

	Thionyl- weinsäure- dimethyl- ester	Thionyl- weinsäuredi- äthylester	Thionyl- weinsäuredi- normal- propylester	Thionyl- traubensäure- dimethyl- ester
$[\alpha]_D$ (t = 17.5—18°)	— 61.08°	— 56.71°	— 18.54°	

Für die liebenswürdigen Ratschläge zu vorliegender Arbeit fühle ich mich Herrn Prof. Dr. Wohl zu großem Danke verpflichtet.

Die Arbeit wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

**298. P. Petrenko-Kritschenko und S. Schöttle:**  
**Über die Kondensation der Aceton-dicarbonsäureester mit**  
**Aldehyden vermittels Ammoniak und Aminen.**

[Vierte vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 21. Mai 1909.)

In einer der früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> waren die Eigenschaften des  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\gamma$ -pyridon-dicarbonsäureesters beschrieben und die Argumente, welche zugunsten der angenommenen Strukturformel sprachen, angeführt worden. In vorliegender Abhandlung führen wir weitere, auf diesem Gebiete gemachte Untersuchungen an.

Der oben erwähnte Diphenyl-pyridon-dicarbonsäureester ist leicht löslich in 3-proz. wäßriger Ätzkalilösung; er besitzt also Säurecharakter. Ferner wurde die interessante Tatsache konstatiert, daß der Ester, nach einigem Stehen in alkalischen Medien und darauffolgender Fällung durch Salzsäure, ein Produkt liefert mit dem Schmelzpunkte 145—150°, anstatt 195°. Dieser Umstand führt auf den Gedanken, daß wir es hier mit einer isomeren Form zu tun haben. Der Versuch jedoch, dieses mutmaßliche Isomere in reinem Zustande zu isolieren, gelang nicht, da bei der Krystallisation der Schmelzpunkt mehr und mehr stieg und sich dem Schmelzpunkt des Esters von normaler Struktur näherte. Wir glauben daher, daß die beobachtete Erniedrigung des Schmelzpunktes des Esters durch die Bildung der unbeständigen Enolform erklären läßt.

Das Kaliumsalz des  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\gamma$ -pyridon-dicarbonsäureesters.

Wenn man zu der alkalischen wäßrigen Lösung des Diphenyl-pyridon-dicarbonsäureesters eine konzentrierte wäßrige Lösung von

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1693 [1908].

Ätzkali hinzugefügt, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher — nach Reinigung durch Lösen in Chloroform und nachheriges Ausfällen vermittels Ligroin — einen Schmelzpunkt von 300° besitzt. Die Analyse ergab, daß wir es mit dem Kaliumsalze des erwähnten Esters zu tun haben.

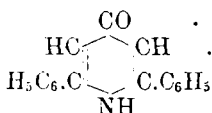
0.0802 g Sbst.: 0.0163 g  $K_2SO_4$ .

$C_{23}H_{20}O_5NK$ . Ber. K 9.11. Gef. K 9.10.

Löst man das Kaliumsalz des Esters in Wasser und fällt darauf mit Salzsäure, so erhält man den ursprünglichen Ester mit dem Schmp. 195°.

#### Darstellung des $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\gamma$ -pyridons.

Aus dem Diphenyl-pyridon-dicarbonsäureester läßt sich durch Verseifung leicht die entsprechende Säure <sup>1)</sup> erhalten, welche, bis 258° erhitzt, unter Kohlensäure-Entwicklung ein Produkt liefert von folgender Struktur:



Das  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-pyridon ist unlöslich in Wasser; leicht löst es sich in heißem Alkohol, schwer dagegen in heißem Benzol. Aus letzterem Lösungsmittel war das erhaltene Produkt umkrystallisiert worden. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 176—178°. Eine Verbindung von vorliegender Struktur ist von Feist <sup>2)</sup> beschrieben worden; letzterer fand für dieselbe einen Schmelzpunkt von 267°. Man muß jedoch annehmen, daß die von Feist erwähnte Verbindung eine andere Struktur besitzt, um so mehr, als er — außer der Stickstoff-Bestimmung — keine experimentellen Beweise anführt.

