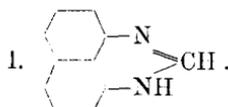


538. Franz Sachs und M. Steiner: Über Ringschlüsse
in Peristellung der Naphthalinreihe. II.

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Vor einigen Monaten hat F. Sachs mit einer Reihe von Mitarbeitern in einer umfangreichen Arbeit in den *Ann. d. Chem.* **365**, 53—167 eine ausführliche Untersuchung über Derivate des 1.8-Naphthylendiamins veröffentlicht, bei denen die beiden Stickstoffatome des Diamins durch ein hinzutretendes Kohlenstoffatom unter Bildung eines neuen, in Peristellung befindlichen sechsgliedrigen Ringes mit einander verknüpft waren. Die Stammsubstanz der ganzen Reihe von Verbindungen, die durch Einwirkung von Ameisensäure auf das Diamin erhalten wurde, war dort mit dem Namen »Perimidin« (Formel I) bezeichnet worden.

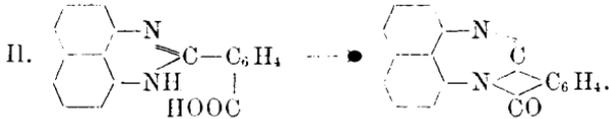


In der vorliegenden Arbeit geben wir Ergänzungen zu der ersten Arbeit, indem wir einige homologe Perimidine, das Isopropyl-, Butyl-, Methoxyphenyl- und die drei Nitrophenyl-perimidine, beschreiben, sowie in 2-Stellung durch ein ungesättigtes Radikal substituierte Perimidine, das Methyl-vinyl- und Phenyl-vinyl-perimidin. In diesen beiden Verbindungen trat der farbvertiefende Einfluß der neuen Doppelbindung auf das Perimidin deutlich zutage, denn das aus Naphthylendiamin und Zimtsäurechlorid erhaltene Produkt ist dunkelrot, das Derivat der Crotonsäure dunkelgelb, während die aliphatisch substituierten Körper nur grünlichgelb sind. Diese Verbindungen wurden meist nach den in der ausführlichen Mitteilung beschriebenen Verfahren dargestellt, z. B. durch Einwirkung der entsprechenden Säurechloride auf das Diamin in Eisessig oder Benzollösung. Bei Anwendung der letzteren erhielt man bessere Resultate, wenn man in Anlehnung an die Vorschrift von Franzen¹⁾ zur Acylierung von Aminen nicht das freie Diamin, sondern sein salzsaures Salz benutzte.

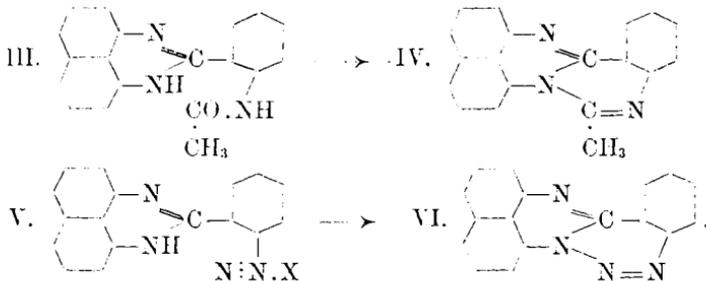
Das durch die Reduktion des *o*-Nitrophenyl-perimidins erhaltliche *o*-Aminoderivat war insofern von Interesse, als es gelang, aus ihm nach zwei Reaktionen zu Verbindungen zu gelangen, die wieder ein neues Ringsystem enthalten, nämlich durch Acetylierung und durch Diazotierung. In beiden Fällen beteiligt sich an

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2465 [1909].

dem neuen Ringschluß das Wasserstoffatom der Iminogruppe des Perimidins, das ja auch nach den in der I. Mitteilung angegebenen Tatsachen sich als leicht beweglich erweist. Es sei hier z. B. an die Wasserabspaltung des *o*-Carboxyphenyl-perimidins (II) erinnert:



In ähnlicher Weise erfolgt der Ringschluß bei der Acetylierung des *o*-Aminophenyl-perimidins; zunächst bildet sich das normale Monoacetylderivat III, das dann unter dem Einfluß des überschüssigen Essigsäureanhydrids weiter Wasser verliert unter Bildung eines Anhydroderivates IV. In analoger Weise spaltet sich aus dem bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin zunächst entstehenden Diazoniumsalz V das labile Wasserstoffatom unter Bildung eines azimidähnlichen, dunkelroten Körpers VI ab, der so schnell entsteht, daß man auf diesem Wege von der Aminverbindung aus keine Kuppelungen zu Azofarbstoffen machen kann. Das entstandene Anhydroderivat ist recht indifferent, besitzt es doch keine beweglichen Wasserstoffatome; durch Alkalien wird es nicht verändert, durch starke Mineralsäuren unter Bildung leicht dissoziierender Salze dunkelblau gefärbt. Beim Erhitzen verpufft es schwach.



