 189.

Ch. Mayer, welcher gleichfalls diese Reaktion¹⁾ studiert hat, führt nicht die geringsten Argumente an zu Gunsten der für die Kondensationsprodukte angenommenen cyclischen Formeln; er spricht sich sogar noch in dem Sinne aus, daß die Eigenschaften der Verbindungen gleich gut erklärt werden können, wie durch die cyclische, so auch durch die isomere Formel mit offener Kette. — Die γ -Pyridonderivate besitzen alkalische Eigenschaften, diejenigen jedoch von ihnen, in deren Molekül beim Stickstoff ein nicht substituiertes Wasserstoffatom vorhanden ist, schwach saure Eigenschaften. Wir haben mehrere Kaliumderivate dieser Verbindungen erhalten. Für die γ -Pyridone waren solche Verbindungen bisher noch nicht erhalten worden. Conrad und Guthzeit²⁾, welche eines der γ -Pyridonderivate, den Lutidondicarbonsäureester, erforscht haben, waren die sauren Eigenschaften der Substanz entgangen; diese Lücke ist nun, wie vor kurzem mitgeteilt wurde, in unserem Laboratorium durch die Arbeit von Th. Sabanejew³⁾ ausgefüllt worden.

Durch Überführen der Piperidone in Pyridone gelang es uns, den Charakter der früher erwähnten Isomeren klarzustellen. Wir haben bewiesen, daß die Isomerie stereochemischen Charakters ist. Diese Isomere gehen bei Einwirkung eines Oxydationsmittels, unter Abspaltung von 4 H, in ein und dieselben Pyridonverbindungen über: die Isomere vom Smp. 86° und 138° geben eine Pyridonverbindung mit dem Smp. 244°, die Isomere vom Smp. 92° und 140° ein Produkt mit dem Smp. 189° bis 190°. Verschwinden bei Abspaltung von 4 Wasserstoffatomen die asymmetrischen Atome des Piperidonmoleküles, so verschwindet auch die Isomerie.

Der Übergang der Piperidon- in Pyridonverbindungen beansprucht auch noch von folgendem Standpunkte aus Interesse. Bei den Piperidonverbindungen von analoger Struktur, doch ohne Substitution in der Orthostellung zum Carbonyl, war die Oxydationsreaktion schon in Anwendung gebracht worden. Wir meinen hier die Oxydation des Triacetonamins und des Tropinons. Nach der allgemeinen Regel für Oxydation der

¹⁾ Bull. (3) 33, 498. ²⁾ Ber. 20, 155.

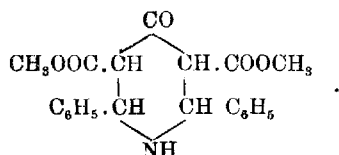
³⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 41, 789.

Ketone geht eine Spaltung des Ringes beim Carbonyl und die Bildung entsprechender zweibasischer Säuren vor sich. In unserem Falle jedoch von Piperidonverbindungen mit Substitution an den Orthostellen zur Carbonylgruppe bleibt das Carbonyl unverändert; der Oxydationsprozeß äußert sich in Abspaltung von 4 H vom Piperidonringe, wobei letzterer in den Pyridonring übergeht.

Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd und Ammoniak.

(Gemeinsam mit N. Zonew, W. Petrow und Joh. Schöttle.)

$\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -piperidon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäuremethylester,



Ein Gemisch von 2 Mol. Benzaldehyd mit einem Mol. Acetondicarbonsäuremethylester wurde, unter Abkühlung durch Eis, mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Die ausgeschiedenen farblosen Krystalle wurden am anderen Tage einigemal aus Alkohol oder einem Gemisch von Alkohol mit Chloroform umkrystallisiert. Sie schmelzen bei $144^\circ - 148^\circ$; mit FeCl_3 geben sie eine intensiv rote Färbung. In Lösungsmitteln verhalten sich dieselben folgendermaßen: in Chloroform und Benzol lösen sie sich leicht, desgleichen auch in heißem Alkohol, schwer dagegen in kaltem Alkohol; in Wasser sind sie unlöslich, in konz. H_2SO_4 lösen sie sich ziemlich leicht.

0,212 g gaben 0,533 CO_2 und 0,117 g H_2O .

0,1788 g gaben 6,2 ccm N bei 16° und 769 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$:	Gefunden:
C	68,7	68,6 %
H	5,7	6,1 „
N	3,8	4,1 „

Das salpetrige Salz wird leicht erhalten durch Einwirkung von HNO_2 auf die alkoholische Lösung des Äthers; es scheiden sich sofort Krystalle aus, welche nach Reinigung

8 Petrenko-Kritschenko: Über die Kondensation etc.

durch Krystallisation bei 148° — 149° schmelzen. In kaltem Alkohol lösen sie sich schlecht, besser aber in heißem Alkohol; mit FeCl_3 geben sie Rotfärbung und bei Einwirkung von kalter wäßriger NH_3 -Lösung werden sie in den Ausgangsäther übergeführt.

0,1152 g gaben 7,3 ccm N bei 22° und 766 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_2$:	Gefunden:
N	6,7	7,2 $^{\circ}_{10}$.

Das salpetrigsaure Salz gibt die Liebermannsche Reaktion. Sättigung einer Lösung des Äthers in Benzol mit Chlorwasserstoff ruft sofort einen Niederschlag des chlorwasserstoffsäuren Salzes hervor. Die Reaktion wird in der Kälte ausgeführt; die Ausbeute beträgt ungefähr 80 $\%$. Das Salz wurde abfiltriert und auf einer porösen Platte abgepreßt.

Titrierung mit Alkali ergab folgendes:

Auf 0,103 g des Salzes wurden 2,7 ccm 0,099-norm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verbraucht.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NCl}$:	Gefunden:
HCl	9,1	9,3 $\%$.

$\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -piperidon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureäthylester.

Dieser Äther ist in unserem Laboratorium mehrfach dargestellt worden, und da die Kondensation nicht immer gleich gut gelingt, so halten wir es für angebracht, folgende Darstellungsdetails wiederzugeben. Zur Kondensation nimmt man 1 Mol. Acetondicarbonsäureester und 2 Mol. Benzaldehyd und sättigt das Gemisch bei sorgfältiger Abkühlung allmählich mit Ammoniakgas; die Sättigung von 12 g des Gemisches dauert ungefähr 50 Minuten. Nach 6 Stunden kann man zur Krystallisation des Verdichtungsproduktes schreiten. Bei Beobachtung dieser Bedingungen erreicht die Ausbeute 75 $\%$ der theoretisch zu erwartenden Menge. — Der Schmelzpunkt des erhaltenen Piperidonäthers liegt bei 116° — 119° . Der Äther löst sich leicht in Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol; mit FeCl_3 gibt er Rotfärbung.

0,21 g gaben 0,535 g CO_2 und 0,116 g H_2O .

0,2 g gaben 6,6 ccm N bei 15° und 760 mm.

	Ber. für $C_{22}H_{25}O_3N$:	Gef.:
C	69,7	69,5 %
H	6,0	6,1 „
N	3,5	3,7 „

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung:

Gewicht der Substanz: 0,32 g

Gewicht des Benzols: 22 g.

Erniedrigung der Erstarrungstemperatur: $0,2^\circ$.

	Ber. für $C_{23}H_{25}O_3N$:	Gef.:
M	395	385.

Bei Einwirkung von HNO_2 auf eine alkoholische Lösung des Äthers erhält man das krystallinische salpetrigsaure Salz. In Alkohol löst es sich ziemlich schwer; Smp. 147° — 150° ; mit $FeCl_3$ gibt es Rotfärbung. Die Liebermannsche Reaktion gab ein positives Resultat. Durch Einwirkung von kalter, wäßriger NH_3 -Lösung wird das Salz in den Ausgangsäther übergeführt.

0,1766 g gaben 10,4 ccm N bei 15° und 766 mm.

	Ber. für $C_{23}H_{25}O_3N.HNO_2$:	Gef.:
N	6,4	6,9 %.

Versuche, von dem Salze — zwecks Darstellung des entsprechenden Nitrosamins — Wasser abzuspalten, blieben vorläufig erfolglos. Beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure im Laufe von ungefähr einer Stunde und nach Krystallisation des erhaltenen Produktes aus Alkohol wurden Krystalle mit dem Smp. 165° — 171° erhalten.

0,154 g gaben 45,2 ccm N bei 16° und 770 mm.

Gef.: N 34,7 %.

Die Ausbeute dieses Produktes ist derart gering, daß wir die nähere Bestimmung des Charakters der Substanz aufschieben, bis uns eine größere Menge des Materiales zur Verfügung stehen wird. — Sättigt man eine Lösung des Äthers in Benzol mit trockenem Chlorwasserstoff, so erhält man einen Niederschlag des chlorwasserstoffsäuren Salzes.

