

auch durch den Versuch bestätigt worden. Die grössere Menge des Diäthylendiamins wird aber bei der Destillation zerstört.

Unter den Producten, welche in der Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Aethylenchlorid entstehen, treten neben Diaminen, Triaminen und Tetraminen auch complicirtere, noch nicht genauer untersuchte Basen auf, welche weit über 300° sieden. Es erschien von Interesse, zu ermitteln, ob sich beim Erwärmen der salzsauren Salze auch dieser Körper noch Diäthylendiamin erzeugen werde. Der Versuch wurde mit einer Base gemacht, welche bei 350° siedete. Auch aus dieser Verbindung wurde ohne Schwierigkeit Diäthylendiamin gewonnen. Wenn über die Natur dieser hoch siedenden Basen noch ein Zweifel obwalten konnte, so dürfte derselbe durch ihre Umwandlung in Diäthylendiamin beseitigt erscheinen.

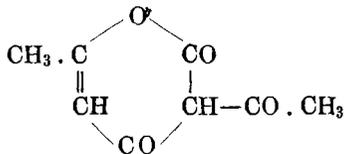
Schliesslich noch eine Bemerkung über den Namen des allgemeinen Zersetzungsproductes der Aethylenbasen durch die Wärme. Das Diäthylendiamin hat das Schicksal gehabt, wiederholt umgetauft zu werden; die neuen Namen wollen mir nur wenig gefallen. Ich möchte glauben, dass es sich empfiehlt, demselben seinen alten ehrlichen Namen zurückzugeben. Durch eine solche Zurückerstattung wird die Stellung der Base im System unzweifelhaft gekennzeichnet und seine Lösekraft für Harnsäure nicht vermindert.

Bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche hat mich Hr. Dr. C. Harries mit ebenso grossem Geschick als Eifer unterstützt, wofür ich ihm zu bestem Danke verpflichtet bin.

612. Franz Feist: Ueber Dehydrobenzoylessigsäure.

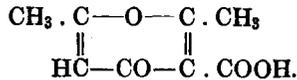
(Eingegangen am 24. December.)

Vor einiger Zeit wurde in einer ersten Mittheilung¹⁾ »Ueber Dehydracetsäure« durch eine Reihe von Versuchen der Beweis erbracht, dass die Dehydracetsäure als 6-Methyl-3-acetopyronon anzusehen ist



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 253.

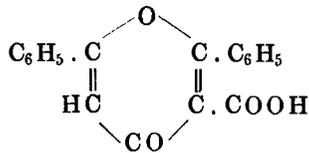
nicht aber als 2, 5-Dimethylpyroncarbonsäure:



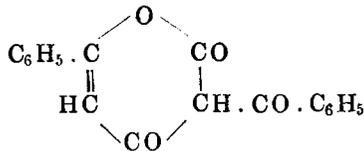
Letztere Bezeichnung und Formel kommen vielmehr einer damals neu aufgefundenen Säure zu, die sich allen ihren chemischen Eigenschaften und ihrer Leitfähigkeit nach als echte Monocarbonsäure und zwar speciell als β -Ketonsäure erweist.

Im Jahre 1884 lehrten nun A. v. Baeyer und Perkin¹⁾ in der Dehydrobenzoylessigsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$, eine Verbindung kennen, die nach Perkin's²⁾ eingehender Untersuchung in Bezug auf die Art ihrer Bildung und ihr Verhalten bis auf geringfügige Kleinigkeiten das völlige Analogon der Dehydracetsäure in der aromatischen Reihe darstellt.

Wie die Dehydracetsäure aus 2 Mol. Acetessigester, so entsteht sie aus 2 Mol. Benzoylessigester durch Abspaltung von 2 Mol. Alkohol, nur bedeutend leichter, denn kurzes Kochen führt schon den grössten Theil des angewandten Esters in die Dehydrobenzoylessigsäure über. Es war demnach nur naturgemäss, dieser Verbindung eine der Dehydracetsäureformel entsprechende Constitution zu ertheilen, also nach dem damaligen Stande der Dinge die einer Diphenylpyroncarbonsäure:



