

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:

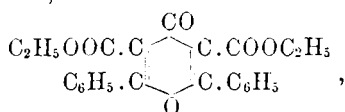
Über die Kondensation der Aceton-dicarbon säureester mit Aldehyden vermittels Ammoniak und Aminen.

[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.

durch Oxydation des Diphenyl-piperidon-dicarbon säureesters erhaltene Ester¹⁾. Zur endgültigen Identitätsfeststellung wurde der aus dem Pechmannschen Pyronderivat erhaltene Ester mit Kalilauge verseift und zwar unter Bedingungen, wie solche in der dritten Mitteilung beschrieben worden sind; man erhielt hierbei die Petrowsche Säure, die unter Zersetzung bei 258° schmilzt.

Es ist dieses eine neue Bestätigung der Strukturformeln, welche ich für die Kondensationsprodukte des Acetondicarbon säureesters mit Ammoniak und Aminen gegeben habe. C. Mayer²⁾, welcher gleichfalls diese Reaktion studiert hat, führt zugunsten der Annahme von cyclischen Formeln der Kondensationsprodukte nicht die geringsten Argumente an.

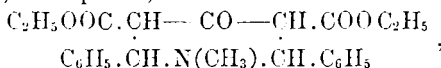
In der vorigen Mitteilung waren die Kaliumverbindungen des Diphenyl- γ -pyridons und seines Derivats beschrieben worden³⁾; hierdurch wird zum ersten Mal die Existenz von Metallderivaten des γ -Pyridons festgestellt. Conrad und Guthzeit⁴⁾, welche eines der γ -Pyronderivate, den Lutidondicarbon säureester, näher studiert haben, hatten die sauren Eigenschaften der Substanz nicht bemerkt; dieser Fehler ist, wie bald mitgeteilt werden soll, in meinem Laboratorium durch die Arbeit von Sabanejew richtig gestellt worden.

Gehen wir nun an die Beschreibung der Kondensationsprodukte des Acetondicarbon säureesters mit Benzaldehyd und Aminen.

Kondensation des Aceton-dicarbon säureesters mit Benzaldehyd und Methylamin.

(In Gemeinschaft mit A. Lilienblüm.)

Läßt man auf ein abgekühltes Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbon säureester und 2 Mol. Benzaldehyd 1—1½ Mol. Methylamin einwirken, so verdickt sich das Gemenge allmählich und erstarrt zu einer zähen Masse. Um die Kondensationsprodukte zu isolieren, haben wir die Masse, nachdem sie einige Zeit gestanden hatte, in Benzol gelöst, die Benzollösung von der Wasserschicht abgehoben, durch ein trocknes Filter gegossen und dann unter Abkühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Es scheidet sich hierbei das salzsaure Salz der Pyridonbase aus, Schmp. 195—200°. Dieses Salz, sowie die aus ihm abgetrennte Base, Schmp. 86°,



sind schon in meiner zweiten Mitteilung beschrieben worden⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1693 [1908]. ²⁾ Bull. soc. chim. [3] **33**, 498.

³⁾ Diese Berichte **42**, 2020 und 2021 [1909].

⁴⁾ Diese Berichte **20**, 155 [1887]. ⁵⁾ Diese Berichte **40**, 2884 [1907].

Jetzt können wir hinzufügen, daß diese Piperidonbase, wenn auch nicht so leicht, wie die früher beschriebene, niedrigere homologe Verbindung¹⁾ außer den gewöhnlichen, in Wasser unlöslichen — noch anomale, in Wasser lösliche Salze geben kann. Ein derartiges Salz wurde von L. Dementjew auf folgende Weise erhalten. Die Base wurde in heißem Alkohol gelöst; nach dem Erkalten wurden der Lösung einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt. Die von dem entstandenen Niederschläge abfiltrierte Lösung wurde bis zur Trübung mit Wasser verdünnt; die Trübung wurde gleichfalls durch Filtration beseitigt. Mit Hilfe dieser Lösung des anomalen Salzes wurden das Chlorplatinat und das salpetersaure Salz erhalten; beide sind in Wasser schwer löslich. Zu einem Teile der Flüssigkeit wurde Platinchlorid, zum anderen Salpetersäure hinzugefügt; nach ungefähr 10 Minuten begann in beiden Portionen die Bildung der Niederschläge. Das abfiltrierte Chlorplatinat wurde mit einer geringen Menge Alkohol, der Nitrat-Niederschlag mit Wasser ausgewaschen. Die Analyse des Chlorplatinats ergab:

0.1161 g Sbst.: 0.018 g Pt.