Die dem Perimidin in vielen Beziehungen analogen Benzimidazole sind einer ähnlichen Behandlung schon vor längerer Zeit von St. v. Niementowski unterworfen worden, vergl. diese Berichte **30**, 3066 [1897]; **31**, 314 [1898]; **32**, 1456 [1899].

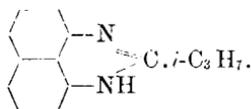
Experimenteller Teil.

1,8-Naphthylendiamin und Isobuttersäure: 2-Isopropylperimidin.

Zu 2 g Diamin werden 2.1 g Isobuttersäureanhydrid tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktion, bei der zunächst Erwärmung eintritt,

wird durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vervollständigt. Hierauf kühlt man die zähflüssige, dunkelrote Masse bis zu ihrer Erstarrung ab. Das Reaktionsprodukt wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung etwa 25 Minuten lang trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Es setzt sich allmählich ein glitzernder, grünlicher Niederschlag ab, der abgesaugt und getrocknet wird. Dieses salzsaure Salz krystallisiert (aus Wasser) in gelblich-grünen Nadeln und zersetzt sich über 260°. Es wird zur Gewinnung der Base in heißem Wasser gelöst und vorsichtig mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Der nun entstehende gelbgrüne Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.

Der Körper hat die folgende Zusammensetzung:



Die Base ist schon in der Kälte in absolutem Alkohol, Benzol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Äther, Essigäther, Essigsäure und verdünntem Alkohol löslich; nur in Wasser ist sie unlöslich. Sie wird am besten aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Gelblichgrüne Nadeln vom Schmp. 87°. Die Ausbeute beträgt an 100 %.

0.1362 g Sbst.: 0.3980 g CO₂, 0.0841 g H₂O.

C₁₄H₁₄N₂. Ber. C 79.95, H 6.72.

Gef. » 79.70, » 6.91.

Für das bei der Darstellung zunächst erhaltene Hydrochlorid ergibt die Analyse folgende Werte: aus 0.1286 g Sbst. wurden 0.0754 g AgCl erhalten.

C₁₄H₁₅N₂Cl. Ber. Cl 14.38. Gef. Cl 14.46.

Das schwerlösliche Nitrat wird aus der verdünnten, essigsäuren Lösung der Base durch eine wäßrige Lösung von Kaliumnitrat in gelbgrünen Nadeln erhalten. Es zersetzt sich von ungefähr 240° an.

0.1445 g Sbst.: 19 ccm N (19°, 774 mm).

C₁₄H₁₅N₃O₃. Ber. N 15.39. Gef. N 15.32.

2-Butyl-perimidin.

Die Darstellung ist der vorangehenden analog. Angewandte Mengen 2 g Diamin und 2.4 g Valeriansäureanhydrid.

Das zuerst abgeschiedene Hydrochlorid wird in Wasser gelöst und die Base durch Ammoniak ausgefällt. Der blattgrüne Niederschlag wird filtriert, gewaschen und getrocknet. Er ist glatt in Äther, Methylalkohol, Chloroform, Essigäther und Aceton, gut auch in absolutem Alkohol und Benzol löslich. Man kann den Körper aus Ligroin oder

aus 30-prozentigem Alkohol rein bekommen. Er hat dann die Zusammensetzung:



Schmp. 165° (unscharf). Ausbeute über 90 %.

0.1356 g Sbst.: 0.4000 g CO₂, 0.0876 g H₂O.

C₁₅H₁₆N₂. Ber. C 80.30, H 7.20.

Gef. » 80.45, » 7.23.

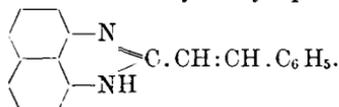
Das Hydrochlorid bildet gelbgrüne Nadeln (aus Wasser), die sich von 245° an zersetzen und bei 252–253° völlig schmelzen.

0.1345 g Sbst.: 0.0738 g AgCl.

C₁₅H₁₇N₂Cl. Ber. Cl 13.61. Gef. Cl 13.56.