Nachdem aber der Dehydracetsäure die Lactonformel (oder Pyronformel) zuerkannt worden war, musste wahrscheinlich auch die Dehydrobenzoylessigsäure entsprechend umzuformen sein. — Die in Folge dessen angestellten Versuche ergaben in der That vollständigen Parallelismus beider Säuren und zwingen daher zu dem Schlusse, dass Dehydrobenzoylessigsäure = 6-Phenyl-3-benzoylpyronon ist und folgende Constitution besitzt:



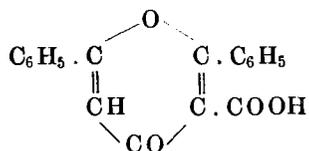
Indessen die Beständigkeit der hier behandelten aromatischen Verbindungen überwiegt bei Weitem die der entsprechenden Methyl-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 64.

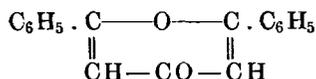
²⁾ Chem. Soc. 47, 278.

derivate, sodass man bei weiteren Umwandlungen auf erheblich grössere Schwierigkeit, als bei der Dehydracetreihe, stiess.

1. Die Pyronformel der Dehydrobenzoylessigsäure wird aus demselben Grunde hinfällig, wie die der Dehydracetsäure, denn aus dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Dehydrobenzoylessigsäure, welches die Zusammensetzung, $C_{18}H_{13}O_3Cl$, besitzt und von Perkin Chlordehydrobenzoylessigsäure¹⁾ genannt wird, entsteht durch Erwärmen mit Schwefelsäure eine der Dehydrobenzoylessigsäure isomere Säure, $C_{18}H_{12}O_4$, die das völlige Analogon der wahren Dimethylpyroncarbonsäure ist. Diese wahre Diphenylpyronmonocarbonsäure ist ein echtes Pyronderivat und eine echte einbasische Säure, deren Carboxyl im Verhältniss zur Carbonylgruppe des Ringes in β -Stellung steht, also:



Wie alle β -Ketonsäuren spaltet sie die Carboxylgruppe verhältnissmässig leicht in Form von Kohlendioxyd ab und liefert so $\alpha\alpha$ -Diphenylpyron.



2. Dasselbe $\alpha\alpha$ -Diphenylpyron, $C_{17}H_{12}O_2$, entsteht, ganz entsprechend dem Dimethylpyron, aus Dehydrobenzoylessigsäure durch Erhitzen mit concentrirten Mineralsäuren; nur ist zu dieser Reaction viel höhere Temperatur erforderlich als zur analogen Umwandlung der Dehydracetsäure. Natürlich ist diese Bildung des Pyrons eine secundäre, indem jedenfalls intermediär die obige $\alpha\alpha$ -Diphenylpyroncarbonsäure gebildet wird. Auch das Diphenylpyron ist viel indifferenter als das Dimethylpyron, sodass es misslang, das offene Dibenzoylacetone, $C_6H_5 \cdot CO - CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 - CO \cdot C_6H_5$, zu erhalten.

3. Die beiden isomeren Säuren $C_{18}H_{12}O_4$ unterscheiden sich, wie zu erwarten, auch scharf in ihrem Verhalten gegen Ammoniak. Die Pyrononverbindung (also die Dehydrobenzoylessigsäure) vermag erst

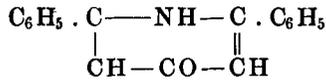
¹⁾ Diese Bezeichnung und die von Perkin für diese Verbindung aufgestellte Formel:

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\
 \parallel \quad \quad \parallel \\
 \text{C} = \text{C} \cdot \text{Cl} \text{---} \text{C} \cdot \text{COOH}
 \end{array}$$

(Chem. Soc. 47, 297), ent-

sprechen jedenfalls der Wirklichkeit ebensowenig, wie die für das Dehydracetylchlorid, $C_8H_5O_2Cl_2$, bis jetzt angenommene.

unter Anwendung recht gewaltsamer Mittel in ein Derivat des Pyridons, nämlich in das dem Lutidon entsprechende α - α -Diphenylpyridon

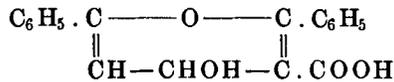


überzugehen. — Bei der neuen Diphenylpyroncarbonsäure genügt indessen kürzeres Stehen mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, um zunächst ein beständiges Ammonsalz, dann aber Derivate des Pyridons zu erzeugen.