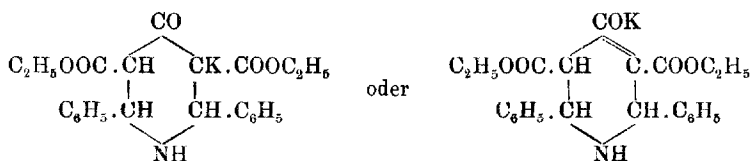
Die Titrierung des abgewaschenen Salzes ergab folgendes: Auf 0,198 g des Salzes wurden 4,6 ccm 0,099-norm. $Ba(OH)_2$ verbraucht.

	Ber. für $C_{23}H_{25}O_3N.HCl$:	Gef.:
HCl	8,3	8,1 %.

Das Kaliumsalz des beschriebenen Methyl-, wie auch Äthylesters erhält man durch Einwirkung von wäßrigem oder alko-

10 Petrenko-Kritschenko: Über die Kondensation etc.

holischem KOH. Am bequemsten läßt das Salz sich darstellen, indem man zu der kalten alkoholischen Lösung des Esters alkoholische KOH-Lösung hinzugießt; nach einiger Zeit bildet sich ein krystallinischer Niederschlag des Salzes:



Nachdem der Niederschlag mit einer geringen Menge von Alkohol ausgewaschen war, wurde er abgepreßt und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,2116 g gaben 0,0433 g K₂SO₄.

Ber. für C₂₃H₂₄O₆NK:
K 9,0

Gef.:
9,2 %.

Kocht man das Kaliumsalz mit Wasser, so erhält man einen Niederschlag des Ausgangsäthers vom Smp. 116°—119°. Hieraus kann man schließen, daß das erhaltene Kaliumsalz das Salz des Äthers und nicht des Verseifungsproduktes, d. h. einer Säure ist.

Die beschriebenen Piperidonbasen geben mit Säuren Salze, die unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol und Benzol sind. Wenn man zu der alkoholischen Lösung der Base Mineralsäure — HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ und andere, doch nicht HNO₃ — hinzufügt, so können zur sauren Flüssigkeit bedeutende, in einigen Fällen sogar unbegrenzt große Mengen von Wasser hinzugetan werden, ohne daß eine Ausfällung des Salzes zu befürchten wäre. Besonders leicht kann das am Diphenylpiperidondicarbonsäuremethylester beobachtet werden. Unter dem Einflusse von Säuren gehen die in Wasser unlöslichen Salze in wäßrige Lösung über, aus welcher NH₃ die unveränderten Basen, PtCl₄ jedoch die entsprechenden Chlorplatinate ausfällt. Auf diese Weise war aus dem Methylester ein in Wasser schwer lösliches, krystallinisches, orange gefärbtes Chlorplatinat erhalten worden.

0,73 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,13 g Pt.

Ber. für (C₂₁H₃₁O₅N.HCl)₂PtCl₄:
Pt 17,4

Gef.:
17,8 %.

Das aus dem Diphenylpiperidondicarbonsäureäthylester erhaltene, in Wasser unlösliche Chlorplatinat war ein wenig unreinigt durch Beimengung des freien Äthers.

0,196 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,03 g Pt.

Ber. für $(C_{23}H_{25}O_5N.HCl)_2PtCl_4$:	Gef.:
Pt 16,5	15,3 %.

Sehr charakteristisch ist die Einwirkung von HNO_2 und HNO_3 . Fügt man diese Säuren zur wäßrigen Lösung der Salze, so erhält man Niederschläge des salpetrigsauren bzw. salpetersauren Salzes. Auf diese Weise nun wurden die schon früher beschriebenen und nach einer anderen Methode erhaltenen Nitrite dargestellt. Die Darstellung des salpetersauren Salzes des Diphenylpiperidondicarbonsäureäthylesters ging auf folgende Weise vor sich. Der Äther wurde in einer geringen Menge Alkohol gelöst, zur Lösung wurden zunächst einige Tropfen Salzsäure und dann Wasser hinzugefügt. Nach Zusatz von Salpetersäure zur klaren Lösung begann die Krystallisation des Nitrates. Die aus Alkohol umkrystallisierten Krystalle hatten den Smp. 154°—157°.

0,24 g gaben 13,1 ccm N bei 20° und 756 mm.

Ber. für $C_{23}H_{25}O_5N.HNO_3$:	Gef.:
N 6,1	6,2 %.

$\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -pyridon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureester.

In dem Bestreben, Tatsachen ausfindig zu machen, welche die Struktur der Kondensationsprodukte des Acetondicarbonsäureesters klarlegen könnten, wandten wir uns auch der Oxydationsreaktion zu. Der Diphenylpiperidondicarbonsäureäthylester wurde in heißer wasserfreier Essigsäure gelöst und zu dieser Lösung in kleinen Mengen eine heiße Lösung von CrO_3 in Essigsäure hinzugefügt; man nimmt am besten gleiche Gewichtsmengen des Esters, wie auch CrO_3 , und läßt kleinere Mengen in Reaktion treten. Nach 20minütigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Lösung abgekühlt und darauf mit Wasser gefällt. Die auf diese Weise in guter Ausbeute gewonnene Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und hatte den Smp. 195°.

Das farblose, krystallinische Oxydationsprodukt ist in Wasser unlöslich, schwer in kaltem, leicht löslich in heißem

12 Petrenko-Kritschenko: Über die Kondensation etc.

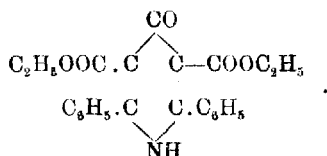
Alkohol. Im Gegensatz zu dem Ausgangsäther gibt es mit FeCl_3 keine Färbung, was auf die Abwesenheit von Wasserstoff bei dem der CO-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom hinweist.

0,162 g gaben 0,42 g CO_2 und 0,0806 g H_2O .

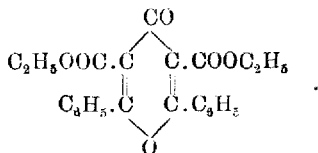
0,1 g gab 3,4 ccm N bei 22° und 762 mm.

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$:	Gef.:
C	70,5	70,7 %
H	5,4	5,5 „
N	3,6	3,8 „

Somit äußerte sich die Oxydation in Abspaltung von vier Wasserstoffatomen vom Piperidonmolekül und unserer Substanz muß die Formel des $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -pyridon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureesters gegeben werden:



Diese Struktur wird, wie zu Anfang dieser Abhandlung beschrieben wurde, bestätigt durch das Erhalten einer identischen Substanz bei Einwirkung von NH_3 auf das v. Pechmannsche Pyronderivat



Der Diphenylpyridondicarbonsäureester besitzt schwach saure Eigenschaften, weshalb er sich leicht in schwachem (3prozent.) KOH löst. Es wurde festgestellt, daß der Äther, nach einigem Stehen in alkalischer Lösung und darauf erfolgloser Fällung durch Säure, statt bei 195° bei $145^\circ - 150^\circ$ schmilzt. Dieser Umstand bringt auf den Gedanken, daß wir es mit der isomeren Enolform zu tun haben. Es gelang jedoch nicht, das vorausgesetzte Isomere in reinem Zustande zu isolieren, da bei der Krystallisation der Schmelzpunkt sich allmählich dem Schmelzpunkte des Ausgangsesters näherte.

Fügt man zu der wäßrigen, alkalischen Lösung des Esters

eine konzentrierte Lösung von KOH hinzu, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher nach Reinigung durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin bei ungefähr 300° schmilzt.

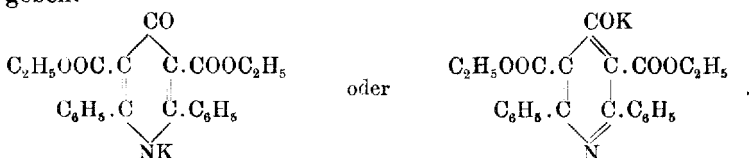
Die Analyse zeigt uns, daß wir es mit dem Kaliumderivat des Pyridonäthers zu tun haben.

0,0802 g gaben 0,0163 g K_2SO_4 .

Ber. für $C_{23}H_{20}O_5NK$:
K 9,1

Gef.:
9,1 0/10.

Der Verbindung kann man eine der folgenden Formeln geben:



Löst man das Kaliumsalz in Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, und säuert die Lösung an, so wird der Ausgangsäther vom Smp. 195° ausgefällt.