$(C_{24}H_{27}O_5N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 15.8. Gef. Pt 15.5.

Die Analyse des salpetersauren Salzes:

0.1622 g Sbst.: 9.3 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{24}H_{27}O_5N.HNO_3$. Ber. N 5.8. Gef. N 6.3.

Der Schmelzpunkt der Krystalle des salpetersauren Salzes liegt bei 137—139°; bei Einwirkung von Ammoniak erhält man wieder die unveränderte Base mit dem Schmp. 86°.

Kehren wir nun zu den ursprünglichen Kondensationsprodukten des Acetondicarbonsäureesters zurück. Filtriert man die mit Salzsäure gesättigte Benzollösung der Kondensationsprodukte von dem früher erwähnten Salzniederschlag — Schmp. 195—200° — ab, so scheidet sich nach einigen Tagen aus der Mutterlauge ein anderes salzsaures Salz aus. Dies ist in Wasser unlöslich, löslich jedoch in Benzol, Alkohol und heißer Essigsäure; es schmilzt bei ungefähr 153°. Bei Einwirkung von wäßrigem Ammoniak erhält man eine neue Piperidonbase, welche nach der Krystallisation bei 138° schmilzt. Diese ist, analog der früher beschriebenen, bei 86° schmelzenden Base, löslich in kaltem Benzol, mäßig in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol; in Wasser ist sie unlöslich. Mit Eisenchlorid geben beide Basen in alkoholischer Lösung intensive Rotfärbung. Die Analyse der Base mit dem Schmp. 138° ergab folgendes Resultat.

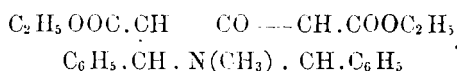
0.1723 g Sbst.: 0.4463 g CO₂, 0.0967 g H₂O. — 0.1447 g Sbst.: 5.15 ccm N (24°, 759 mm.)

$C_{24}H_{27}O_5N$. Ber. C 70.4, H 6.6, N 3.4.

Gef. » 70.6, » 6.2, » 4.0.

¹⁾ Diese Berichte 41, 1695 [1908].

Beide Basen erweisen sich somit als Isomere und zwar, wie weiter gezeigt werden soll, als Stereoisomere mit 4 asymmetrischen Kohlenstoffatomen von der Formel



Die Molekulargewichtsbestimmung ergab Folgendes:

0.3823 g Sbst. in 13.18 g Benzol. Gefrierpunktniedrigung — 0.39°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}$. Ber. M 409. Gef. M 365.

Löst man die Piperidonbase vom Schmp. 138° in Alkohol und säuert die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure an, so fällt, bei weiterer Verdünnung mit Wasser, die Substanz, infolge der Bildung von anomalem Salz, nicht aus. Aus einer solchen Lösung fällt, bei Einwirkung von N_2O_5 unter Abkühlung, das schwer lösliche salpétrigsaure Salz aus. Noch bequemer läßt sich dieses Salz auf analoge Weise aus einer essigsäuren Lösung der Base darstellen. Das aus Alkohol umkrystallisierte Salz schmilzt unter Zersetzung bei 108° und gibt die Liebermannsche Reaktion. Bei Einwirkung von wäßrigem Ammoniak scheidet sich aus dem Salze die unveränderte Base, Schmp. 138°, aus. Augenscheinlich haben wir es hier mit keiner Nitrosoverbindung, sondern mit einem Salze der salpétrigen Säure zu tun.

0.151 g Sbst.: 7.9 ccm N (19°, 763 mm.)

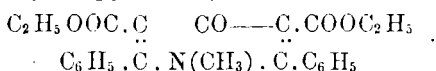
$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HNO}_2$. Ber. N 6.1. Gef. N 6.1.