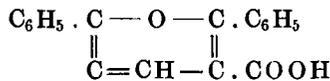
Eine Formulirung all dieser Prozesse ist deshalb nicht nöthig, weil sie schon für die analogen Umwandlungen der Dehydracetsäure ausführlich gegeben ist und wegen eben dieser Analogie beider Reihen einfach auf meine Abhandlung ¹⁾ verwiesen werden kann.

Auf die von Perkin dargestellten Reductionsproducte der Dehydrobenzoylessigsäure ²⁾, die Säuren $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$ und $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ habe ich meine Untersuchungen nicht ausgedehnt. Sie entstehen in so geringer Menge, dass Perkin selbst auf ein eingehendes Studium derselben verzichten musste.

Nach den von ihm gemachten Angaben lässt sich aber ihre Bildung mit Hülfe meiner Pyronformel der Dehydrobenzoylessigsäure jedenfalls leichter und einfacher deuten, als durch die Perkin'schen Formeln:

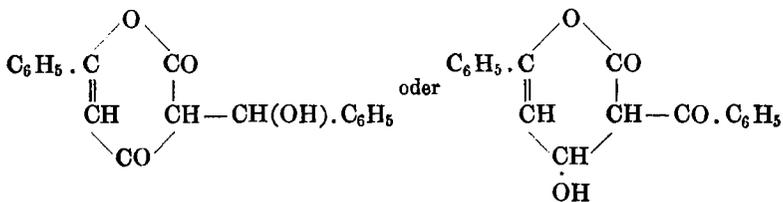


für die Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ und



für die Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$, in welcher letzterer wieder, wie im Chlorid $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$ ein mit vier Valenzen im Ringe eingefügtes Kohlenstoffatom enthalten ist.

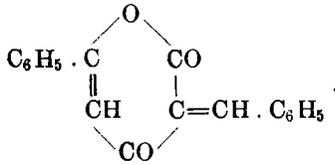
Ich vermüthe, dass der Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ — welche von den beiden in relativ grösserer Menge entsteht — die Constitution



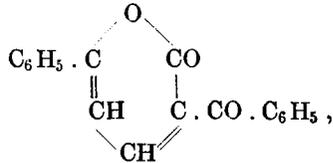
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 253.

²⁾ Perkin, loc. cit.

zukommt, während die um 1 Mol. Wasser ärmere Säure $C_{18}H_{12}O_3$ die Formel



oder eher noch

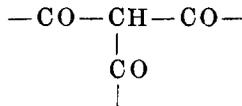


da sie kein Brom zu addiren vermag, erhalten dürfte.

Das zu den Versuchen nöthige Ausgangsmaterial, die

Dehydrobenzoylessigsäure

wurde aus Benzoylessigester nach dem von Perkin (loc. cit.) angegebenen Verfahren in reichlicher Ausbeute und von den, von ihren Entdeckern angegebenen Eigenschaften erhalten. Ebenso lieferte die neutrale Lösung der »Säure« in Ammoniak die angegebenen Niederschläge mit Metallsalzen. Lässt man die neutrale Ammoniaklösung jedoch im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne eindunsten, so hinterbleibt kein Ammonsalz, sondern reine unveränderte Dehydrobenzoylessigsäure. Darin gleicht diese auf's Neue der Dehydracetsäure und ist daher gleichfalls nur als ein stark negativer, alkoholartiger Körper mit der Gruppe:



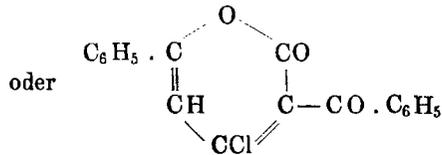
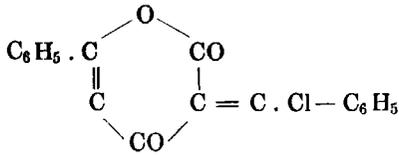
anzusehen und nicht als einbasische Säure ¹⁾.

2,6-Diphenylpyroncarbonsäure aus »sogenannter Chlordehydrobenzoylessigsäure« $C_{18}H_{11}O_3Cl$.