Der beschriebene Pyridoncarbonsäureester verträgt, im Gegensatz zu dem unbeständigen Piperidonäther, gut das Kochen mit alkoholischem KOH und geht in Säuren mit demselben Kohlenstoffskelett über. — Bei andauerndem Kochen mit schwacher, alkoholischer Alkalilösung, Eindampfen der Lösung bis zur Trockne und Ansäuern des Rückstandes erhält man eine vorläufig noch nicht näher untersuchte, in Wasser schwer lösliche Säure. Nach der Krystallisation aus Alkohol schmilzt sie unter Zersetzung bei 225°—227°.

0,154 g gaben 5,8 ccm N bei 22° und 768 mm, was 4,3% entspricht.

Kocht man den Äther mit konzentrierter, alkoholischer KOH-Lösung und bearbeitet denselben weiter, wie angeführt, so erhält man Diphenylpyridondicarbonsäure, welche unter Zersetzung bei 258° schmilzt. Die Säure ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in heißem Alkohol schwer löslich. Es empfiehlt sich, dieselbe aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser zu krystallisieren. Man übergießt die Säure mit heißem Alkohol und fügt unter Erwärmen Wasser hinzu; die Säure löst sich und krystallisiert dann beim Erkalten schnell heraus; mit $FeCl_3$ gibt sie keine Färbung.

14 Petrenko-Kritschenko: Über die Kondensation etc.

0,157 g gaben 6,5 ccm N bei 23° und 758 mm.

Ber. für $C_{19}H_{15}O_5N$:

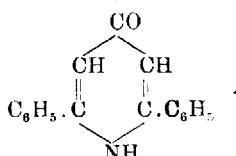
N 4,2

Gef.:

4,6 %.

Zur Titrierung von 0,1004 g der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Säure wurden 6,2 ccm $\frac{1}{10}$ -n-KOH verbraucht; der Berechnung nach wären für die zweibasische Säure $C_{19}H_{15}O_5N$ 6 ccm erforderlich.

$\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -pyridon,



Diphenylpyridondicarbonsäure gibt beim Schmelzen unter Ausscheidung von CO_2 $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -pyridon. Die Substanz ist in Wasser unlöslich; sie löst sich sehr leicht in heißem Alkohol, schwerer in Benzol, aus welchem letzterem sie bequem krystallisiert werden kann. — Das Diphenylpyridon ist eine farblose krystallinische Substanz mit dem Smp. 178°—176°.

0,2069 g gaben 10 ccm N bei 15° und 758 mm.

Ber. für $C_{17}H_{13}NO$:

N 5,7

Gef.:

5,7 %.

Eine Verbindung von derselben Struktur ist von Feist¹⁾ beschrieben worden, welcher seinem Produkte den Smp. 267° gibt. Die Feistsche Arbeit wird in unserem Laboratorium von Th. Sabanejew wiederholt; allem Anschein nach hat Feist sich in der Analyse geirrt, und die Verbindung hat eine andere Zusammensetzung.²⁾

Diphenylpyridon löst sich leicht in schwacher wäßriger KOH-Lösung. Gießt man zu einer solchen Lösung konzentriertes wäßriges KOH, so erhält man einen Niederschlag des Kaliumsalzes; die Ausbeute dieses Salzes ist eine geringere als wie bei Darstellung des Kaliumsalzes des Diphenylpyridondicarbonsäurenesters. Das Kaliumsalz des Diphenylpyridons löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin; dasselbe umzukrystallisieren gelang nicht. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist sehr unbestimmt: bei 60° fällt das Salz zusammen und schmilzt endgültig bei 140°.

¹⁾ Ber. 23, 3736.

²⁾ Ber. 44, 2826.

Analyse des rohen Salzes:

0,1241 g gaben 0,0407 g K_2SO_4 .

Ber. für $C_{17}H_{12}NOK$:

K 13,7

Gef.:

14,7 %.

Leitet man in eine Lösung von Diphenylpyridon in Benzol Chlorwasserstoff, so erhält man einen weißen krystallinischen Niederschlag des salzsauren Salzes mit dem Smp. 249° — 253° . Das Salz ist in Alkohol leicht löslich, unlöslich jedoch in Chloroform, Benzol und Ligroin. In reinem Wasser ist das chlorwasserstoffsäure Diphenylpyridon nicht löslich; es löst sich jedoch leicht in angesäuertem Wasser. Aus einer solchen Lösung kann durch Zusatz von $PtCl_4$ leicht das schwer lösliche gelbe Chlorplatinat ausgeschieden werden, das unter Zersetzung bei 218° — 221° schmilzt.

0,1238 g gaben 0,0258 g Pt.

Ber. für $(C_{17}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$:

Pt 21,5

Gef.:

20,8 %.

Darstellung des $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridins.

Diphenylpyridondicarbonsäure wurde mit Zinkstaub gemischt (letzterer in 12 mal größerer Gewichtsmenge wie die Säure genommen) und in einem Rohr der Destillation unterworfen; unter CO_2 -Ausscheidung erhält man hierbei ein Sublimat, welches nach der Krystallisation aus Alkohol bei 81° — 82° schmilzt.

0,1376 g gaben 7,2 ccm N bei 18° und 762 mm.

Ber. für $C_{17}H_{13}N$:

N 6,1

Gef.:

6,1 %.

Durch Einwirkung von $PtCl_4$ auf die salzsaure Lösung des Diphenylpyridins fällt das schwer lösliche Chlorplatinat mit dem Smp. 205° . Läßt man dasselbe einige Tage unter Wasser stehen, so wird es krystallinisch (lange dünne Nadeln) und schmilzt bei 195° . — Diese Daten — Unlöslichkeit des Chlorplatinates, dessen Schmelzpunkt, desgleichen auch der Schmelzpunkt des Diphenylpyridins — fallen mit den Angaben von Scholtz über das $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin¹⁾ zusammen.

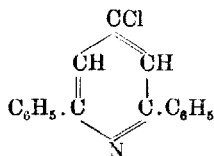
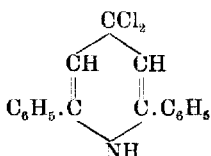
Die Darstellung des $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridins aus der von uns entdeckten Reihe von Verbindungen — Acetondicarbonsäure-

¹⁾ Ber. 28, 1731.

ester + Benzaldehyd + $\text{NH}_3 \rightarrow$ Diphenylpiperidondicarbonsäure-
 ester \rightarrow Diphenylpyridondicarbonsäureester \rightarrow Diphenylpyridon-
 dicarbonsäure \rightarrow Diphenylpyridin — ist eine vorzügliche Be-
 stätigung der von uns angenommenen Strukturformeln.

$\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -chlorpyridin.

Bei Einwirkung von PCl_5 auf $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -pyridon kann die Bildung folgender Verbindungen erwartet werden:



Es gelang uns, diese Substanzen unter folgenden Beding-
 ungen zu erhalten. Ein Gemisch, bestehend aus Diphenyl-
 pyridon und der dreifachen Gewichtsmenge PCl_5 , wurde mit
 POCl_3 durchfeuchtet und im Laufe von 2 Stunden auf 140°
 bis 150° erwärmt. Nachdem ein Teil des POCl_3 abdestilliert
 war, wurde die nun erhaltene Masse in Wasser gegossen, wo-
 bei sich gelbe Stücke bildeten, die bei langsamer Krystallisation
 aus Alkohol schöne Nadeln vom Smp. 72° ergaben. Die Sub-
 stanz ist in Wasser unlöslich und ändert ihren Schmelzpunkt
 nicht nach Einwirkung von kalter wäßriger NH_3 -Lösung.

01354 g gaben 0,0736 g AgCl .

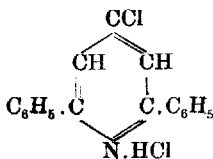
Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NCl}$:

Cl 13,3

Gef.:

13,4 %.

Bei Wiederholung des Versuches unter allem Anschein
 nach vollständig analogen Bedingungen erhielten wir nicht das
 Mono-, sondern das Dichlorid. Bei Krystallisation des rohen
 Reaktionsproduktes aus Alkohol erhält man Krystalle mit dem
 Smp. 120° . Die Krystalle sind in Wasser unlöslich und ändern
 ihren Schmelzpunkt nicht nach Einwirkung von kalter wäßriger
 Ammoniaklösung. Letztere Tatsache schließt die Möglichkeit der
 Formel



aus.

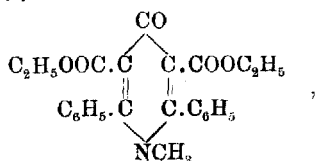
0,1038 g gaben 0,0974 g AgCl.

Ber. für $C_{17}H_{13}NCl_2$:
Cl 23,4

Gef.:
23,2 $\frac{2}{10}$.

Über Tautomerie des $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -pyridon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureesters.