Naphthylendiamin und ungesättigte Säuren.

Zimtsäure: 2-Phenylvinyl-perimidin,



Das salzsaure Salz des Körpers kann unmittelbar aus 2 g Naphthylendiamin und 2.2 g Zimtsäurechlorid erhalten werden. Da die Reaktion äußerst heftig verläuft, ist gut zu kühlen. Das Kondensationsprodukt löst man am besten in absolutem Alkohol, filtriert von einem Niederschlag ab und leitet in das Filtrat zur völligen Abscheidung des Hydrochlorids etwas trocknes Salzsäuregas ein. Das Salz fällt in schönen, dunkelroten Prismen aus, die sich von 230° an zersetzen.

Die Base wird aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids durch verdünntes Ammoniak gefällt.

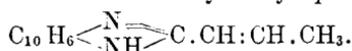
Das Phenylvinyl-perimidin ist glatt in der Kälte in absolutem Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton, ferner gut in verdünntem Alkohol, Benzol, Essigäther, Äther, mäßig in Ligroin löslich; aus dem letzteren wird es umkrystallisiert. Schmp. 136°. Dunkelrote Krystalle.

0.1449 g Sbst.: 0.4493 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 768 mm).

C₁₉H₁₄N₂. Ber. C 84.41, H 5.22, N 10.37.

Gef. » 84.56, » 5.32, » 10.11.

Crotonsäure: 2-Methylvinyl-perimidin,



Crotonylchlorid wird mit 1.8-Naphthylendiamin (in Benzol gelöst) in Reaktion gebracht. Es fällt ein rotgelber Niederschlag aus, der sich beim Stehen verdichtet.

Aus dem Hydrochlorid wird in der bekannten Weise die Base gewonnen. Diese bildet dunkelgelbe Prismen, die bei etwa 140° gänzlich zusammenschmolzen, nachdem sie sich schon vorher ein wenig zersetzt hatten. Sie sind mit größter Leichtigkeit in Benzol, Äther, Essigäther, absolutem Alkohol, Essigsäure, Chloroform, Methylalkohol und Eisessig löslich. Während sie in Wasser unlöslich sind, lassen sie sich aus 30-prozentigem Alkohol gut umkrystallisieren.

0.1315 g Sbst.: 0.3878 g CO_2 , 0.0995 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 80.72, H 5.82.

Gef. » 80.42, » 5.91.

Naphthylendiamin und substituierte Benzoesäuren.

Anissäure: 2-*p*-Methoxyphenyl-perimidin.

1.6 g Naphthylendiamin wurden in Benzol gelöst und hierzu 1.7 g Anissäurechlorid in der Kälte hinzugefügt. Es entsteht momentan eine weißlichbraune Fällung.

Das so entstandene salzsaure Salz des Methoxyphenyl-perimidius wird in Wasser aufgelöst, filtriert und auf gekühlte Ammoniak-Lösung gegossen. Es entsteht ein gelbgrüner Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wird.

Die Base ist bereits in der Kälte löslich in Methylalkohol, Eisessig, Chloroform, gut löslich in absolutem Alkohol und 50-prozentiger Essigsäure, dagegen nur mäßig in Äther und Ligroin und fast gar nicht in Wasser. Sie wird aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert und in goldgelben Nadeln (vom Schmp. 205°) erhalten.

Die Ausbeute, die bei diesem Verfahren 90 % nicht übersteigt, kann nach einer anderen, der von Franzen kürzlich zur Acylierung von Aminen beschriebenen nachgebildeten Methode quantitativ gestaltet werden.

2 g salzsaures Naphthylendiamin werden fein gepulvert, in Benzol suspendiert und mit einer molekularen Menge von Anissäurechlorid 4—5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das vorerst weiße salzsaure Naphthylendiamin wird mit der Zeit durch das sich bildende Perimidinderivat gelblich gefärbt, und unter den Prismen treten Nadeln auf. Wenn schließlich eine Probe des Reaktionsproduktes bei der mikroskopischen Untersuchung nur noch gelbe, verfilzte Nadeln erkennen läßt und die prismatischen Krystalle völlig verschwunden sind, ist der Prozeß als beendet anzusehen.

Die Ausbeute ist nach dem eben beschriebenen Verfahren nicht nur reichlicher, sondern man bekommt auch das Perimidinderivat sofort in fast ganz reinem Zustande. Denn das salzsaure Naphthyl-

diamin, das bei der anderen Methode als Nebenprodukt auftritt, kann hier völlig umgewandelt werden.