Der auffällige Unterschied, dass sich unter gleichartigen Versuchsbedingungen aus der Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4$, mit Phosphorpentachlorid eine Verbindung, $C_8H_6O_2Cl_2$, mit zwei Chloratomen, aus der Dehydrobenzoylessigsäure aber nur eine solche mit einem Chloratom, nämlich: $C_{18}H_{11}O_3Cl$, bildet, wird jedenfalls ein wichtiger Anhaltspunkt zur Aufklärung der Constitution beider Chloride sein, mit wel-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 265.

cher Aufgabe ich gegenwärtig beschäftigt bin. Am wahrscheinlichsten ist es danach bis jetzt, eine der beiden folgenden Formeln für die sogenannte »Chlordehydrobenzoylessigsäure« Perkin's — allerdings mit Reserve — anzunehmen:



Die »Chlordehydrobenzoylessigsäure«, nach Perkin's Vorschrift (loc. cit.) aus Dehydrobenzoylessigsäure mit Phosphoroxchlorid und Pentachlorid bereitet und gereinigt, zeigte die von Perkin angegebenen Eigenschaften. Die Verbindung entsteht jedoch, nach meinen Erfahrungen, in nicht so guter Ausbeute, wie das Dehydracetylchlorid aus Dehydracetsäure.

Auch die Ueberführung des Chlorids in die der ursprünglichen isomere Säure verläuft hier lange nicht so glatt. Am besten wird das trockne Chlorid mit etwa der dreifachen Menge Schwefelsäure, die aus gleichen Volumen concentrirter und gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure gemischt ist, in einem geräumigen Reagensrohr im Oelbade längere Zeit und unter häufigem Rühren auf 130—150° erhitzt. Die anfangs klare Lösung färbt sich allmählich viel dunkler und Salzsäure wird in ziemlicher Menge entbunden. Die Umwandlung ist beendet, wenn die Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle mehr abscheidet. Ist dies erreicht, so giesst man die Flüssigkeit in etwa das dreifache Volumen Eiswasser. Dabei fällt das Reactionsproduct in gelbweissen Flocken nahezu vollständig aus. Dasselbe ist im wesentlichen ein Gemenge von Diphenylpyroncarbonsäure mit Diphenylpyron, aus welchem sich erstere nicht ohne Schwierigkeit, am besten noch auf folgende Weise, isoliren lässt.

Die Fällung und der ätheralkoholische Auszug ihres Filtrats werden, jedes für sich, in möglichst wenig alkoholischem Ammoniak gelöst, dann mit Wasser versetzt, wodurch die nicht sauren Bestandtheile des Reactionsproductes vor allem das Diphenylpyron — flockig ausgefällt werden. Das so gewonnene Pyron schmolz roh schon bei 130°. Das klare Filtrat wird auf ein Gemisch von Schnee oder Eis und verdünnter Salzsäure gegossen. Die freie Säure fällt zuerst milchig aus, ballt sich aber schnell zu weissen Flocken zusammen.

Sie wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält sie daraus in kleinen Krystallen, die bei 201° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, ziemlich schwer in kaltem Aether und in Benzol und in sehr geringem Maasse in Wasser und verdünnten Säuren. Soda und Natronlauge lösen die Säure langsam in der Kälte, leichter in der Wärme; sehr leicht löst sie sich in alkoholischem Ammoniak.

Die Elementaranalyse, zu welcher die Säure im Vacuum getrocknet wurde, ergab die empirische Formel: $C_{18}H_{12}O_4$.

I. 0.1285 g Substanz gaben 0.0519 g Wasser und 0.3473 g Kohlensäure.

II. 0.1425 g Substanz gaben 0.0565 g Wasser und 0.3847 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	73.97	73.79	73.51 pCt.
H	4.11	4.47	4.37 »

Die neue Verbindung ist eine einbasische Säure, wie aus einer Titration und aus der Untersuchung einiger Salze hervorging.

0.1028 g Säure, in verdünntem Alkohol suspendirt, wurden in überschüssigem $\frac{1}{10}$ Normal-Ammoniak gelöst, dann mit $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure zurücktitrirt. Zur Neutralisation waren erforderlich 3.6 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Ammoniak; berechnet zur Bildung von $C_{18}H_{11}O_4 \cdot NH_4$: 3.53 ccm.