Die salzsauren Salze beider Basen — Schmp. 138° und 86° — werden leicht durch Chromsäure oxydiert, und zwar zu ein und demselben Produkt. Zwecks Oxydation gießt man zum Salz Eisessig, erwärmt das Gemisch auf siedendem Wasserbade und fügt zu ihm allmählich in Portionen eine heiße Lösung von Chromsäure in Eisessig hinzu. Das Salz und Chromsäure nimmt man zu gleichen Teilen. Die Oxydation dauert ungefähr eine halbe Stunde. Nach Beendigung der Reaktion wird die abgekühlte Essigsäurelösung mit Wasser verdünnt, wobei sich Krystalle des Oxydationsproduktes ausscheiden. Das aus Alkohol umkrystallisierte Oxydationsprodukt schmilzt bei 244°, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol. Die Oxydation der Salze beider Basen ergibt 70—80% der theoretischen Ausbeute; bei der Oxydation der Basen selbst war aber die Ausbeute eine äußerst geringe.

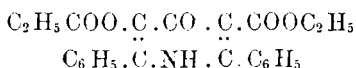
0.1663 g Sbst.: 0.4307 g CO_2 , 0.0916 g H_2O . — 0.1553 g Sbst.: 5.6 ccm N (22°, 768 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 71.1, H 5.7, N 3.5.
Gef. » 70.7, » 6.0, » 4.2.

Dem durch Abspaltung von 4 Wasserstoffatomen gebildeten Oxydationsprodukte kann man daher die folgende Formel geben: *N*-Methyl- α, α' -diphenyl- γ -pyridon- β, β' -dicarbonsäureester,



Daß der Ester die angenommene Formel besitzt, ist ersichtlich aus den in der vierten Mitteilung beschriebenen Versuchen¹⁾; bei Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von



erhält man unter anderem auch den Ester mit dem Schmp. 244°.

Der Umstand, daß bei Oxydation der Salze beider Piperidonester-Isomeren — Schmp. 138° und 86° — ein und derselbe Pyridonester erhalten wird, weist auf den stereochemischen Charakter der Isomerie hin: nach Abspaltung von 4 Wasserstoff-Atomen verschwinden die asymmetrischen Kohlenstoffatome und damit auch die Isomerie.

Die Verseifung des Pyridonesters geschieht auf folgende Weise: Auf 1 Teil des Esters nimmt man 2 Teile Kalilauge, 6 Teile Alkohol und kocht das Gemisch 2—3 Stunden. Nachdem der Alkohol abgedunstet ist, wird der Rückstand in Wasser gelöst und darauf mit Salzsäure angesäuert: es fällt die in Wasser unlösliche Säure aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wäßriger Essigsäure schmilzt sie unter Zersetzung bei 270°.

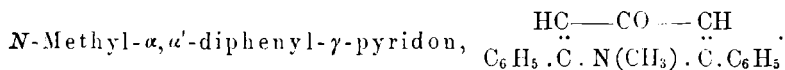
Die Säure löst sich schlecht in kaltem und heißem Alkohol, desgleichen in kalter und heißer Essigsäure; verhältnismäßig leicht dagegen löst sie sich in heißem wasserhaltigem Alkohol und in heißer, gleichfalls wasserhaltiger Essigsäure.

0.1491 g Sbst.: 5.9 ccm N (18°, 758 mm.)

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$. Ber. N 4.0. Gef. N 4.6.

Die Säure wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge titriert; zur Neutralisation von 0.1515 g Sbst. waren 8.7 ccm erforderlich. Der Berechnung nach sind zur Neutralisation einer zweibasischen Säure $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ 8.7 ccm erforderlich.

Beim Kochen des trocknen Silbersalzes der Säure (erhalten durch Doppelumsetzung aus dem Ammoniumsalze) mit Äthyljodid erhält man den früheren Ester mit dem Schmp. 244°.



Beim Erwärmen bis zum Schmelzen zersetzt sich die Säure unter Kohlensäure-Entwicklung. Nach Beendigung der Kohlensäure-Ent-

¹⁾ Diese Berichte 42, 2024 [1909].

wicklung bleibt eine schwarze, beim Erkalten erstarrende Masse zurück. Diese wurde mit siedendem Benzol bearbeitet, wodurch das erhaltene Pyridon extrahiert wurde. Bei Abkühlung der Benzollösung scheiden sich kleine Krystalle aus, welche, nach abermaliger Krystallisation aus Benzol, bei 176° schmelzen. Die Substanz besitzt keine Säureeigenschaften, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich jedoch in Alkohol und Benzol. Versuche, das Oxim und das Hydrazon zu erhalten, erwiesen sich als erfolglos.

0.1579 g Sbst.: 8.1 ccm N (22° , 762 mm).

$C_{18}H_{15}ON$. Ber. N 5.4. Gef. N 5.8.