Der tautomere Charakter des Diphenylpyridondicarbonsäureesters tritt deutlich bei der Methylierungsreaktion hervor. Die Methylgruppe kann in das Molekül des Esters unter folgenden Bedingungen eingeführt werden. Man erwärmt den Ester ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit schwacher (5prozent.) alkoholischer Alkalilösung, dampft darauf den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und läßt, nach vorherigem Zusatz von CH_3J , einige Tage¹⁾ bei öfterem Schütteln stehen. Die Flüssigkeit wird darauf mit Äther extrahiert, welcher den Überschuß von CH_3J und die in letzterem eingeschlossenen Substanzen aufnimmt. Nachdem man den Äther und CH_3J abdestilliert hat, resultiert eine Substanz, welche nach der Krystallisation aus Alkohol bei 244° schmilzt. Es ist das der N-Methyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -pyridon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureester,



wie aus der weiter unten beschriebenen Synthese desselben aus Acetondicarbonsäureester, Benzaldehyd und CH_3NH_2 ersichtlich sein wird. Zur Kontrolle wurde der durch Einwirkung von CH_3J erhaltene Ester mit alkoholischem KOH verseift; man erhielt hierbei dieselbe, unter Zersetzung bei 270° schmelzende N-Methyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -pyridon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure, welche jenem Ester entspricht, der synthetisch vermittels Methylamin erhalten worden war.

Die Reaktion des CH_3J mit Diphenylpyridondicarbonsäureester geht auch in anderer Richtung vor sich. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit, welche nach dem Ausziehen mit

¹⁾ Will man das erste Reaktionsprodukt erhalten, so muß man das Schütteln mit CH_3J und Alkali kürzere Zeit ausführen, zur Erlangung des zweiten Reaktionsproduktes jedoch längere Zeit.

Äther zurückbleibt, fällt ein Produkt aus, das etwas verunreinigt ist durch unveränderten Diphenylpyridondicarbonsäureester, den man aber leicht ausschalten kann durch vorheriges Ausfällen, d. h. Behandeln der alkalischen Flüssigkeit mit CO_2 . Die auf diese Weise erhaltene rohe Säure schmilzt bei ungefähr 125° — 130° . Um die Frage über den Charakter der Säure zu klären, wurde das Silbersalz derselben bereitet, und zwar durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit AgNO_3 .

0,151 g des Salzes gaben 0,0462 g Ag.

	Ber. für	Ber. für	Gef.:
	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NAg}_2$:	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NO}_5\text{Ag}$:	
Ag	38,3	22,3	30,6 %.

Die Analyse zeigt somit, daß wir es mit einem Gemisch von ein- und zweibasischer Säure zu tun haben.

Um unsere Säure in ein einheitliches Produkt überzuführen, griffen wir zur Verseifungsreaktion. Wir führten dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur aus, indem wir unser Gemisch im Laufe einiger Tage mit 7prozent. wäßriger Ätzalkalilösung stehen ließen. Beim Ansäuern fällt eine in Wasser unlösliche Säure, welche nach der Krystallisation aus wasserhaltiger Essigsäure unter Zersetzung bei 240° schmilzt und bei erneuter Krystallisation ihren Schmelzpunkt nicht verändert. Die Säure krystallisiert in glänzenden, weißen, asbestähnlichen Blättchen, die $1\frac{1}{2}$ Mol. Essigsäure enthalten.

0,0814 g verloren bei 100° 0,0163 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N} + 1\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$:	Gef.:
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	20,5	20 %.

Die Analyse des bei 100° getrockneten, in Wasser schwer löslichen Silbersalzes zeigt uns, daß wir es mit einer zweibasischen Säure zu tun haben.

0,155 g des Salzes gaben 0,0597 g Ag.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NAg}_2$:	Gef.:
Ag	38,3	38,5 %.

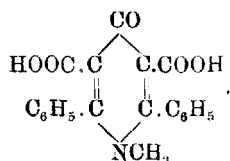
Dasselbe Resultat ergab auch die Titrierung der bei 100° getrockneten Säure. Zur Neutralisierung von 0,1262 g wurden 7,2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KOH verbraucht. Der Berechnung nach sind zur Neutralisierung einer zweibasischen Säure $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ 7,2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. KOH erforderlich. Diese Analyse ergibt, daß die Säure sich bei Trocknen nicht zerlegt. — Es wurde ferner noch eine vollständige Analyse der getrockneten Säure ausgeführt.

0,14 g Säure gaben 0,3525 g CO₂ und 0,0594 g H₂O.

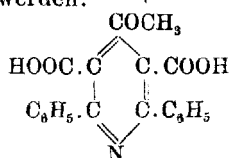
0,1406 g Säure gaben 5,2 cem N bei 19° und 758 mm.

Ber. für C ₂₀ H ₁₅ O ₅ N:			Gef.:
C	68,7		68,6 %
H	4,3		4,7 „
N	4,0		4,2 „

Somit ist die Säure vom Smp. 240° isomer der Säure mit dem Smp. 270°. Für letztere ist die Formel bewiesen:



Für erstere muß, als am meisten wahrscheinlich, folgende Formel angenommen werden:



Zwischen diesen Säuren existiert, außer des Unterschiedes zwischen den Schmelzpunkten, auch noch ein Unterschied in den anderen Eigenschaften. Die Säure vom Smp. 270° fällt, wie weiter beschrieben werden soll, aus der Lösung in wasserhaltiger Essigsäure in Gestalt von kleinen Körnchen, die 1 Mol. Essigsäure enthalten. Unter diesen Bedingungen krystallisiert die isomere Säure — Smp. 240° — wie schon erwähnt war, in Gestalt glänzender, asbestähnlicher Blättchen mit 1½ Mol. Essigsäuregehalt. Letztere Säure löst sich bedeutend leichter als die erstere in wasserhaltiger Essigsäure.

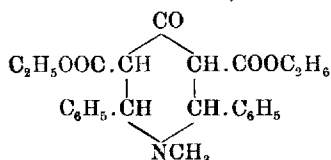
Den isomeren Säuren entsprechen isomere Ester. Der Säure vom Smp. 270° entspricht der Äthylester mit dem Smp. 244°. Die Esterifizierung der Säure mit dem Smp. 240° durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz ergibt einen Ester, welcher nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol bei 229°—230° schmilzt. Der Ester löst sich nicht in schwachen Alkalien, welcher Umstand die angenommene Struktur bestätigt und auf das Fehlen von OH und NH im Moleküle hinweist. Bei der Verseifung gibt der Ester wieder die Ausgangssäure vom Smp. 240°.

Somit ist durch diese Untersuchung der tautomere Charakter des $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -pyridondicarbonsäureesters bewiesen; der Ester ist fähig, bei der Methylierung gleichzeitig Derivate des Ketodihydropyridin-, wie auch des Oxypyridintypus zu geben.

Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd und Methylamin.

(Gemeinsam mit M. Lewin und A. Lilienblüm.)

N-Methyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -piperidon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureester,



Läßt man auf ein abgekühltes Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbonsäureester und 2 Mol. Benzaldehyd $1-1\frac{1}{2}$ Mol. trockenen Methylamins einwirken, so verdickt sich das Gemisch und erstarrt zu einer zähen Masse. Zur Isolierung der Kondensationsprodukte wurde die Masse nach einiger Zeit in Benzol gelöst; die Benzollösung wurde von der Wasserschicht abgegossen, durch ein trockenes Filter filtriert und unter Abkühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Es scheidet sich das chlorwasserstoffsäure Salz aus, welches mit Benzol ausgewaschen und dann abgepreßt wird. Das trockene Salz wurde zwecks Ausscheidung der Base mit einem Überschuß von kalter wäßriger NH_3 -Lösung übergossen. Am anderen Tage wurden die Krystalle der Base abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die auf diese Weise erhaltene Substanz wurde wiederholt aus Alkohol krystallisiert; der Schmelzpunkt hielt sich die ganze Zeit auf $85^\circ-86^\circ$. Bei langsamer Krystallisation erhält man gut geformte, große Krystalle des mono- oder triklinischen Systems. Diese sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Die alkoholische Lösung gibt mit FeCl_3 Rotfärbung.

0,269 g gaben 0,6994 g CO_2 und 0,1483 g H_2O .

0,3512 g gaben 11,8 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{27}O_5N$:	Gef.:
C	70,4	70,9 %
H	6,6	6,1 „
N	3,4	3,8 „

Das durch Einwirkung von HCl auf eine Lösung des rohen Kondensationsproduktes in Benzol erhaltene chlorwasserstoffsaurer Salz kann auf gleiche Weise auch aus der gereinigten Base dargestellt werden. Der Schmelzpunkt des krystallinischen Salzes liegt bei 195° — 200° . In Wasser und Benzol ist dasselbe unlöslich; schwer löst es sich in heißem Alkohol, leicht in heißem Chloroform. Aus einem Gemisch von Chloroform mit Ligroin kann es leicht krystallisiert werden.