0.2069 g Sbst.: 10 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{17}H_{13}NO$ . Ber. N 5.68. Gef. N 5.65.

Das Diphenyl-pyridon löst sich leicht in schwacher wäßriger Ätzkali-Lösung; der Säurecharakter hat sich also erhalten, ungeachtet der Abspaltung von Kohlensäure. Wenn man auf eine derartige alkalische Lösung mit konzentrierter wäßriger Ätzkali-Lösung einwirkt, so erhält man das Kaliumsalz. Die Ausbeute ist hier jedoch eine bedeutend schlechtere, als wie bei der Darstellung des Kaliumsalzes des Esters. Das Kaliumsalz des Diphenyl-pyridons ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin. Das Umkrystallisieren desselben gelang nicht. Der Schmelzpunkt des Roh-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1694 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **23**, 3736 [1890].

produktes ist sehr unbestimmt: bei 60° fällt letzteres zusammen, schmilzt jedoch erst bei 114–140°.

0.1241 g Sbst.: 0.0407 g  $K_2SO_4$ .

$C_{17}H_{12}NOK$ . Ber. K 13.70. Gef. K 14.75.

Wenn durch eine Lösung des Diphenyl-pyridons in Benzol Chlorwasserstoff geleitet wird, so erhält man weiße Krystalle des salzsauren Salzes, welche einen Schmelzpunkt von 249–253° besitzen: dieselben sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Chloroform, Ligroin und Benzol. In reinem Wasser ist das salzsaure Salz des Diphenyl-pyridons unlöslich; es löst sich jedoch leicht in Wasser, welches zuvor mit 2–3 Tropfen Salzsäure angesäuert ist. Aus einer solchen Lösung wird durch Einwirkung von Platinchlorid ein gelbes Chlorplatinat gefällt, das unter Zersetzung bei 218–221° schmilzt.

0.1238 g Sbst.: 0.0258 g Pt.

$(C_{17}H_{13}NO.HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 21.55. Gef. Pt 20.84.

#### Darstellung des $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-pyridins.

Das Diphenyl-pyridin wurde auf folgende Weise erhalten: Diphenyl-pyridon-dicarbon säure wurde mit Zinkstaub gemischt (letzterer, dem Gewicht nach, in 12-mal größerer Menge, wie die Säure genommen) und in einem Rohr der Destillation unterworfen; unter Kohlensäure-Entwicklung erhält man hierbei ein Sublimat, welches, aus Alkohol umkrystalliert, bei 81–82° schmilzt.

0.1376 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{17}H_{13}N$ . Ber. N 6.07. Gef. N 6.05.

Durch Einwirkung von Platinchlorid auf die salzsaure Lösung des Diphenyl-pyridins wird ein schwer lösliches, gelbes Chlorplatinat gefällt mit dem Schmp. 205°. Nach mehrtägigem Stehen unter Wasser wird es krystallinisch (lange, dünne Nadeln) und schmilzt bei 195°. Diese Daten — Löslichkeit des Chlorplatinates, dessen Schmelzpunkt, ferner Schmelzpunkt des Diphenyl-pyridins — fallen mit den Angaben zusammen, die von Scholtz<sup>1)</sup> über das  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-pyridin gemacht worden sind.

Die Darstellung des Diphenyl-pyridins aus der von uns entdeckten Reihe von Verbindungen — Aceton-dicarbon säureester + Benzaldehyd +  $NH_3$  → Diphenyl-piperidon-dicarbon säureester → Diphenyl-pyridon-dicarbon säureester → Diphenyl-pyridin — dient als vorzügliche Bestätigung der von uns angenommenen Strukturformel.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1731 [1895].

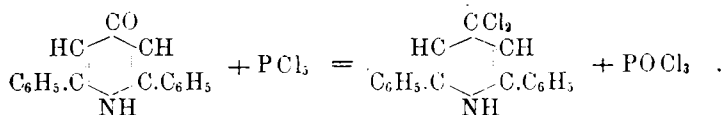
Darstellung des  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\gamma$ -chlor-pyridins.

