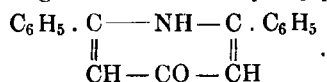


gewesen ist; die Menge war zu gering. Andere Methoden zur Darstellung des Triketons haben sich bis jetzt nicht finden lassen.

**$\alpha$ - $\alpha$ -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 <sub>17</sub> H <sub>13</sub> 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 Guthzeit<sup>1)</sup> in der Phenylreihe entspricht, zu versuchen. — Wie bekannt<sup>2)</sup>, entsteht beim Verseifen dieses Esters — welcher glatt und in befriedigender Ausbeute aus Acetessigester-Kupfer und Phosgen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 19.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 257, 282.

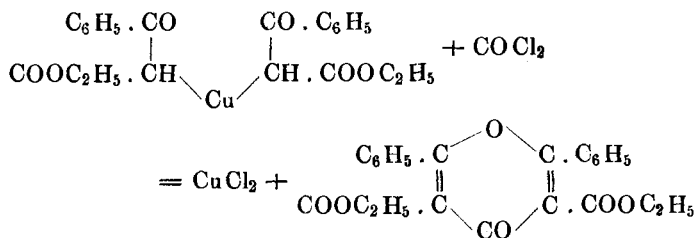
gewonnen wird — mittelst verdünnter Schwefelsäure nicht die freie Dicarbonsäure, sondern diese spaltet sofort ihre beiden Carboxyle ab und geht in 2,6-Dimethylpyron über.

Der analoge Diphenylpyrondicarbonsäureester war noch unbekannt. Zu seiner Darstellung wurde von Benzoylessigester ausgegangen, welcher zunächst in seine Kupferverbindung übergeführt wurde, in der Weise, dass 30 g desselben, mit dem doppelten Volum Alkohol verdünnt, tropfenweise zu einer sehr verdünnten Lösung von 15.5 g Kupferacetat tropfenweise und unter stetem Rühren zugegeben wurden und dann die in Freiheit gesetzte Essigsäure genau mit 155 ccm Doppelnorm-Natronlauge neutralisirt wurde. Der Kupferbenzoylessigester scheidet sich in blassgrünen, seideglänzenden Nadelchen ab, die aus Benzol umkrystallisirt bei 180° schmelzen. Das Salz ist schwerlöslich in Aether, heissem Alkohol, leicht in warmem Benzol, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Lygroin. Ausbeute 50 pCt. der Theorie.

0.2158 g bei 100° getrocknet lieferten geglüht 0.0383 g Kupferoxyd.

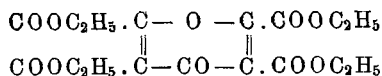
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . CO . CH—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
Ber. für	> Cu
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . CO . CH—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Gefunden
Cu    14.23	14.17 pCt.

Ganz wider Erwarten verläuft die Condensation dieses Salzes mit Phosgen, die im Sinne der Gleichung



stattfinden sollte, ganz ausserordentlich schwierig und quantitativ unbefriedigend. Der Benzoylessigester erweist sich demnach dem Phosgen gegenüber weit weniger reaktionsfähig als der Acetessigester<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Noch indifferentere hierbei ist der Oxalessigester, welcher mittelst dieser Reaction in Pyrontetracarbonsäureester



übergeführt werden sollte. Letzterer hätte eventuell durch Verseifung und Abspaltung der zur Carbonylgruppe in  $\beta$ -Stellung befindlichen Carboxyle Chelidonsäure geliefert. Es gelang mir indessen nicht, abgesehen von Oxalsäure, krystallisirte Condensationsproducte auf irgend eine Weise zu erzielen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelangte ich auf folgende Weise zu einem Resultat: 24 g der Kupferverbindung wurden mit 50 g einer 20procentigen Lösung von Phosgen in Toluol unter Kühlung gemischt und dann 6 Wochen sich selbst überlassen. Dann wurde mit lauwarmem Wasser das gebildete Kupferchlorid ausgeschüttelt, die mit Aether verdünnte hellgelbe Toluolschicht getrocknet und dann die Toluollösung in einem warmen Luftstrom abgedunstet. Als Rückstand blieb ein dünnflüssiger hellbrauner Syrup, aus dem sich nach Verlauf mehrerer Tage glänzende, völlig farblose Krystalle abschieden, die unter dem Mikroskop rechteckige Flächen erkennen liessen. Die Gesamtmenge der so erbeuteten Substanz betrug 1.2—1.3 g.