Das Salz wurde mit $\frac{1}{10}$ -norm. KOH titriert:

Auf 0,2708 g wurden 5,8 ccm KOH verbraucht.

	Ber. für $C_{24}H_{27}O_5N.HCl$:	Gef.:
Cl	8,1	7,8 %.

Bei der Einwirkung von HNO_3 auf eine abgekühlte alkoholische Lösung der Base fallen in guter Ausbeute schöne farblose Krystalle des salpetrigen Salzes aus. Sie sind leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer dagegen in heißem Alkohol und Benzol. Smp. der Substanz 137° — 139° . Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. Die Liebermannsche Reaktion gibt ein positives Resultat.

0,2192 g des Salzes gaben 11,7 ccm N bei 17° und 766 mm.

	Ber. für $C_{24}H_{27}O_5N.HNO_3$:	Gef.:
N	6,1	6,4 %.

Wir können jetzt hinzufügen, daß die beschriebene Piperidonbase — zwar nicht so leicht wie das früher untersuchte niedere Homologon — außer den gewöhnlichen, in Wasser unlöslichen Salzen, noch anormale Salze gibt. Ein solches Salz war von L. Dementjew auf folgende Weise erhalten worden. Die Base wurde in heißem Alkohol gelöst und zu der Lösung nach dem Erkalten einige Tropfen HCl hinzugefügt. Die von dem entstandenen Niederschlage abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser bis zur Entstehung einer Trübung verdünnt und letztere abfiltriert. Mit Hilfe dieser Lösung des anormalen Salzes wurde das Chlorplatinat und das salpetersaure Salz erhalten; beide sind in Wasser schwer löslich. Zu einem Teile der Flüssigkeit wurde $PtCl_4$ hinzugefügt, zum

22 Petrenko-Kritschenko: Über die Kondensation etc.

anderen HNO_3 ; nach ungefähr 10 Minuten begann in beiden Portionen die Bildung von Niederschlägen. Das abfiltrierte Chlorplatinat wurde mit einer geringen Menge Alkohol, das Nitrat mit Wasser ausgewaschen.

0,1161 g gaben 0,018 g Pt.

	Ber. für $(\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}.\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$:	Gef.:
Pt	15,8	15,5 %.

Analyse des Nitrates:

0,1622 g gaben 9,3 ccm N bei 23° und 750 mm.

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}.\text{HNO}_3$:	Gef.:
N	5,9	6,3 %.

Der Schmelzpunkt des salpetersauren Salzes liegt bei 137° bis 139°; durch Einwirkung von NH_3 erhält man wieder die Ausgangsbasis mit dem Smp. 86°.

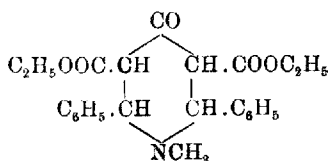
Wenden wir uns nun den ersten Produkten der Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd und CH_3NH_2 zu! Wenn man die mit HCl gesättigte Benzollösung von dem Niederschlage des oben beschriebenen Salzes — Smp. 195°—200° — abfiltriert, so scheidet sich nach einigen Tagen aus der Mutterlauge ein anderes salzsaures Salz aus. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Benzol, Alkohol und heißer Essigsäure; es schmilzt bei 153°. Läßt man auf dasselbe wäßrige NH_3 -Lösung einwirken, so erhält man eine neue Piperidonverbindung, welche nach der Krystallisation bei 138° schmilzt. Die Substanz löst sich in kaltem Benzol, ist mäßig in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol; in Wasser ist sie unlöslich. In alkoholischer Lösung gibt sie mit FeCl_3 intensive Rotfärbung.

0,1723 g gaben 0,4463 g CO_2 und 0,0967 g H_2O .

0,1447 g gaben 5,2 ccm N bei 24° und 759 mm.

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}$:	Gef.:
C	70,4	70,6 %
H	6,6	6,2 „
N	3,4	4,0 „

Somit erweisen sich beide Basen mit dem Smp. 86° bzw. 138° als Isomere, und zwar, wie weiter unten gezeigt werden soll, als Stereoisomere, dadurch bedingt, daß in ihrem Molekül 4 asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind:



Die Molekulargewichtsbestimmung der Base vom Smp. 138° ergab folgendes Resultat:

Gewicht der Substanz	0,3823 g
Gewicht des Benzols	13,18 g
Erniedrigung der Erstarrungstemperatur	0,39°.
Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}$:	Gef.:
M 409	365

Löst man die Piperidonbase vom Smp. 138° in Alkohol und säuert die Lösung mit einigen Tropfen HCl oder H_2SO_4 an, so fällt bei weiterer Verdünnung der Lösung mit Wasser nichts aus, und zwar infolge von Bildung des unnormalen Salzes. Aus einer solchen Lösung scheidet sich nach Einwirkung von N_2O_3 unter Abkühlung das schwer lösliche salpetrige Salz aus. Noch bequemer kann dieses Salz auf analoge Weise aus einer essigsäuren Lösung der Base dargestellt werden. Das aus Alkohol umkrystallisierte Salz schmilzt unter Zersetzung bei 108° und gibt die Liebermannsche Reaktion. Durch Einwirkung von wäßrigem NH_3 geht das Salz in die unveränderte Base vom Smp. 138° über. Offenbar haben wir keine Nitroverbindung, sondern ein Salz der salpetrigen Säure vor uns.

0,151 g gaben 7,9 cem N bei 19° und 763 mm.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_2$:	Gef.:
N 6,1	6,1 %.

N-Methyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -pyridon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure-ester.

Als salzsaure Salze lassen sich beide Basen vom Smp. 86° bzw. 138° durch CrO_3 leicht zu ein und demselben Produkt oxydieren. Zur Oxydation übergießt man das Salz mit einer geringen Menge von Eisessigsäure, erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade und gießt zu demselben in kleinen Mengen eine heiße Lösung von CrO_3 in Eisessigsäure hinzu. Das Salz und CrO_3 nimmt man in gleichen Gewichtsmengen. Die Oxydation dauert beim Erwärmen auf dem Dampfbade ungefähr

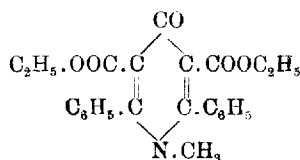
eine halbe Stunde lang. Nach Beendigung der Reaktion wird die abgekühlte Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich Kristalle des Oxydationsproduktes ausscheiden. Die aus Alkohol umkristallisierte Substanz schmilzt bei 244° , gibt mit FeCl_3 keine Färbung, ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem und leicht in heißem Alkohol löslich. Bei der Oxydation von Salzen beider Basen erreicht die Ausbeute des Oxydationsproduktes 70—80% der theoretisch zu erwartenden Menge; die Oxydation der Basen selbst gab eine schlechte Ausbeute.

0,1663 g gaben 0,4307 g CO_2 und 0,0916 g H_2O .

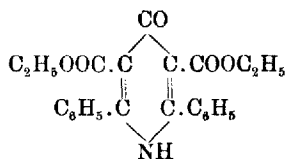
0,1553 g gaben 5,6 ccm N bei 22° und 768 mm.

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}$:	Gef.:
C	71,1	70,7 %
H	5,7	6,0 „
N	3,5	4,2 „

Somit äußerte sich die Oxydation in Abspaltung von 4H vom Piperidonmolekül; dem Oxydationsprodukte läßt sich die Formel des N-Methyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -pyridon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureesters geben:



Die Wahrscheinlichkeit der angenommenen Struktur ergibt sich unter anderem auch aus den Versuchen, welche die Tautomerie der Pyridonverbindung zum Gegenstand hatten:



Läßt man auf eine alkalische Lösung dieser Substanz CH_3J einwirken, so erhält man unter anderen Produkten auch den beschriebenen Ester vom Smp. 244° .

Der Umstand, daß bei der Oxydation der Salze beider isomeren Piperidonäther vom Smp. 85° bzw. 138° ein und derselbe Pyridonäther erhalten wird, weist auf den stereochemischen Charakter der Isomerie hin: durch Abspaltung infolge der

Oxydation von 4 H verschwinden die asymmetrischen Kohlenstoffatome und zugleich auch die Ursache der Isomerie.

Die Verseifung des Pyridonäthers geschieht auf folgende Weise: auf 1 Teil des Äthers nimmt man 2 Teile KOH und 6 Teile Alkohol und kocht das Gemisch ungefähr 2—3 Stunden lang. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst und die Flüssigkeit angesäuert; es fällt eine in Wasser unlösliche Säure. Diese schmilzt — nach mehrfacher Krystallisation aus wasserhaltiger Essigsäure — unter Zersetzung bei 270°. Die Säure ist wenig löslich in kaltem und heißem wasserfreien Alkohol, sowie kalter und heißer wasserfreier Essigsäure; verhältnismäßig leicht löst sie sich in denselben heißen wasserhaltigen Lösungsmitteln. Sie krystallisiert in Gestalt kleiner Körnchen, welche 1 Mol. Essigsäure enthalten.