0.1658 g Sbst.: 0.4779 g CO₂, 0.0788 g H₂O.

C₁₈H₁₄N₂O. Ber. C 78.79, H 5.15.

Gef. » 78.61, » 5.32.

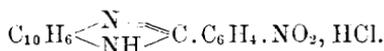
Das Hydrochlorid zersetzt sich von 260° an und schmilzt über 280° zusammen. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

0.1519 g Sbst.: 12.1 ccm N (21°, 773 mm).

C₁₈H₁₅N₂OCl. Ber. N 9.02. Gef. N 9.17.

Naphthylendiamin und Nitro-benzoesäuren: 2-*o*-Nitrophenyl-perimidin.

1.6 g Diamin werden in Eisessig gelöst und hierzu 1.9 g *o*-Nitrobenzoylchlorid unter Kühlung tropfenweise hinzugegeben. Es fällt ein rötlichbrauner Körper aus, der, wie sich später zeigt, die folgende Konstitution hat:



Nachdem man durch Auflösen des Hydrochlorids in Wasser und Neutralisierung dieser Flüssigkeit die Base dargestellt hat, wird letztere n heißem Ligroin gereinigt. Das *o*-Nitrophenylperimidin bildet hellrote Nadelchen vom Schmp. 177°, die in der Kälte in Aceton, Chloroform, Essigäther, Äther und sonst noch in absolutem Alkohol, Benzol, Eisessig, Essigsäure, ein wenig auch in Petroläther und Wasser löslich sind. Die Ausbeute erreicht 85 %.

0.1443 g Sbst.: 0.3735 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 20.1 ccm N (18°, 768 mm).

C₁₇H₁₁N₃O₂. Ber. C 70.56, H 3.84, N 14.54.

Gef. » 70.59, » 3.86, » 14.45.

2-*o*-Aminophenyl-perimidin, C₁₀H₆ $\left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

Die Reduktion des *o*-Nitroderivates bot ebenso wie die des *o*-Nitrobenzonitrils Schwierigkeiten (sterische Hinderung?). Am besten gelang sie nach folgendem Verfahren.

2 g des Nitroderivates wurden ungefähr eine halbe Stunde lang mit Zink und 50-prozentiger Essigsäure, die durch ein wenig Eisessig verstärkt worden war, am Rückflußkühler gekocht. Von der ungelösten anorganischen Substanz wurde abfiltriert und nun Schwefelwasserstoff bis zum völligen Absitzen des Zinksulfids eingeleitet (etwa eine Stunde laug). Der Niederschlag wurde abgesaugt, das Filtrat zur Hälfte eingedampft und unter starker Kühlung vorsichtig tropfenweise mit verdünntem Ammoniak bis zur schwach alkalischen Re-

aktion versetzt. Man läßt den abgeschiedenen, grünlichgelben Niederschlag absitzen und filtriert nach einiger Zeit.

Das *o*-Amidophenyl-perimidin schmilzt zwischen 148—150° und kann aus 30-prozentigem Alkohol in dunkelgelben, verfilzten Prismen erhalten werden. Es ist glatt in der Kälte in Aceton, absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigsäure, Methylalkohol, Äther und Essigäther löslich; in Wasser löst es sich fast gar nicht.

0.1660 g Sbst.: 0.4782 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₁₇H₁₃N₃. Ber. C 78.72, H 5.06.

Gef. » 78.55, » 5.03.

Die Ausbeute an reinem Material beläuft sich auf 75 %.

2-*m*-Nitrophenyl-perimidin, C₁₀H₆ $\left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

2 g Diamin werden in Eisessig aufgenommen und bei gewöhnlicher Temperatur mit 2.4 g geschmolzenem *m*-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Es entsteht sofort ein prachtvoller, scharlachroter Niederschlag, der nun in Wasser gelöst und mit Alkali behandelt wird. Das *m*-Nitrophenyl-perimidin bildet dunkelrote, verfilzte Nadeln, die sich von 184° an zersetzen. Die Ausbeute beträgt 90 % der Theorie. Es ist in Wasser unlöslich, sonst jedoch in absolutem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Äther, Essigäther und Methylalkohol schon in der Kälte löslich. Wird aus 40-prozentigem Alkohol umkrystallisiert.

0.1362 g Sbst.: 0.3508 g CO₂, 0.0486 g H₂O.

C₁₇H₁₁N₃O₂. Ber. C 70.56, H 3.84.

Gef. » 70.25, » 3.99.