Ammonsalz: Eine Lösung der Säure in überschüssigem wässrigem Ammoniak dunstet im Exsiccator über Schwefelsäure zu einem weissen, strahligen Salz ein, welches mit Natronlauge Ammoniak entwickelt. Es schmilzt bei 135° unter Schäumen. — Eine wässrige neutrale Lösung dieses Salzes diente zur Darstellung der beiden folgenden Salze.

Das Baryumsalz, $(C_{18}H_{11}O_4)_2Ba + 6H_2O$, fällt auf Zusatz von Chlorbaryum aus dieser Lösung in weissen, voluminösen Massen aus, die in heissem Wasser löslich sind, aber daraus nicht besser krystallisiren.

0.1244 g lufttrockenes Salz verloren bei $120^{\circ}C$. und 0.0168 g Wasser und hinterliessen beim Glühen 0.0289 g $BaCO_3$.

	Berechnet	Gefunden
$6H_2O$	13.06	13.42 pCt.
Ba (lufttrocknes Salz)	16.44	16.16 »
Ba (wasserfreies »)	19.05	18.68 »

Ein sehr interessantes Salz ist das Silbersalz, nämlich darum, weil es mit dem dimethylpyronsauren Silber die seltene Eigenthümlichkeit gemein hat, ein Doppelsalz mit Silbernitrat zu bilden. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zur neutralen Ammonsalzlösung fällt dies in weissen, käsigen Massen aus. Es ist in heissem Wasser ohne Zersetzung löslich, krystallisirt aber nicht schön daraus aus. Der

Niederschlag wurde deshalb direct, nachdem er mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet war, analysirt. Das Salz ist sehr lichtbeständig; es ist nicht leichtlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

0.1363 g Salz lieferten 0.0278 g Wasser, 0.2242 g Kohlensäure und hinterliessen 0.0447 g Silber (geringer Verlust durch Verspritzen).

Ber. für $[2 \cdot C_{18}H_{11}O_4Ag + AgNO_3]$		Gefunden
C	44.63	44.82 pCt.
H	2.27	2.27 »
Ag	33.47	32.79 »
N	1.44	— »

Der Gehalt des Salzes an Salpetersäure wurde qualitativ mittelst Brucin nachgewiesen.

Ausserdem lieferte die neutrale Ammonsalzlösung mit Kupferacetat oder -sulfat blassgrüne, mit Nickel-, Zink- und Mangansulfat sowie mit Sublimat weisse flockige Niederschläge. Bleiacetat erzeugt eine dicke weisse in Essigsäure lösliche Fällung; Zinnchlorür eine milchige Fällung eines gelben Pulvers. Chlorcalcium bewirkt keinen Niederschlag. Mit Eisenchlorid wird ein weisser flockiger Niederschlag gefällt, der nach längerem Stehen hellgrün wird.

Auf vorsichtigen Zusatz von Eisenvitriol entsteht im ersten Augenblick ein rosa Niederschlag, der sofort weiss und nach einiger Zeit, sofort in der Wärme veilchenblau wird. — Die beiden letzten Reactionen sind sehr charakteristisch für die Säure und unterscheiden sie scharf von der isomeren Dehydrobenzoylessigsäure.

Verhalten in der Hitze. Es war schon bemerkt worden, dass Diphenylpyroncarbonsäure beim Schmelzen stürmisch Gas entwickelt. Dies beruht eben darauf, dass sie schon bei ihrer Schmelztemperatur die Carboxylgruppe als Kohlendioxyd abspaltet. Dabei entsteht 2, 6-Diphenylpyron $C_{17}H_{12}O_2$, welches, wenn das Erhitzen der Säure zwischen zwei Uhrgläsern vorgenommen wird, sich am kühleren Theil zunächst als farblose Flüssigkeit niederschlägt, die beim Abkühlen strahlig erstarrt. Es schmilzt dann sofort bei 139° , löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos aber mit schön violetter Fluorescenz auf, ist unlöslich selbst in concentrirtem heissem Alkali, kurz, hat alle die Eigenschaften des weiter unten zu besprechenden Diphenylpyrons aus Dehydrobenzoylessigsäure.