Leitet man durch eine Benzollösung der Base Salzsäure, so fällt ein Hydrochlorid aus, welches unter Zersetzung bei 245° schmilzt. Das Salz wurde in heißer, wäßriger Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge titriert.

0.1653 g des Salzes erforderten 4.5 ccm Kalilauge; zur Titration dieser Menge $C_{18}H_{15}ON.HCl$ sind 5.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge erforderlich.

Dieses Nichtübereinstimmen erklärt sich durch die Unbeständigkeit des Salzes oder aber, was noch wahrscheinlicher ist, durch die schon erwähnte Tendenz der Pyridone, anomale basische Salze zu geben¹⁾.

Fügt man zur wäßrigen Lösung des Salzes Platinchlorid, so erhält man einen Niederschlag des Chlorplatinates, welches letzteres unter Zersetzung bei $242-244^{\circ}$ schmilzt.

0.1602 g Sbst.: 0.0336 g Pt.

$(C_{18}H_{15}ON.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.9. Gef. Pt 20.9.

Zur Bestätigung der Keton-Funktion der Substanz, wurde sie, bei Gegenwart von Phosphoroxchlorid mit Phosphorpentachlorid bis 160° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser bearbeitet und darauf aus Alkohol auskrystallisiert. Man erhält hierbei kleine, stark glänzende Krystalle mit dem Schmp. 67° . Sie sind unlöslich in Wasser, lösen sich schwer in Benzol und Ligroin, leicht dagegen in Alkohol. Die Analyse des Chlorides, welche zwar ausgeführt wurde, jedoch noch der Bestätigung bedarf, wird in der nächsten Mitteilung angeführt werden.

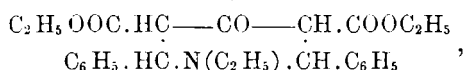
Kondensation des Aceton-dicarbon säureesters mit Benzaldehyd und Äthylamin.

(In Gemeinschaft mit Z. Hirschberg.)

Die Kondensation führt zu schwer abscheidbaren Isomeren, zuweilen unter Beimengung stickstoffreicherer Substanz. Die Kondensation wurde vermittels Dämpfen von Äthylamin ausgeführt; ferner vermittels der entsprechenden Menge von flüssigem Äthylamin und schließlich auch noch durch Zusatz von fertigem Benzyliden-äthylamin in entsprechendem Verhältnisse.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 67, 45 [1903].

Bei Einhaltung der ersten Bedingung wurde eine Fraktion mit niedrigem Schmelzpunkte erhalten. Der Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt, wie er schon bei der Kondensation vermittels Methylamin beschrieben worden ist. Nach Sättigung der Benzollösung mit Salzsäure schied sich nach Verlauf von 24 Stunden ein krystallinischer Niederschlag des Salzes aus; bisweilen wurde ein Öl ausgeschieden, welches aber nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Das erhaltene Salz ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol, leicht löslich jedoch in Chloroform. Gut läßt es sich krystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin. Das Salz schmilzt bei ungefähr 171°. Bei Einwirkung von wäßrigem Ammoniak erhält man die in Wasser unlösliche Base — *N*-Äthyl- α, α' -diphenyl- γ -piperidon- β, β' -dicarbonsäureester,



welche, nach der Krystallisation aus Alkohol, bei ungefähr 83—87° schmilzt.

0.2094 g Sbst.: 7.6 ccm N (26°, 756 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}$. Ber. N 3.3. Gef. N 4.0.

Die Bestimmung des Molekulargewichts ergab Folgendes:

0.165 g Sbst. in 25 g Benzol, Gefrierpunktniedrigung — 0.085°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}$. Ber. M 423. Gef. M 388.

Augenscheinlich dieselbe Substanz, jedoch in reinerer Form, erhält man als Nebenprodukt bei der Kondensation vermittels Benzyliden-äthylamin in alkoholischer Lösung. Zum Alkohol wurden zu je $\frac{1}{10}$ des Gewichts Acetondicarbonsäureester und Benzyliden-äthylamin hinzugefügt; nach Verlauf eines Tages wurde das Gemisch allmählich dickflüssig durch Ausscheidung von asbestförmigen, bei 121—123° schmelzenden Krystallen (von diesen soll weiter unten die Rede sein); aus dem Filtrat schieden sich nach 2 Wochen große, rhomboedrische Krystalle mit dem Schmp. 92° aus.

