

Schon während des Rührens scheidet sich, ohne harzige Beimengung, ein feinpulveriger, braunroter Niederschlag aus, der nach 24-stündigem Stehenlassen abgenutscht und mit Wasser gewaschen wurde.

Um den primären Disazofarbstoff in Lösung zu bringen, kocht man das Rohprodukt mit 130 ccm absoluten Alkohols 20 Minuten am Rückflußkühler. Aus der dunkelroten Lösung krystallisieren im Laufe eines Tages stark lichtbrechende, metallisch glänzende, grün erscheinende Krystalle aus, die in der Durchsicht, speziell an den Kanten, desgleichen beim Zersetzen, granatrof aussehen. Ausbeute 3 g.

4-[Anilin-azo]-1-benzyläthylamido-3-oxy-benzol-[azo-*p*-Toluidin]-6 schmilzt bei 116°. Es ist unlöslich in Wasser, Alkali, Essig- und verdünnten Mineralsäuren; löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, desgleichen in konzentrierter Schwefelsäure und zwar mit kirschroter Farbe. Fügt man dieser Solution Wasser hinzu, so fällt die Kombination wieder unverändert in Flocken aus.

0.1286 g Sbst.: 0.3512 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1385 g Sbst.: 19.6 ccm N (18.4°, 741 mm).

C₂₈H₃₇ON₅. Ber. C 74.83, H 6.01, N 15.6.

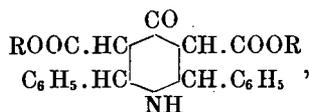
Gef. » 74.50, » 5.93, » 15.9.

287. P. Petrenko-Kritschenko und W. Petrow:
Über die Kondensation der Aceton-dicarbon säure ester mit
Aldehyden vermittels Ammoniak und Aminen.

[Dritte vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 4. Mai 1908.)

In der ersten über diese Frage gemachten Mitteilung¹⁾ waren der Methyl- und der Äthylester der Diphenyl-piperidon-dicarbon säure,



beschrieben worden. Als wichtigste Basis für die angenommene Formel diente die Tatsache, daß bei Einwirkung von salpetriger Säure krystallinische Produkte entstanden, welche auf Grund der Stickstoffbestimmung und der Nitrosoreaktionen als Nitrosamine angesprochen wurden. Die eingehendere Untersuchung ergab jedoch, daß hier nicht Nitrosa-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1358 [1906].

mine, sondern Salze der salpetrigen Säure vorlagen. Derartige Salze sind in der organischen Chemie eine große Seltenheit. Einige beständige, salpetrigsaure Salze sind unlängst von Wallach beschrieben worden ¹⁾. Gleichfalls als beständig erweisen sich auch die Salze, welche in der ersten, sowie auch in unserer zweiten Mitteilung ²⁾ unter dem Namen »Nitrosamine« beschrieben worden sind. Als Beweis dessen, daß die Substanzen tatsächlich Salze sind, dienten Versuche, bei welchen wäßriges Ammoniak in der Kälte einwirkte; nach einigem Stehen war alle salpetrige Säure abgespalten, und es resultierten die freien Basen mit ihren charakteristischen Merkmalen. Versuche, aus einem dieser Salze Wasser abzuspalten, um Nitrosamine zu erhalten, sind vorläufig noch nicht von Erfolg gekrönt worden. Beim Kochen des salpetrigsauren Salzes des Diphenyl-piperidon-dicarbonensäureäthylesters, während ungefähr einer Stunde, mit konzentrierter Essigsäure und nachheriger Krystallisation des erhaltenen Produktes aus Alkohol, wurden Krystalle erhalten mit dem Schmp. 155—171°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.154 g Sbst.: 45.2 ccm N (16°, 770 mm). — Gef. N 34.7.

Die Ausbeute an diesem Produkt ist eine so geringe, daß wir die nähere Bestimmung des Charakters dieser Substanz bis zur Erlangung einer größeren Menge des Materiales aufschieben.

Auf der Suche nach Tatsachen, welche imstande sind, die Struktur der Kondensationsprodukte des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden zu erklären, wandten wir uns der Oxydationsreaktion zu. Der Diphenyl-piperidon-dicarbonensäureäthylester wurde in heißer, wasserfreier Essigsäure gelöst und zu dieser Lösung, in geringen Mengen, eine heiße Lösung von Chromsäure in Essigsäure hinzugefügt; am besten ist es, wenn man gleiche Mengen des Esters und Chromsäure nimmt. Nachdem die Lösung 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde sie abgekühlt und mit Wasser gefällt.

Die auf diese Weise in guter Ausbeute erhaltene rohe Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisiert; sie hatte einen Schmelzpunkt von 195°. Das Oxydationsprodukt ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter löslich in heißem Alkohol; im Gegensatz zum Ausgangsester gibt es keine Färbung mit Eisenchlorid, welcher Umstand auf das Fehlen von Wasserstoff an der α -Stelle, auf CO bezogen, hinweist.

0.162 g Sbst.: 0.420 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.10 g Sbst.: 3.4 ccm N (22°, 762 mm).

C₂₃H₂₁O₅N. Ber. C 70.5, H 5.4, N 3.6.

Gef. » 70.7, » 5.5, » 3.8.

¹⁾ Ann. d. Chem. 353, 318 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 40, 2832 [1907].