Verhalten gegen Ammoniak. Sehr bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher Diphenylpyroncarbonsäure in stickstoffhaltige Pyridonderivate übergeht. Als die Rohsäure, zum Zweck der Reinigung, durch längeres Stehen mit wässrigem, concentrirtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in das Ammonsalz verwandelt und daraus

mit Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt worden war, erwies sie sich noch nicht rein und wurde deshalb nochmals mit kaltem alkoholischem Ammoniak versetzt. Dabei löst sich Diphenylpyroncarbonsäure sofort; es blieb aber ein relativ bedeutender Rückstand ungelöst, der bei 237—240° schmolz, in der Wärme von alkoholischem Ammoniak leichter gelöst wurde, aber in Soda und Natronlauge nicht löslich war. Der Stickstoffgehalt dieser Substanz entspricht ungefähr dem der



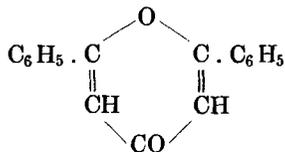
doch ist diese vielleicht noch mit etwas Diphenylpyridon gemischt. Ich habe mich vorderhand nicht mit der näheren Untersuchung dieser stickstoffhaltigen Substanz befasst.

0.2452 g lieferten 10.1 ccm Stickstoff bei 17.4° und 735.1 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_3$
N	4.58	4.53	4.80 pCt.

2, 6 - Diphenylpyron aus Dehydrobenzoylessigsäure.

Im Sinne der Gleichung $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CO}_2 + \text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ lässt sich Dehydrobenzoylessigsäure durch Einwirkung von Mineralsäuren in ein indifferentes Product überführen, welches sich schon der Entstehung nach dem Dimethylpyron aus Dehydracetsäure an die Seite stellt, also schon aus Analogie die Constitutionsformel des α - α -Diphenylpyrons:



besitzen wird. Die entsprechende Formel des Dimethylpyrons aber war ja seiner Zeit zweifellos bewiesen worden.

Jodwasserstoffsäure, welche zur Bereitung des Dimethylpyrons die besten Dienste geleistet hatte, erwies sich bei Dehydrobenzoylessigsäure nicht so brauchbar, indem damit nur eine geringe Menge eines sicher nicht der Pyrongruppe angehörenden rothen krystallisirten Körpers (Schmp. 150°) erhalten wurde, dem keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Schwefelsäure liefert zwar bei 200—230° etwas farbloses, neutrales Diphenylpyron, aber in sehr ungenügender Ausbeute. — Am vortheilhaftesten wendet man concentrirte rohe Salzsäure in grossem Ueberschuss an und erhitzt die Dehydrobenzoylessigsäure damit ca. 15 Stunden im Rohr auf 230—260°. Die Röhren enthalten dann starken Druck. In der klaren Reactionsflüssigkeit hat sich eine weisse, pulverige Masse, in seltenen Fällen zolllange, röthlich-weisse Nadeln abgeschieden.

Die Abscheidung wird am besten wiederholt aus Benzol umkrystallisirt und bildet dann weisse, asbestartige, feine Nadeln. Beim Erhitzen zeigt die Verbindung ein charakteristisches Verhalten: bei 128° sintert sie plötzlich zusammen ohne zu schmelzen; erst bei 138.5—139.5° verflüssigt sich die Probe glatt. Das reine Diphenylpyron löst sich recht schwer in kaltem Aether und kaltem Alkohol, viel besser in der Wärme, und noch reichlicher wird es von Chloroform und warmem Benzol aufgenommen.

In Wasser, Sodalösung und concentrirter Kalilauge ist seine Löslichkeit minimal. Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst es farblos, jedoch mit prachtvoll violetter Fluorescenz auf; in der Wärme ändert diese Lösung ihre Farbe nicht. Auf Wasserzusatz fällt das Diphenylpyron in weissen Flocken fast vollständig wieder aus, doch ist es in heisser, verdünnter Schwefelsäure ziemlich löslich.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_2$.

0.1430 g gaben 0.0617 g Wasser und 0.4304 g Kohlensäure.