0.225 g Sbst.: 7.1 ccm N (19°, 758 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}$. Ber. N 3.3. Gef. N 3.6.

Das durch Sättigung einer Benzollösung der Base mit Salzsäure erhaltene Salz schmilzt nach der Krystallisation aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin bei 179—181°.

Eine bei höherer Temperatur schmelzende isomere Form des *N*-Äthyl- α, α' -diphenyl-piperidon- β, β' -dicarbonsäureesters kann bereitet werden, indem man zu einem abgekühlten Gemisch von 1 Mol. Acetondicarbonsäureester und 2 Mol. Benzaldehyd tropfenweise flüssiges

Äthylamin in der Menge von 1 Mol. hinzufügt; das Produkt erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, welche durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Noch besser ist es, wenn man Benzol zu je $\frac{1}{6}$ des Gewichts Acetondicarbonsäureester und Benzyliden-äthylamin hinzufügt. Nach Verlauf von 2 Tagen schieden sich Krystalle aus, welche zwecks Reinigung in Benzol gelöst und durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure in das in Benzol und Wasser unlösliche Salz mit dem Schmp. 152—153° übergeführt wurden.

Durch Zersetzung mit wäßrigem Ammoniak wurde aus dem Salz die in Wasser unlösliche, bei 128—130° schmelzende Base ausgeschieden; durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt bis 137—140° erhöht.

0.2317 g Subst.: 0.6035 g CO₂, 0.1456 g H₂O. — 0.1116 g Subst.: 3.7 ccm N (19°, 754 mm).

C₂₅H₂₉O₅N. Ber. C 70.9, H 6.8, N 3.3.

Gef. » 70.8, » 6.9, » 3.8

Die Bestimmung des Molekulargewichts führte zu folgendem Resultat: 0.1032 g Subst. in 17.6 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung — 0.07°.

C₂₅H₂₉O₅N. Ber. M 423. Gef. M 423.

Zur Charakteristik der Substanz wurden das salpetrisaure Salz und das Chlorplatinat dargestellt.

Ersteres wurde erhalten durch Sättigung einer alkoholischen Lösung der Base mit N₂O₃. Die ausgeschiedenen Krystalle wiesen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 118—120° auf und gaben die Liebermannsche Reaktion.

0.1426 g Subst.: 7.5 ccm N (18°, 768 mm).

C₂₅H₂₉O₅N.HNO₂. Ber. N 5.9. Gef. N 6.2.

Das Chlorplatinat wurde vermittle des in Wasser löslichen anomalen Salzes erhalten. Die Base wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und mit Platinchlorid gefällt. Die Analyse deutet auf unvollständige Reinheit des Salzes oder möglicherweise auf die Bildung von anomalem basischem Salz hin.

0.1512 g Subst.: 0.0224 g Pt.

(C₂₅H₂₉O₅N.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 15.4. Gef. Pt 14.8.

Wir wollen jetzt noch den äußerst charakteristischen Einfluß erwähnen, den das Medium auf den Gang der Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Aldehyden ausübt. Wie schon früher erwähnt wurde, erhält man bei der Reaktion mit Benzylidenäthylamin in alkoholischer Lösung als Nebenprodukt ein Isomeres mit dem Schmp. 92°, die Hauptmasse jedoch besteht aus asbestförmigen Krystallen mit dem Schmp. 121—123°. Diese Substanz enthält keinen Stickstoff und erweist sich, der Analyse nach zu urteilen, als

der Knoevenagelsche Benzyliden-*bis*-aceton-dicarbonsäureester¹⁾).

0.1722 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.101 g H₂O.

C₂₅H₃₂O₁₀. Ber. C 60.9, H 6.5.

Gef. » 60.7, » 6.5.

Dieselbe Kondensation — Acetondicarbonsäureester + Benzyliden-äthylamin — jedoch in Benzol, gibt, wie schon bei Beschreibung des hochschmelzenden Isomeren erwähnt wurde, keine stickstofffreien Substanzen, sondern ausschließlich nur eine Piperidonverbindung mit dem Schmp. 137—140°.

Daß unsere Isomeren mit den Schmp. 92° und 137—140° keine Struktur-, sondern stereochemische Isomere sind, erscheint sehr wahrscheinlich bei eingehenderem Studium der Oxydationsreaktion. Bei Abspaltung von 4 Wasserstoffatomen verschwinden 4 asymmetrische Kohlenstoffatome, und beide Verbindungen gehen in ein und dasselbe Oxydationsprodukt über:

N-Äthyl- α , α' -diphenyl- γ -pyridon- β , β' -dicarbonsäureester

(In Gemeinschaft mit B. Malachow.)