Man mischt Diphenyl-pyridon mit der dreifachen (dem Gewichte nach) Menge Phosphorpentachlorid, durchfeuchtet mit einer geringen Menge Phosphoroxychlorid und erhitzt im Laufe von 2 Stunden auf 140—150°. Nachdem ein Teil des Phosphoroxychlorids abdestilliert ist, gießt man die erhaltene Masse in Wasser: es scheiden sich nun gelbe, zusammengeballte, in Wasser unlösliche Stücke aus, welche bei langsamer Krystallisation aus alkoholischer Lösung schöne Nadeln liefern mit dem Schmp. 72°. Es ist wichtig und muß hier erwähnt werden, daß die Einwirkung von Ammoniak keinen Einfluß auf den Schmelzpunkt hat.

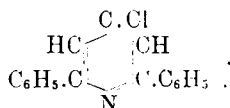
0.1354 g Subst.: 0.0736 g AgCl (nach Carius).

$C_{17}H_{12}NCl$ . Ber. Cl 13.35. Gef. Cl 13.46.

Wir haben es also mit einem Monochlorid zu tun. Seine Entstehungsreaktion verläuft nach folgendem Schema:



Das hierbei gebildete Dichlorid spaltet jedoch bei weiterem Erhitzen Chlorwasserstoff ab, und wir erhalten auf diese Weise ein Monochlorid von der Struktur:



Unter analogen Bedingungen wurde aus *N*-Methyl- $\alpha, \alpha'$ -diphenyl- $\gamma$ -pyridon ein Monochlorid erhalten. Diese Substanz ist in unserem Laboratorium von A. Liliënblüm erhalten worden und wird in kürzester Zeit eingehend beschrieben werden. Das Chlorid wird hier unter Abspaltung von Methylchlorid erhalten; man müßte also als Endresultat gleiche Produkte erwarten. In diesem letzteren Falle resultierte jedoch ein Produkt mit dem Schmp. 67°. Bearbeitet man dasselbe aber mit Ammoniak, so steigt der Schmelzpunkt und liegt bei 72°, d. h. er fällt mit dem Schmelzpunkt des oben erwähnten Produktes zusammen. Andererseits dagegen ist ein Fallen des Schmelzpunktes zu konstatieren, wenn man die Substanz mit dem Schmp. 72° in Benzol löst und Chlorwasserstoff durchleitet; man erhält hierbei Krystalle mit dem Schmp. 67°.

Die beschriebenen Versuche lassen voraussetzen, daß wir es mit einer Base und deren Salz oder mit isomeren Formen zu tun haben. Weitere Untersuchungen mußten leider zeitweilig eingestellt werden,

da es vorläufig nicht gelang, die oben beschriebenen Monochloride von neuem zu erhalten, trotzdem scheinbar dieselben Bedingungen, wie bei den früheren Versuchen eingehalten wurden. An Stelle von Monochloriden wurden bei den letzten Versuchen, wie die Analyse ergab, Dichloride erhalten, welche, nach der Krystallisation aus Alkohol, den Schmp.  $120^{\circ}$  aufwiesen; die Substanz ist in Wasser unlöslich und ändert sich nicht bei der Einwirkung des kalten wäßrigen Ammoniaks.

0.1038 g Sbst.: 0.0974 g AgCl.

$C_{17}H_{13}NCl_2$ . Ber. Cl 23.4. Gef. Cl 23.2.

Es ist möglich, daß die Bildung von Mono- oder Dichlorid in Abhängigkeit von der Dauer des Erhitzens vor sich geht.

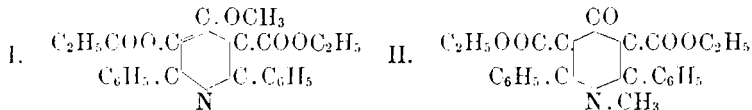
#### Methylierung des $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\gamma$ -pyridon-dicarbon-säureesters.