Die Verbindung ist leichtlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin und heissem Alkohol, ziemlich schwerlöslich in Aether und kaltem Alkohol; sehr schwerlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Bei 140° schmilzt sie unter Zersetzung. Die Analyse ergab, dass der gesuchte Diphenylpyrondicarbonsäureester  $(C_6H_5)_2 \cdot C_5O_2 \cdot (COOC_2H_5)_2$  vorlag.

- I. 0.1305 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0.0630 g Wasser und 0.3347 g Kohlensäure.  
 II. 0.1305 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0.0646 g Wasser und 0.3362 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	70.40	69.88	70.26 pCt.
H	5.10	5.36	5.48 »

Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Gegenüber heisser verdünnter Schwefelsäure ist der Ester völlig indifferent und es gelang selbst durch andauerndes Kochen damit nicht, ihn zu verseifen oder gar, analog der Dimethylverbindung, in Diphenylpyron umzuwandeln. Diese grosse Beständigkeit liess hoffen, dass durch Alkali in der Kälte kein völliger Zerfall der Verbindung herbeigeführt werden würde, wie sich ja aus Dehydrobenzoylessigsäure auf diese Art auch die so unbeständige Benzoylessigsäure gewinnen lässt<sup>1)</sup>. Diese Hoffnung wurde aber getäuscht, denn der Ester lieferte beim Behandeln mit der berechneten Menge Kali in alkoholischer Lösung nach 12 stündigem Stehen in der Kälte neben 40 pCt. unveränderter Substanz als einzig fassbares Product Benzoësäure, die zuerst bei 117°, nach der Sublimation bei 121.5° schmolz.

Analog dem Dimethylpyrondicarbonsäureester<sup>2)</sup> bei gleicher Behandlung, ist der diphenylirte Ester durch das Alkali jedenfalls in Benzoësäure, Essigsäure, Acetophenon und Kohlensäure, zerlegt worden.

<sup>1)</sup> Baeyer und Perkin, diese Berichte XVII, 66.

<sup>2)</sup> Conrad und Guthzeit, diese Berichte XX, 151.

Beim Kochen einer Probe des Esters mit Barytwasser war die Bildung von Acetophenon deutlich am Geruch zu erkennen. Quantitativ liess sich der Zerfall des Esters nicht studiren, da insgesamt nur 0.9 g desselben zu Verseifungszwecken zur Verfügung standen. So viel aber geht aus den Versuchen hervor, dass wenn einmal die Indifferenz des Diphenylpyrondicarbonsäureesters überwunden ist und Verseifung eintritt, die freie Dicarbonsäure nicht beständig ist sondern gleich in Verbindungen einfacherer Art sich spaltet, wenn auch nicht in das anfänglich gesuchte Diphenylpyron.

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

#### 614. C. Graebe: Ueber Bildung von Chinalizarin aus Alizarin.

(Eingegangen am 29. Dezember.)

René Bohn hat vor einiger Zeit die wichtige Beobachtung gemacht, dass aus Alizarinblau beim Erwärmen mit Schwefelsäure blaugüne und grüne Farbstoffe entstehen, die Gegenstand eines vom 19. August 1888 datirten Patents<sup>1)</sup> der Badischen- Anilin und Soda-Fabrik bilden. Von dieser Fabrik wurde ich aufgefordert, diese Farbstoffe in meinem Laboratorium untersuchen zu lassen und hatte sich Hr. Dr. Muhlert dieser Aufgabe unterzogen. Aus seiner Untersuchung, die er wegen Weggang nicht hatte vollenden können, ergab sich, dass diese Farbstoffe namentlich das Alizarinblaugrün, sich nicht vom Alizarinblau selbst d. h. von dem Dioxyanthrachinolinchinon, sondern von Tri- und Tetraoxyderivaten dieses Chinons herleiten und dass man durch Abspalten des Sulfoxyls beim Erhitzen mit Salzsäure zu einem Product gelangt, welches wesentlich aus einem Tetraoxy-Anthrachinolinchinon besteht. Ein ähnlicher Körper ist der von Bohn als Alizarinindigblau bezeichnete, der aus Alizarin grün beim Erwärmen mit ganz concentrirter Schwefelsäure (100 pCt.  $\text{SH}_2\text{O}_4$ ) auf 210—220° entsteht.

Hr. Dr. Bohn hat die von ihm aufgefundene Reaction auch auf Alizarin, die Purpurine, Anthragallol u. s. w. ausgedehnt, und ist so zu neuen Farbstoffen gelangt. Er war so freundlich, mir den schönen, aus Alizarin entstehenden, schwefelfreien Körper zur Untersuchung zu senden. Aus den Analysen ergab sich, dass Alizarin beim Erhitzen mit ganz concentrirter Schwefelsäure in ein Gemenge von Tri- und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 279 c.