Die Oxydation der freien Basen geht schlechter vor sich als die Oxydation der entsprechenden Chlorhydrate. Zur Oxydation wurde das in einer minimalen Menge Essigsäure gelöste salzsaure Salz sowohl der einen, wie auch der anderen Piperidonbase und die gleiche, ebenfalls in Essigsäure gelöste Gewichtsmenge Chromsäure genommen. Die Oxydation wurde auf dem siedenden Wasserbad ausgeführt; Chromsäure wurde tropfenweise hinzugefügt. Nach Zusatz der ganzen Menge Chromsäure wurde das Gemisch zunächst 15—20 Minuten auf dem Wasserbad, dann aber noch vorsichtig 2—3 Minuten auf dem Netz erwärmt. Nach Verdünnung mit der 4—5-fachen Menge Wassers wurde bis zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten schieden sich Krystalle mit Beimengung einer öligen Substanz aus. Um das Produkt zu reinigen, haben wir es in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt; es wurden hierbei weiße Krystalle mit dem Schmp. 189—190° erhalten. Sie waren unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Ausbeute an Oxydationsprodukt betrug gegen 70% der theoretischen Menge.

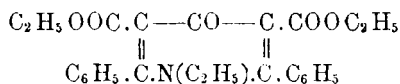
0.2388 g Sbst.: 0.6255 g CO₂, 0.1349 g H₂O. — 0.1523 g Sbst.: 4.5 ccm N (20°, 758 mm).

C₂₅H₂₅O₅N. Ber. C 71.6, H 5.9, N 3.3.

Gef. » 71.4, » 6.2, » 3.4.

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 348.

Auf Grund der Analogie kann dem Ester folgende Pyridonformel:



gegeben werden.

Zur Verseifung wurde der Ester in alkoholischer Lösung über eine Stunde lang mit der doppelten Gewichtsmenge Kalilauge erwärmt. Die erhaltene Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Man erhält hierbei Krystalle der Säure, welche in Wasser unlöslich sind, sich schwer in Alkohol, jedoch leichter in einem heißen Gemisch von Alkohol und Wasser lösen. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 248—250°.

0.0902 g Sbst.: 3.3 ccm N (21°, 752 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$. Ber. N 3.8. Gef. N 4.1.

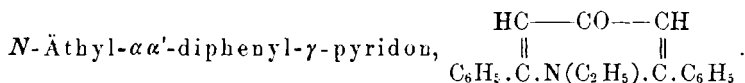
Bei der Titration erforderten 0.1147 g Säure 12.8 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH; der Berechnung nach sind für diese Menge einer zweibasischen Säure $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ 12.6 ccm erforderlich.

Durch Doppelzersetzung des Ammoniumsalzes mit AgNO_3 wurde das in Wasser unlösliche Silbersalz erhalten.

0.1102 g Sbst.: 0.0409 g Ag.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{NAg}_2$. Ber. Ag 37.4. Gef. Ag 37.1.

Beim Erwärmen des trocknen Silbersalzes mit Äthyljodid im Verlaufe von ungefähr einer Stunde wurde der Ausgangsäther mit dem Schmp. 189—190° erhalten. Dieser Versuch zeigt, daß bei Verseifung des Esters eine Veränderung der Struktur nicht vor sich geht.

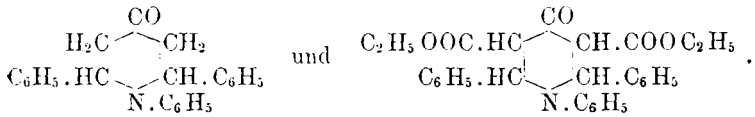


Diese Substanz wurde erhalten durch Erwärmen der Säure, Schmp. 248—250°, bis zur Beendigung der Kohlensäure-Entwicklung. Den braunen Rückstand haben wir zunächst mit wäßrigem Ammoniak bearbeitet, um einen eventuellen Rest der unveränderten Säure zu entfernen, und darauf in Benzol gelöst. Nach der Krystallisation aus einem Gemisch von 4 Tln. Benzol und 1 Tl. Ligroin wurden weiße Krystalle mit dem Schmp. 105—110° erhalten. Das Pyridon ist unlöslich in Wasser, schwer in Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

0.1265 g Sbst.: 5.7 ccm N (20°, 766 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ON}$. Ber. N 5.1. Gef. N 5.2.