0.1395 g gaben 0.0602 g Wasser und 0.4186 g Kohlensäure.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	82.03	81.86	82.26 pCt.
H	4.82	4.80	4.84 »

Dasselbe Diphenylpyron entsteht, wie schon angegeben, aus seiner Carbonsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

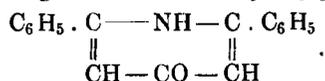
Es wäre nicht ohne Interesse gewesen, das dem Diacetylaceton in der aromatischen Reihe entsprechende Triketon, $C_6H_5 \cdot CO - CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 - CO \cdot C_6H_5$, aus dem Diphenylpyron zu bereiten. Dem trat aber die Beständigkeit und die Schwerlöslichkeit des Diphenylpyrons in Wasser und Alkali, bzw. Barytwasser, hindernd in den Weg. Filtrirt man nämlich heisses, concentrirtes Barytwasser in kochendes Wasser, worin Diphenylpyron suspendirt ist, so bildet sich wohl gelbes Baryumsalz des Pyrons $(C_{17}H_{12}O_2)_2Ba$, das bei schnellem Arbeiten frei von Baryumcarbonat, aber stets gemengt mit grossen Mengen unveränderten Diphenylpyrons erhalten werden kann. Zwei Baryumbestimmungen des so erhaltenen Products ergaben 6.4 resp. 6.53 pCt. Baryum, woraus sich berechnet, dass nur 18.7 pCt. des ganzen Gemenges wirkliches Baryumsalz waren.

Wird dieses Gemenge mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und der entstehende gelbe, klumpige Niederschlag aus Alkohol krystallisirt, so scheidet sich in weitaus grösster Menge weisses, reines Diphenylpyron wieder ab: Aus der Mutterlange konnte ein geringes Quantum brauner Prismen erhalten werden, die zerrieben ein gelbes Pulver gaben, bei 110° unter Zersetzung schmolzen und in alkoholischer Lösung sich mit Eisenchlorid grün färben. Ich vermag indess nicht zu behaupten, ob dies das Triketon oder verunreinigtes Pyron

gewesen ist; die Menge war zu gering. Andere Methoden zur Darstellung des Triketons haben sich bis jetzt nicht finden lassen.

α - α -Diphenylpyridon aus Dehydrobenzoylessigsäure.

Die Leichtigkeit, mit der Dehydracetsäure sich beim Eindampfen mit wässrigem Ammoniak auf dem Wasserbad in Lutidon und Lutidonicarbonsäure verwandeln lässt, bewog mich, den analogen, bis jetzt nicht ausgeführten Prozess mit Dehydrobenzoylessigsäure anzustellen. Wässriges Ammoniak wirkt aber weder beim blossen Eindampfen noch beim Erhitzen im Rohr auf die Säure ein; erst beim Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischem, sehr concentrirtem Ammoniak im Rohr auf 160° fanden sich schillernde, fast farblose Krystallfitter im Rohr abgeschieden. Diese Substanz war nicht löslich in kaltem Alkohol und Wasser, desgleichen so gut wie unlöslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Carbonaten und ist zufolge der Stickstoffbestimmung bereits reines Diphenylpyridon:



Es schmilzt bei 267°. — Die Carbonsäure desselben war also nicht gebildet worden.

0.1302 g gaben 6.8 ccm Stickstoff bei 11° C. und 728 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₃ NO
N	5.96	5.66 pCt.

Zürich. Chem. Laborat. d. Polytechnik. (Prof. A. Hantzsch.)

613. Franz Feist: Ueber Diphenylpyrondicarbonsäureester.

(Eingegangen am 24. Dezember.)

Im Anschluss an die Arbeiten über Dehydracetsäure und Dehydrobenzoylessigsäure war es geboten, die Darstellung des in vorstehender Abhandlung beschriebenen 2, 6-Diphenylpyrons aus einer Verbindung, die dem 2, 6-Dimethylpyron - 3, 5-dicarbonsäureester von Conrad und Guthzeit¹⁾ in der Phenylreihe entspricht, zu versuchen. — Wie bekannt²⁾, entsteht beim Verseifen dieses Esters — welcher glatt und in befriedigender Ausbeute aus Acetessigester-Kupfer und Phosgen

¹⁾ Diese Berichte XIX, 19.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 282.