Die Reduktion, die durch Erhitzen mit Zink und 50-prozentiger Essigsäure (ein Zusatz von Eisessig — wie bei der *o*-Verbindung — ist schädlich) bewirkt wird, führt zum

2-*m*-Amidophenyl-perimidin, C₁₀H₆ $\left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

Das *m*-Amidophenylperimidin krystallisiert (aus 30-prozentigem Alkohol) in rötlichgelben Prismen vom Schmp. 175—180°. Es ist überdies in absol. Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Äther sehr leicht, in Ligroin mäßig und in Wasser überhaupt nicht löslich.

0.1665 g Sbst.: 23.8 ccm N (20°, 763 mm).

C₁₇H₁₃N₃. Ber. N 16.22. Gef. N 16.34.

2-*p*-Nitrophenyl-perimidin, C₁₀H₆ $\left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

Die Darstellung gleicht jener des *m*-Derivates; doch ist bei der Ausfällung der Base zu beachten, daß möglichst schnell zu filtrieren ist, da sich sonst der rotviolette Niederschlag dunkler färbt. Das

p-Nitrophenylperimidin besteht aus kupferfarbigen Nadelchen, die keinen Schmelzpunkt haben, sondern sich oberhalb 180° zersetzen.

0.1494 g Sbst.: 18.7 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{17}H_{11}N_3O_2$. Ber. N 14.54. Gef. N 14.32.

Durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure gelangt man zum

2-*p*-Amidophenyl-perimidin, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} N= \\ NH \end{array} \right\rangle C_6H_4.NH_2$.

Dieser Körper krystallisiert in gelben, fächerförmig angeordneten, kleinen Nadeln (aus Benzol). Schmp. 205° (unscharf: Zersetzung vorher). Das *p*-Amidophenylperimidin ist mit großer Leichtigkeit sowohl in absolutem wie in verdünntem Alkohol, ferner in Aceton, Chloroform, Äther und beim Kochen, zum Unterschiede von den übrigen Amidophenylperimidinen, in Wasser löslich; dagegen ist es in Ligroin fast unlöslich.

0.1546 g Sbst.: 0.4445 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 20.6 ccm N (23°, 760 mm).

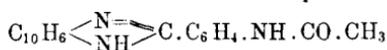
$C_{17}H_{13}N_3$. Ber. C 78.72, H 5.06, N 16.22.

Gef. » 78.41, » 5.10, » 16.06.

Ein schwerlösliches Nitrat wird aus essigsaurer Lösung mit Kaliumnitrat in schönen, gelben Nadeln erhalten.

Acetylderivat des *p*-Amidophenyl-perimidins.

Wenn man das *p*-Amidophenylperimidin in einem Überschuß von Essigsäureanhydrid kocht, so entsteht die Monoacetylverbindung. Das Ausgangsmaterial löst sich schon nach kurzer Zeit in Essigsäureanhydrid vollständig auf. Die Flüssigkeit, die eine tiefrote Färbung angenommen hat, wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und die ausfallende gelbe Masse filtriert, gewaschen und getrocknet. Der Körper zersetzt sich langsam oberhalb 200°. Er wird aus 30-prozentigem Alkohol in kleinen, gelben Oktaedern erhalten. Auch aus Benzol läßt er sich umkrystallisieren. In absolutem Alkohol ist er sehr leicht, in Wasser kaum löslich. Dem Körper kommt die folgende Formel



zu.

0.1175 g Sbst.: 14.5 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{19}H_{15}N_3O$. Ber. N 13.96. Gef. N 14.08.

Ringschlüsse beim *o*-Amidophenyl-perimidin.

a) Anhydro-acetylverbindung, Formel IV, S. 3675.

Bei der Behandlung des *o*-Amidophenylperimidins mit Essigsäureanhydrid war — neben den Möglichkeiten, die schon bei der *p*-Verbindung bestanden (Bildung von Mono- oder Diacetylderivat) — noch denkbar, daß aus dem zuerst entstandenen Monoacetylkörper durch

Wasseraustritt ein neuer Ringschluß statt hatte, vergl. Einleitung. Die Analyse zeigte, daß tatsächlich dieser Ringschluß eingetreten war.

0.1285 g Sbst.: 0.3780 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1250 g Sbst.: 16 ccm N (20°, 763 mm).

C₁₉H₁₅N₃O. Ber. C 75.72, H 5.02, N 13.96.

C₁₉H₁₃N₃. Ber. » 80.53, » 4.63, » 14.85.

Gef. » 80.23, » 4.58, » 14.63.