0,2244 g verloren bei 100° 0,0346 g $C_2H_4O_2$.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_5N + C_2H_4O_2$:	Gef.:
$C_2H_4O_2$	14,7	15,4 %.

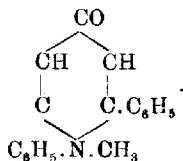
0,1491 g der getrockneten Säure gaben 5,9 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_5N$:	Gef.:
N	4,0	4,6 %.

Die getrocknete Säure wurde mit $\frac{1}{10}$ -norm. KOH titriert. Zur Neutralisation von 0,1515 g Substanz wurden 8,7 ccm verbraucht; der Berechnung nach erfordert eine zweibasische Säure $C_{20}H_{15}O_5N$ 8,7 ccm.

Beim Kochen des trockenen Silbersalzes der Säure (erhalten durch Doppelzersetzung des Ammonsalzes mit $AgNO_3$) mit C_2H_5J erhält man den früheren Äther vom Smp. 244°.

N-Methyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -pyridon,



Die beschriebene N-Methyldiphenylpyridondicarbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen bis zur Schmelzpunkttemperatur unter Austritt von CO_2 . Nach Beendigung der Gasentwicklung resultiert eine schwarze, beim Erkalten erstarrende Masse, die mit kochendem Benzol behandelt wurde, um das gebildete Py-

ridon zu entziehen. Beim Erkalten scheiden sich aus der Benzollösung Krystalle aus, die nach erneuter Krystallisation aus Benzol bei 176° schmelzen. — Die Substanz besitzt keine sauren Eigenschaften, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol und Benzol. Versuche, das Oxim und Hydrazon zu erhalten, blieben erfolglos.

0,1579 g gaben 8,1 ccm N bei 22° und 762 mm.

Ber. $C_{18}H_{15}ON$:		Gef.:
N	5,4	5,8 %.

Leitet man durch eine Lösung der Pyridonverbindung in Benzol HCl, so fällt ein Salz aus, das unter Zersetzung bei 245° schmilzt.

Das Salz wurde in heißer wäßriger Lösung mit $\frac{1}{10}$ -norm. KOH titriert. Auf 0,1653 g des Salzes wurden 4,5 ccm KOH verbraucht.

Zur Titrierung dieser Menge $C_{18}H_{15}ON.HCl$ sind 5,5 ccm KOH erforderlich.

Ein derartiger Unterschied zwischen der theoretischen Berechnung und den Versuchswerten läßt sich durch die Unbeständigkeit des Salzes erklären, oder aber — was noch wahrscheinlicher ist — durch die schon in unserem Laboratorium konstatierte Tendenz der Pyridone, anormale basische Salze¹⁾ zu geben.

Fügt man zu der wäßrigen Lösung des Salzes $PtCl_4$ hinzu, so erhält man einen Niederschlag des Chlorplatinales, welches unter Zersetzung bei 242° — 244° schmilzt.

0,1602 g gaben 0,0336 g Pt.

Ber. für $(C_{18}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$:		Gef.:
Pt	20,9	20,9 %.

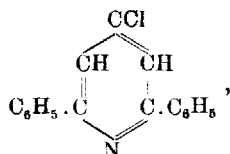
Zwecks Erforschung der Ketonfunktion der Pyridonverbindung wurde diese mit PCl_5 bei Gegenwart von $POCl_3$ auf 160° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser bearbeitet und darauf aus Alkohol auskrystallisiert. Man erhält glänzende Kryställchen mit dem Smp. 67° . Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer in Benzol, Ligroin und leicht löslich in Alkohol.

0,1328 g gaben 0,0697 g AgCl.

Ber. für $C_{17}H_{13}NCl$:		Gef.:
Cl	13,3	13 %.

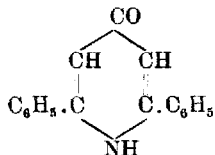
¹⁾ Dies. Journ. [2] 67, 45.

Offenbar haben wir hier das $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -chlorpyridin,

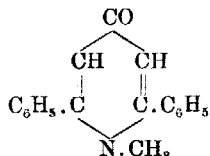


welches sich aus dem anfänglichen Reaktionsprodukte, dem Dichlorid, durch Abspaltung von CH_3Cl gebildet hatte. Eine Verbindung von ebenderselben Struktur war von uns schon, wie oben beschrieben ist, aus $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -pyridon erhalten worden.

Der Versuch zeigt nun, daß diese auf verschiedene Weise dargestellten Monochloride, statt identisch zu sein, sich in ihren Eigenschaften voneinander unterscheiden. Das $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- γ -chlorpyridin, welches aus



erhalten war, schmilzt bei 72° ; der aus



erhaltene aber bei 67° . — Diese schwer zu erklärende Isomerie wird Gegenstand besonderer Untersuchungen sein.

Über die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Benzaldehyd und Äthylamin.

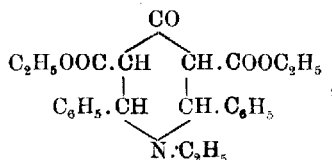
(Gemeinsam mit S. Hirschberg und B. Malachow.)

N-Äthyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -piperidon- $\beta\beta'$ -dicarbon-
säureester.

Die Kondensation führt zu schwer isolierbaren Isomeren, zuweilen unter Beimengung von stickstoffreicherer Substanz. Die Kondensation wurde mit Hilfe von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ -Dämpfen

ausgeführt, dann vermittels der entsprechenden Menge von flüssigem $C_2H_5NH_2$ und schließlich auch durch Zusatz von Benzylidenäthylamin in entsprechender Proportion.

Unter ersteren Bedingungen wurde eine niedrig schmelzende Fraktion erhalten. Der Versuch wurde auf dieselbe Weise ausgeführt, wie sie bei der Kondensation mit Methylamin beschrieben ist. Nach Sättigung einer Lösung des Kondensationsproduktes in Benzol mit HCl schied sich nach Verlauf von 24 Stunden ein krystallinisches Salz aus; zuweilen schied sich eine öltartige Masse ab, die nach einiger Zeit krystallinisch wurde. Das erhaltene Salz war in Wasser, Äther und Ligroin unlöslich, schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Es krystallisierte gut aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin. Das Salz schmilzt bei ungefähr 171° . Durch Einwirkung von wäßriger NH_3 -Lösung erhält man die in Wasser unlösliche Base N-Äthyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -piperidon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureester,



welcher nach der Krystallisation aus Alkohol bei ungefähr 83° — 87° schmilzt.

0,2094 g gaben 7,6 ccm N bei 26° und 756 mm.

Ber. für $C_{25}H_{29}O_5N$:	Gef.:
N 3,3	4 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

Gewicht der Substanz	0,165 g.
Gewicht des Benzols	25 g.

Erniedrigung der Erstarrungstemperatur $0,085^\circ$.

Ber. für $C_{25}H_{29}O_5N$:	Gef.:
M 423	388.

Allem Anschein nach erhält man diese Substanz aber in reinerer Form als Nebenprodukt bei der Kondensation vermittels Benzylidenäthylamin in alkoholischer Lösung. Zum Alkohol waren zu je $\frac{1}{10}$ der Gewichtsmenge Acetondicarbonsäureester und Benzylidenäthylamin hinzugefügt worden; nach Verlauf eines Tages verdickte sich das Gemisch durch Aus-

scheidung asbestähnlicher Krystalle vom Smp. 121° — 123° (über diese siehe weiter unten); aus dem Filtrate schieden sich nach zwei Wochen große rhomboedrische Krystalle vom Smp. 92° aus.

0,225 g gaben 7,1 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{19}O_5N$:	Gef.:
N	3,3	3,6 %.

Das durch Sättigung einer Lösung der Base in Benzol mit HCl erhaltene Salz schmilzt nach der Krystallisation aus einem Gemisch von Chloroform mit Ligroin bei 179° — 181° .

Die bei höherer Temperatur schmelzende Form des N-Äthyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -piperidon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureesters kann dargestellt werden, indem man zu einem abgekühlten Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbonsäureester und 2 Mol. Benzaldehyd tropfenweise flüssiges Äthylamin in der Menge von 1 Mol. hinzufügt; das Produkt erstarrte bald zu einer krystallinischen Masse, welche durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Noch besser ist es, wenn man zu dem Benzol je $\frac{1}{6}$ der Gewichtsmenge Acetondicarbonsäureester und Benzylidenamin hinzufügt. Nach zwei Tagen scheiden sich Krystalle aus, die zwecks Reinigung in Benzol gelöst und durch Einwirkung von gasförmigem HCl in das in Wasser und Benzol unlösliche Salz mit dem Smp. 152° bis 153° übergeführt wurden. Durch Zersetzung mit wässrigem NH_3 wurde aus dem Salze die in Wasser unlösliche Base ausgeschieden, die nach mehrfacher Krystallisation aus Alkohol bei 137° — 140° schmolz.