Somit äußerte sich die Oxydation in der Abnahme von 4 H. Der oxydierte Ester verträgt — im Gegensatz zu dem unbeständigen Ausgangsester — leicht Kochen mit alkoholischer Kalilauge und geht in Säuren mit gleichem Kohlenstoffskelett über.

Wenn man diesen Ester mit nicht besonders starker alkoholischer Ätzalkalilösung kurze Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) kocht, die Lösung bis zur Trockne eindampft und den Trockenrückstand in Wasser löst, so erhält man beim Ansäuern den nicht verseiften Ester mit dem früheren Schmelzpunkt; er ist jedoch, im Gegensatz zu der anfänglichen Verbindung, leicht löslich in wäßriger Ätzalkalilösung.

Bei länger andauerndem Kochen mit schwacher Ätzalkalilösung, Eindampfen der Lösung bis zur Trockne und Ansäuern des Rückstandes erhält man eine in Wasser schwer lösliche Säure, welche vorläufig noch nicht näher untersucht ist. Nach der Umkrystallisation aus Alkohol schmilzt sie unter Zersetzung bei 225—227°.

0.154 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 768 mm). — Gef. N 4.31.

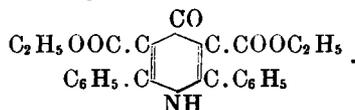
Beim Kochen des Esters mit konzentrierterer, alkoholischer Ätzalkalilösung und weiterem Bearbeiten in der angegebenen Weise resultiert eine Säure, welche unter Zersetzung bei 258° schmilzt. Die Säure ist unlöslich in Wasser, unlöslich in kaltem und schwer löslich in heißem Alkohol. Bequem ist es, sie aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umzukrystallisieren. Man übergießt die Säure mit heißem Alkohol und fügt unter Erwärmung Wasser hinzu; die Säure löst sich und krystallisiert beim Erkalten rasch aus. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung.

0.157 g Sbst.: 6.5 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{19}H_{13}O_5N$. Ber. N 4.2. Gef. N 4.6.

Zur Titration von 0.1004 g der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz waren 6.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ätzkali erforderlich; theoretisch wären für eine 2-basische Säure, $C_{19}H_{13}O_5N$, 6.0 ccm erforderlich.

Die Daten der Analyse, der schwach saure Charakter, die Fähigkeit des Esters, sich ohne Spaltung des Moleküls zu verseifen, alles dieses schließt die Möglichkeit der Annahme einer Formel mit offener Kette aus und führt zur cyclischen Struktur:



Die Bildung einer Substanz mit solcher Struktur halten wir für eine Bestätigung der von uns angenommenen Piperidonformeln der Kondensationsprodukte des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden.

Wie zum Teil schon in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben worden ist, geben die Piperidonbasen mit Säuren Salze, welche unlös-

lich in Wasser und schwerlöslich in Benzol sind. Gewöhnlich haben wir sie derart hergestellt, daß die Benzollösung mit den betreffenden Säuren gesättigt wurde. Wenn man eine alkoholische Lösung der Base bereitet und irgend eine Mineralsäure, HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 oder eine andere, nur nicht HNO_3 , hinzufügt, so kann man zur sauren Flüssigkeit eine bedeutende, in einigen Fällen sogar eine unbegrenzt große Menge Wassers hinzugießen, ohne eine Ausfällung des Salzes befürchten zu müssen. Dieses tritt ganz besonders zutage beim Methylester der Diphenyl-piperidon-dicarbonssäure; andere Basen weisen dieses Verhalten weniger ausgeprägt auf. Unter dem Einfluß von Säuren verändern die in Wasser unlöslichen Salze ihre Eigenschaften und gehen in eine lösliche Form über. Aus der erhaltenen wäßrigen Lösung fällt Ammoniak die unveränderten Basen, Platinchlorid die betreffenden Chlorplatinat. Auf diese Weise wurde aus dem Methylester das in Wasser schwer lösliche, orangefarbene, krystallinische Chlorplatinat erhalten.

0.73 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.13 g Pt.

$(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 17.4. Gef. Pt 17.8.

Das aus dem Äthylester der Diphenylpiperidondicarbonssäure erhaltene, in Wasser unlösliche Chlorplatinat war ein wenig verunreinigt durch Beimengung des freien Esters.

0.196 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.03 g Pt.

$(\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 16.5. Gef. Pt 15.3.

Besonders interessant ist die Wirkung von salpetriger und Salpetersäure. Diese Säuren besitzen nicht die Fähigkeit, die in Wasser unlöslichen Salze in die lösliche Form überzuführen, und wenn man diese Säuren zu der wäßrigen Lösung der Salze hinzufügt, so erhält man Niederschläge von Nitriten und Nitraten. Auf diese Weise wurden die früher anders erhaltenen Nitrite hergestellt.

Endlich führen wir die Herstellung des salpetersauren Salzes des Äthylesters der Diphenylpiperidondicarbonssäure an. Der Ester wurde in einer kleinen Menge Alkohols gelöst, zur Lösung wurden zunächst einige Tropfen Salzsäure und dann Wasser hinzugefügt. Nachdem zu der klar durchsichtigen Lösung Salpetersäure hinzugesetzt worden war, begann das Auskrystallisieren des Nitrats. Die aus Alkohol umkrystallisierten Krystalle hatten einen Schmelzpunkt von $154-157^\circ$.

0.24 g Sbst.: 13.1 ccm N (20° , 756 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HNO}_3$. Ber. N 6.1. Gef. N 6.2.

Odessa, Universität.