Dieses Anhydroacetylderivat des *o*-Amidophenylperimidins schmilzt unscharf zwischen 139° und 141°. Es krystallisiert aus 30-prozentigem Alkohol in goldgelben, verfilzten Nadeln, kann jedoch auch analysenrein erhalten werden, wenn man das Rohprodukt in kaltem Aceton löst, vom etwa vorhandenen Rückstand filtriert und dann langsam mit Wasser ausfällt. Bei Wiederholung der Operation bekommt man schließlich gut krystallisierende Substanz. Die Löslichkeit ist außerdem noch in Methylalkohol, Benzol, Essigsäure, Chloroform, Äther, Essigäther, Eisessig sehr groß.

Bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man zuerst eine gelbe Flüssigkeit, die allmählich intensiv rot wird, doch einen Stich ins Gelbe nicht verliert. Verdünnte Schwefelsäure ruft eine ähnliche Wirkung hervor, nur sind die Farben heller.

b) Azoimid des *o*-Amidophenyl-perimidins, Formel VI, S. 3675.

Molekulare Mengen von möglichst reinem *o*-Amidophenylperimidin werden in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge von Natriumnitrit (in Wasser) unter starker Kühlung diazotiert. Es fällt ein dunkelroter Niederschlag aus, der in Aceton gelöst wird und bei Zusatz von Wasser sich in rötlichbraunen, verfilzten Nadeln wieder abscheidet.

Der Körper hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei 140° plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit. Er ist gut in absolutem Alkohol, Äther, Aceton, Methylalkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol und Essigäther, beim Erhitzen auch in verdünnter Schwefelsäure, gar nicht in Wasser löslich. Er kann aus verdünntem Alkohol gereinigt werden, doch genügt die Auflösung in Aceton mit vorsichtiger Fällung durch Wasser.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Azoimid mit grüner Farbe, die sich jedoch beim Kochen verändert. Wenn man die Substanz längere Zeit in verdünnter Schwefelsäure stehen läßt, so nimmt sie eine blaviolette Farbe an. Allein auch beim Erhitzen auf 50–60° wird die Verbindung mit Schwefelsäure nicht so innig, daß sich die Bildung eines schwefelsauren Salzes nachweisen ließe. Man kann vielmehr den größten Teil der Base durch Auflösung in Aceton

wieder zurückerhalten. Auch gegen Alkalien ist sie sehr widerstandsfähig. In verdünnter Salzsäure löst sich das Azoimid mit blauer Farbe. Die Analyse beweist die folgende Zusammensetzung der Formel VI.

0.1249 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0431 g H₂O. — 0.1047 g Sbst.: 19.2 ccm N (23°, 760 mm).

C₁₇H₁₀N₄. Ber. C 75.52, H 3.73, N 20.75.
Gef. » 75.24, » 3.86, » 20.56.

539. P. Petrenko-Kritschenko:

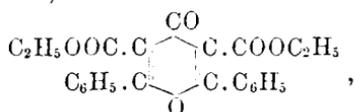
Über die Kondensation der Aceton-dicarbon säureester mit Aldehyden vermittels Ammoniak und Aminen.

[Fünfte Mitteilung¹⁾]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

In der vorigen Mitteilung war die Struktur der in meinem Laboratorium aus Acetondicarbon säureester synthetisch erhaltenen substituierten Piperidone und Pyridone auf Grund ihres Überganges in α, α' -Diphenylpyridin festgestellt worden.

Diese Begründung der Strukturformel durch die pyrochemische Überführung in Diphenylpyridin kann ich jetzt durch die Ergebnisse des Studiums einer bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktion ergänzen. Bereitet man nach Pechmann²⁾ den Diphenyl-pyridon-dicarbon säureester,



mit dem Schmp. 140.5° und löst ihn in alkoholischer Ammoniaklösung, so scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle aus, welche bei 195° schmelzen.

0.127 g Sbst.: 4.3 ccm N (18°, 763 mm).

C₂₃H₂₁O₅N Ber. N 3.6. Gef. N 3.9.

Augenscheinlich ging hier ein Austausch von einem Atom Sauerstoff gegen NH vor sich. Ganz denselben Schmelzpunkt und dieselbe Löslichkeit besitzt auch der in unserem Laboratorium von Petrow

¹⁾ Die ersten vier Mitteilungen: Diese Berichte **39**, 1358 [1906]; **40**, 2882 [1907]; **41**, 1692 [1908]; **42**, 2020 [1909].

²⁾ Ann. d. Chem. **261**, 189.