0,2317 g gaben 0,6035 g CO_2 und 0,1456 g H_2O .

0,1116 g gaben 3,7 ccm N bei 19° und 754 mm.

	Ber. für $C_{25}H_{29}O_5N$:	Gef.:
C	70,9	70,8 %
H	6,8	6,9 „
N	3,3	3,8 „

Die Molekulargewichtsbestimmung führte zu folgendem Resultate:

Gewicht der Substanz: 0,1032 g.

Gewicht des Benzols: 17,6 g.

Erniedrigung der Erstarrungstemperatur: $0,07^{\circ}$.

	Ber. für $C_{25}H_{29}O_5N$:	Gef.:
M	423	423.

Zur Charakteristik der Substanz wurden das salpetrigsaure Salz und das Chlorplatinat bereitet. Ersteres wurde erhalten

durch Sättigung der Base in alkoholischer Lösung mit N_2O_3 . Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen, aus Alkohol krystallisiert, bei 118° – 120° und gaben die Liebermannsche Reaktion.

0,1426 g gaben 7,5 ccm N bei 18° und 768 mm.

Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_2$:		Gef.:
N	5,9	6,2 %.

Das Chlorplatinat wurde vermittle des in Wasser löslichen anormalen Salzes dargestellt. Die Base wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit PtCl_4 angesäuert, mit Wasser verdünnt und darauf mit HCl_4 gefällt.

0,1512 g gaben 0,0224 g Pt.

Ber. für $(\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$:		Gef.:
Pt	15,4	14,8 %.

Das Resultat einer anderen Analyse des Chlorplatinates mit zu hohem Platingehalt ist am Anfange dieser Abhandlung wiedergegeben.

Wir wollen hier noch den charakteristischen Einfluß anführen, den das Medium auf den Gang der Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden hat. Wie schon früher erwähnt war, erhält man bei der Reaktion mit Benzylidenäthylamin in alkoholischer Lösung als Nebenprodukt ein Isomeres vom Smp. 92° , die Hauptmasse aber besteht aus asbestähnlichen Krystallen vom Smp. 121° – 123° . Diese Substanz enthält keinen Stickstoff und erwies sich nach der Analyse als Knoevenagels¹⁾ Benzylidenbisacetondicarbonsäureester.

0,1722 g gaben 0,3884 g CO_2 und 0,101 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$:		Gef.:
C	60,9	60,7 %
H	6,5	6,5 „ .

Dieselbe Kondensation — Acetondicarbonsäureester + Benzylidenäthylamin —, aber in Benzol vor sich gehend, gibt, wie schon bei der Beschreibung des hoch schmelzenden Isomeren erwähnt war, keine stickstofffreien Substanzen, sondern ausschließlich die Piperidonverbindung vom Smp. 137° – 140° .

Daß unsere Isomeren von den Smp. 92° und 137° – 140° keine Struktur-, sondern stereochemische Isomere sind, ergibt

¹⁾ Ann. Chem. 288, 348.

sich als wahrscheinlich durch das Studium der Oxydationsreaktion. Nach Abspaltung von 4 H verschwinden die asymmetrischen Kohlenstoffatome des Piperidonmoleküls und beide Verbindungen gehen in ein und dasselbe Oxydationsprodukt über, dessen Beschreibung wir in folgendem geben.

N-Äthyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -pyridon- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure-
ester.

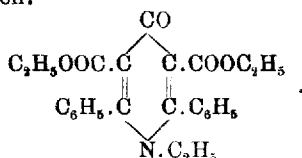
Die Oxydation der freien Basen geht schlechter vor sich, als die Oxydation der entsprechenden Salze. Zur Oxydation wurde das salzsaure Salz dieser oder jener, in einer minimalen Menge Eisessigsäure gelöster Piperidonbase genommen und die gleiche, ebenfalls in Essigsäure gelöste Gewichtsmenge CrO_3 . Die Oxydation ging auf siedendem Wasserbade vor sich und die CrO_3 -Lösung wurde in kleinen Mengen hinzugefügt. Nachdem die ganze Menge des Oxydationsmittels hinzugetan war, wurde das Gemisch 15—20 Minuten lang auf dem Dampfbade und darauf vorsichtig im Laufe von 2—3 Minuten auf kleiner Flamme erwärmt. Nach Verdünnung mit der 4—5fachen Menge Wassers wurde das Gemisch fast bis zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten schieden sich Krystalle mit Beimengung einer öartigen Substanz aus. Zur Reinigung wurde das Produkt in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt; es resultierten weiße Krystalle mit dem Smp. 189° — 190° , die in Wasser unlöslich sind, sich aber ziemlich leicht in Alkohol lösen. Die Ausbeute des Oxydationsproduktes beträgt ungefähr 70% der theoretisch zu erwartenden Menge.

0,2388 g gaben 0,6255 g CO_2 und 0,1349 g H_2O .

0,1523 g gaben 4,5 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$:	Gef.:
C	71,6	71,4 %
H	5,9	6,2 „
N	3,3	3,4 „

Auf Grund von Analogie kann man dem Äther folgende Pyridonformel geben:



Zwecks Verseifung wurde der Äther in alkoholischer Lösung über eine Stunde lang mit der doppelten Gewichtsmenge KOH erwärmt, die erhaltene Lösung bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Flüssigkeit angesäuert. Man erhält Krystalle der Säure, die in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leicht löslich aber in einem heißen Gemisch von Alkohol und Wasser sind. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 248° — 250° .

0,0902 g gaben 3,3 ccm N bei 21° und 752 mm.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_5N$:	Gef.:
N	3,8	4,1 %.

Zur Titrierung von 0,1147 g Säure wurden 12,8 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. KOH verbraucht; der Berechnung nach sind für eine solche Menge einer zweibasischen Säure $C_{21}H_{17}O_5N$ 12,6 ccm erforderlich.

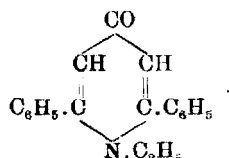
Durch Doppelzersetzung des Ammonsalzes mit $AgNO_3$ wurde das in Wasser unlösliche Silbersalz erhalten.

0,1102 g des Salzes gaben 0,0409 g Ag.

	Ber. für $C_{21}H_{25}O_5NAg_2$:	Gef.:
Ag	37,4	37,1 %.

Bei einstündigem Erwärmen des trockenen Silbersalzes mit C_2H_5J wurde der Ausgangsäther mit dem Smp. 189° — 190° erhalten. Dieser Versuch zeigt, daß bei Verseifung des Äthers keine Veränderung in der Struktur vor sich geht.

N-Äthyl- $\alpha\alpha'$ -diphenyl- γ -pyridon,



Diese Substanz wurde erhalten durch Erwärmen der Säure vom Smp. 248° — 250° bis zur Beendigung der CO_2 -Entwicklung. — Der braune Rückstand wurde zunächst zwecks Entfernung der unveränderten Säure mit wäßrigem NH_3 bearbeitet und darauf in Benzol gelöst. Nach der Krystallisation aus einem Gemisch von 4 Teilen Benzol und 1 Teil Ligroin wurden weiße Krystalle vom Smp. 105° — 110° erhalten. Die Pyridonverbindung ist in Wasser unlöslich, schwer in Ligroin und leicht löslich in Alkohol und Benzol.

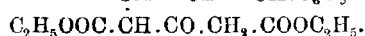
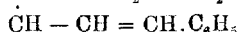
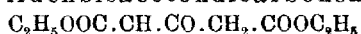
0,1265 g gaben 5,7 ccm N bei 20° und 766 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{17}ON$:	Gef.:
N	5,1	5,2 %.

Über die Kondensation des Acetondicarbonsäure-
esters mit Zimtaldehyd und Furfurol vermittelt
Ammoniak.

Diese Kondensation führt zur Gewinnung von 1,5-Diketon-
verbindungen; der stickstoffhaltige Teil der Verdichtungspro-
dukte stellt ein dickes Öl vor und wurde nicht untersucht.

Cinnamylidenbisacetondicarbonsäureester,



(Gemeinsam mit M. Lewin.)