Die Einführung der Methylgruppe in den Diphenyl-pyridon-dicarbon-säureester läßt sich unter Beobachtung folgender Bedingungen bewerkstelligen. Den genannten Ester erwärmt man eine halbe Stunde lang mit schwacher (5-proz.) alkoholischer Ätzkalilösung, verdampft darauf den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und läßt, nach Zusatz von Jodmethyl, unter häufigem Umschütteln 12 Stunden lang stehen. Beim Entfernen des Jodmethyls durch Erwärmen auf dem Dampfbade fällt sofort ein Niederschlag aus, welcher, nach der Krystallisation, bei  $244^{\circ}$  schmilzt, d. h. man erhält das Methylsubstitutionsprodukt des Diphenyl-pyridon-dicarbon-säureesters mit am Stickstoff befindlicher Methylgruppe. Zur Kontrolle wurde dieser Ester verseift; es wurde hierbei die entsprechende, bei  $270^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzende Säure erhalten, was gleichfalls übereinstimmt mit den Daten der Lilienblümschen Arbeit, die in nächster Zeit veröffentlicht werden wird.

Die Reaktion mit Jodmethyl geht auch noch in anderer Richtung vor sich. So fällt nach dem Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure ein Produkt aus, das ein wenig verunreinigt ist durch den unveränderten Ester, den man jedoch leicht ausschalten kann durch vorhergehende Ausfällung desselben aus alkalischer Lösung mittels Kohlensäure. Die auf diese Weise erhaltene rohe Säure schmilzt bei  $125^{\circ}$ . Das Vorhandensein der Methylgruppe in letzterer wurde bewiesen durch Überführen in die schon bekannte Methylsubstitutionsverbindung, worüber weiter unten ausführlicher die Rede sein soll. Um die Frage über den Charakter der Säure zu entscheiden, haben wir das Silbersalz dargestellt und zwar durch Fällen der ammoniakalischen Säurelösung mit Silbernitratlösung; die Analyse des Salzes ergab 30.6 % Silber.

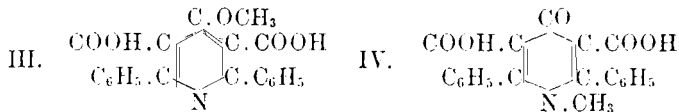
0.1510 g Sbst.: 0.0462 g Ag.

Der Berechnung nach würden dem Salz einer zweibasischen Säure ( $C_{20}H_{13}O_5NaAg_2$ ) 38.3 % Silber entsprechen, einer einbasischen Säure ( $C_{22}H_{18}NO_5Ag$ ) dagegen 22.3 % Silber. Somit ergab die Analyse, daß wir es mit einem Gemenge von ein- und zweibasischer Säure zu tun haben. Es wurde deshalb beschlossen, das Gemenge dieser Säuren in den Ester überzuführen und zwar durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz unter gleichzeitigem Erwärmen. Man erhält hierbei, in schlechter Ausbeute, einen Ester, welcher leicht löslich ist in Alkohol, Benzol und Chloroform, sich jedoch schwerer löst in Ligroin; aus letzterem Lösungsmittel fallen nach längerem Stehen kleine Krystalle aus mit dem Schmp. 189°. Wichtig ist der Umstand, daß dieser Ester in wäßrigen Ätzkalilösungen unlöslich ist, welche Tatsache auf das Fehlen der Imido- oder Hydroxylgruppe hinweist. Für diesen Ester nehmen wir folgende Struktur (I) an:



Er stellt somit ein Isomeres des von Lilienblum erhaltenen Esters (II) vor, dessen Schmelzpunkt bei 244° liegt.

Interessant ist auch der Umstand, daß bei einstündigem Erhitzen der mutmaßlichen isomeren Säure (III) vom Schmp. 125° mit konzentrierter alkoholischer Ätzkalilösung, in guter Ausbeute eine Säure von der Struktur (IV) und dem Schmp. 270° erhalten wird, was



unter anderem als Beweis dienen kann für das Vorhandensein einer Methylgruppe in ersterer Verbindung.

Das Studium der Methylierungsreaktion der Diphenyl-pyridon-dicarbon säureesters wird zwecks Kontrolle der ausgesprochenen Voraussetzungen noch weiter fortgesetzt werden.

Odessa, Universität.