Über Triphenyl-piperidon und Triphenyl-piperidon-dicarbon- säureester,



(In Gemeinschaft mit B. Malachow.)

Diese Substanzen waren von C. Mayer erhalten worden und zwar bei der Kondensation von Aceton und Acetondicarbon- säureester mit Benzaldehyd und Anilin¹⁾. Beweise für die Richtigkeit der angeführten Strukturformeln hat C. Mayer nicht gegeben; in Analogie jedoch zu der in unserem Laboratorium festge- stellten Struktur für die mit Hülfe von Aminen der Fettreihe erhal- tenen Kondensationsprodukte, kann man diese cyclischen Formeln für sehr wahrscheinlich halten.

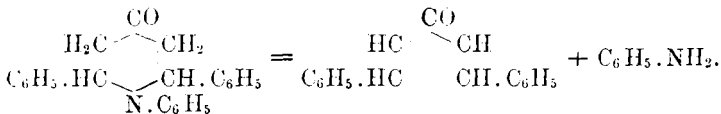
Uns interessierte die Frage über die Beständigkeit dieser ver- schieden substituerten Verbindungen. Die Ähnlichkeit der Struktur mit den in unserem Laboratorium untersuchten Hydropyronen ließ erwarten, daß die weniger substituierte Verbindung leicht durch Säuren gespalten werde, die stärker substituierte dagegen nicht. Der Versuch bestätigt diese Voraussetzungen.

Triphenylpiperidon-dicarbon- säureester, Schmp. 124°, wird in Benzol- lösung durch trockne Salzsäure nicht gespalten, sondern gibt in reicher Ausbeute das salzsaure Salz, welches unter Zersetzung bei 145° schmilzt. Das Salz ist unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Alkohol.

0.2975 g Sbst.: 0.797 g AgCl.

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 6.9. Gef. Cl 6.6.

Triphenyl-piperidon spaltet sich unter diesen Bedingungen in Anilin und Dibenzal- acetone; die Reaktion läßt sich in verein- fachter Form wie folgt veranschaulichen:



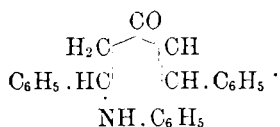
Die Benzollösung der Substanz wurde mit trockner Salzsäure ge- sättigt; sehr schnell begann eine Ausscheidung von Krystallen des salzsauren Anilins, Schmp. 190°. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser; die Lösung gibt mit Chlorkalk Violettfärbung.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 31. 485; 33. 498.

Aus dem Benzolfiltrate schieden sich nach einigen Stunden gelbliche Krystalle aus, Schmp. 110°: fast reines Dibenzalaceton.

Das Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und mit einem Überschuß von in Chloroform gelöstem Brom gemischt; es wurde ein Bromid erhalten, welches nach einigem Umkrystallisieren die Eigenschaften des Dibenzalaceton-tetrabromids aufwies.

Da wir bedeutende Mengen von Triphenyl-piperidon (nach der C. Mayerschen Methode) herstellten, hatten wir die Möglichkeit, aus der Mutterlauge durch Krystallisation aus Alkohol ein Isomeres auszuscheiden mit dem Schmp. 132°. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. Im Gegensatz zum farblosen Triphenylpiperidon ist dessen Isomeres gelb gefärbt, was ein wahrscheinliches Anzeichen ist für das Vorhandensein einer Doppelbindung neben dem Carbonyl. Für am wahrscheinlichsten halten wir folgende Formel:



0.1652 g Sbst.: 0.5099 g CO₂, 0.1062 g H₂O. — 0.1149 g Sbst.: 4.4 ccm N (21°, 766 mm).

C₂₃H₂₁NO. Ber. C 84.4, H 6.4, N 4.3.
Gef. » 84.2, » 7.1, » 4.4.

Diese Substanz, in Benzol gelöst, wird noch leichter als das Triphenylpiperidon durch Salzsäure in Anilin und Dibenzalaceton gespalten. Ersteres wurde konstatiert auf Grund des Schmelzpunktes, der Löslichkeit des Chlorhydrates und der Färbung mit Chlorkalk, letzteres auf Grund des Schmelzpunktes und der Eigenschaften des Tetrabromids.

Odessa, Universität.