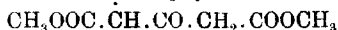
In ein stark abgekühltes Gemisch von 2 Mol. Zimtaldehyd und 1 Mol. Acetondicarbonsäureester leitet man einen lang-
samen und andauernden Strom von trockenem NH_3 . Unter diesen Bedingungen erstarrt das Kondensationsprodukt zu einer dicken gelben Masse. Die Reaktion geht glatt vor sich, wenn man das Gemisch von Ester und Aldehyden vorher in Benzol löst und die abgekühlte Benzollösung mit Ammoniak sättigt. Die erhaltene dicke Masse wird unter Erwärmen in einer geringen Menge Alkohol gelöst. Am anderen Tage schieden sich aus der Lösung farblose Krystalle aus, welche nach wiederholter Krystallisation bei 132°–133° schmelzen. Ändert man die molekularen Verhältnisse des Gemisches, d. h. mischt man 2 Mol. Acetondicarbonsäureester mit 1 Mol. Zimtaldehyd, so erhält man das gleiche Resultat. Ersetzt man den Kondensationsfaktor NH_3 durch Diäthylamin, so erhält man das gleiche Produkt in größerer Ausbeute.

Die auf die eine oder die andere Art erhaltenen Krystalle sind leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform. Die Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat.

0,138 g gaben 0,3177 g CO_2 und 0,0875 g H_2O .

	Ber. für $C_{27}H_{34}O_{10}$:	Gef.:
C	62,6	62,8 %
N	6,6	7,0 „

Furfurylidenbisacetondicarbonsäuremethylester.



(Gemeinsam mit F. Mentschikowsky.)

Auf 1 Mol. Acetondicarbonsäuremethylester wurden 2 Mol. Furfurol genommen und das Gemisch unter starker Abkühlung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Nach 24stündigem Stehen wurde aus Alkohol krystallisiert. Die Ausbeute an krystallinischer Verbindung war eine schlechte. Die Krystalle lösten sich schwer, wie in kaltem, so auch in heißem Alkohol; am besten krystallisiert man die Substanz aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 162° — 175° .

0,1738 g gaben 0,3394 g CO_2 und 0,0848 g H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$:	Gef.:
C	53,5	53,3 %
H	5,2	5,4 „

Aus der Mutterlauge kann man ein stickstoffhaltiges, von uns nicht näher untersuchtes ölarartiges Produkt ausscheiden, welches in Benzol gelöst mit HCl einen harzartigen Niederschlag eines Salzes gibt.

Bei der Kondensation des Acetondicarbonsäuremethylesters mit Furfurol mittels Diäthylamin unter den von Knoevenagel angegebenen Bedingungen erhält man ein krystallinisches Produkt, das schwer in Alkohol, leicht löslich in Chloroform ist und bei 139° — 143° schmilzt. Die Analyse ergab Werte, die zwar der Zusammensetzung des Furfurylidenbisacetondicarbonsäureesters nahekommen, in bezug auf Kohlenstoff jedoch ein wenig höhere sind.

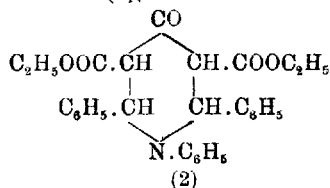
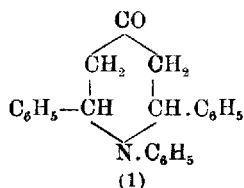
0,1734 g gaben 0,3434 g CO_2 und 0,082 g H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$:	Gef.:
C	53,5	53,8 %
N	5,2	5,2 „

Möglicherweise stellt die Verbindung vom Smp. 139° bis 143° ein schwer zu trennendes Gemisch der ursprünglichen Substanz mit dem Smp. 162° — 175° und dem Abspaltungs-

produkt von Wasser dieser Verbindung vor, ein Fall, der wiederholt von Knoevenagel¹⁾ beobachtet worden ist.

Über Triphenylpiperidon (1) und Triphenylpiperidon-dicarbonsäureester (2),



(Gemeinsam mit B. Malachow.)

Diese Substanzen waren von Ch. Mayer erhalten worden bei der Kondensation von Aceton und Acetondicarbonsäureester mit Benzaldehyd und Anilin.²⁾ Ch. Mayer hat keine Beweise für die Richtigkeit der aufgestellten Strukturformeln gegeben; doch kann man in Analogie mit der von uns aufgestellten Struktur der Kondensationsprodukte mit Hilfe von Fettaminen diese cyclischen Formeln für sehr wahrscheinlich halten.

Uns interessierte die Frage über die Beständigkeit dieser verschieden substituierten Verbindungen. Die Ähnlichkeit in der Struktur mit den in unserem Laboratorium studierten Hydropyronen ließ erwarten, daß die weniger substituierte Verbindung sich durch Säuren leicht spalten werde, während die mehr substituierte beständiger sein mußte. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Der Triphenylpiperidonsäureester vom Smp. 124° spaltet sich nicht beim Behandeln in Benzollösung mit HCl, sondern gibt in reicher Ausbeute ein Salz, welches unter Zersetzung bei 145° schmilzt. Das Salz ist unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Alkohol.

0,2975 g des Salzes gaben 0,0797 g AgCl.

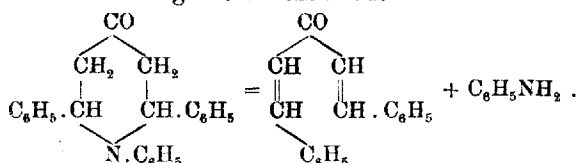
Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$:
Cl 6,9

Gef.:
6,6 %.

¹⁾ Ann. Chem. 288, 348.

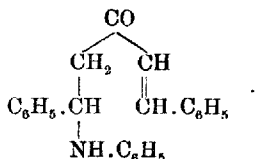
²⁾ Bull. [3] 31, 985; 33, 498.

Triphenylpyridon spaltet sich unter diesen Bedingungen in Anilin und Dibenzalaceton; in vereinfachter Form läßt sich die Reaktion wie folgt veranschaulichen:



Eine Lösung der Substanz in Benzol wurde mit trockenem HCl gesättigt; sehr bald begann die Ausscheidung von Krystallen des salzsauren Anilins vom Smp. 190°. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und geben in wäßriger Lösung mit Chlorkalk Violettfärbung. Aus der Benzollösung schieden sich nach einigen Stunden gelbe Krystalle vom Smp. 110°, fast reines Dibenzalaceton, aus. Das Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und mit einem Überschuß von in Chloroform gelöstem Brom gemischt; es wurde ein Bromid erhalten, welches nach wiederholter Krystallisation die Eigenschaften von Dibenzalacetontetrabromid besaß.

Nach der Methode von Ch. Mayer bedeutende Mengen von Triphenylpiperidon darstellend, hatten wir die Möglichkeit, aus der Mutterlauge durch Krystallisation aus Alkohol ein Isomeres vom Smp. 132° auszuscheiden. Die Krystalle sind in Wasser nicht löslich, lösen sich aber in Alkohol und Benzol; mit FeCl₃ geben sie keine Färbung. Im Gegensatz zu dem farblosen Triphenylpiperidon ist dessen Isomer gelb gefärbt, was für die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins einer Doppelbindung nahe dem Carbonyl spricht. Wir halten folgende Strukturformel als für am wahrscheinlichsten:



0,1652 g gaben 0,5099 g CO₂ und 0,1062 g H₂O.

0,1149 g gaben 4,4 ccm N bei 21° und 766 mm.

	Ber. für C ₂₃ H ₂₁ NO:	Gef.:
C	84,4	84,2 %
H	6,4	7,1 „
N	4,3	4,4 „

Diese Substanz wird, in Benzol gelöst, noch leichter als das Triphenylpiperidon durch HCl in Anilin und Dibenzal-aceton zerlegt. Erstere Verbindung wurde konstatiert auf Grund des Schmelzpunktes, der Löslichkeit des Chlorhydrates und der Färbung durch Chlorkalk, letztere auf Grund des Schmelzpunktes und der Eigenschaften des Tetrabromides.

Odessa, Universität.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

113. Über die Reduktion der aromatischen Aldazine;

von

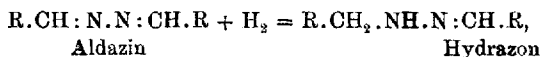
Theodor Curtius.

Die nachstehenden Untersuchungen bilden die Fortsetzung einer Reihe von Arbeiten, die ich im Verein mit meinen Schülern bereits vor längerer Zeit ausgeführt, und über die ich zuerst vor nunmehr 12 Jahren in diesem Journal berichtet habe.¹⁾

Die Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchungen sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

Die Reduktion der aromatischen Aldazine, $R.CH:N:N:CH.R$, verläuft verschieden in alkalischer Lösung (Natriumamalgam) und in saurer Lösung (Zinkstaub und Eisessig).

In alkalischer Lösung werden zunächst zwei Wasserstoffatome addiert unter Bildung von Hydrazonen,



die bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren in primäre Benzylhydrazine und Aldehyde zerfallen.

Durch weitere Reduktion gehen die Hydrazone unter erneuter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in symmetrische Dibenzylhydrazine über:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 62, 83 ff. (1900).