

fortschreitenden Verdünnung entspricht; wahrscheinlich ist dies auf die Entstehung einer additionellen Verbindung zwischen Jod und Alkohol zurückzuführen.

2. Beim Lösen von Jod in Wasser beobachtet man gerade das Entgegengesetzte: mit zunehmender Verdünnung werden die Lösungen relativ stärker lichtdurchlässig. Diese Erfahrung läßt sich durch die Annahme deuten, daß sich ein Oxoniumderivat bildet, das beim Verdünnen der Lösung ionisiert wird; denn ein ionisierbares Jodatome ruft, wie sich zeigen ließ, praktisch gar keine Absorption hervor, während die Alkyljodide stark selektiv absorbieren.

3. Lösungen von Jod in Gemischen aus Wasser und Alkohol können dadurch lichtdurchlässiger gemacht werden, daß man den Prozentgehalt an Wasser vergrößert, während sie beim Erhöhen des Alkoholgehaltes stärker absorbieren.

4. Wird *p*-Nitro-toluol in Alkohol aufgenommen, so wächst die Absorptionskraft der Lösungen relativ stärker an als dem Grade der Verdünnung entspricht. Auch in diesem Falle ist das Entstehen eines Additionsproduktes möglich. Das Zugabe von Wasser läßt aber hier nur den Einfluß der Verdünnung hervortreten und hat nicht das nunmehr entgegengesetzte Verhalten der Lösung zur Folge, wie man dies beim Jod beobachtet. In diesem Falle ist keine Möglichkeit zur Ionisation gegeben.

5. Azobenzol, das als indifferenten Substanz weder zur Bildung von Additionsverbindungen noch zur Ionisation befähigt ist, gehorcht dem Beerschen Gesetz sowohl in alkoholischer, als auch in wäßrig-alkoholischer Lösung.

The Sir Donald Currie Laboratories.

The Queen's University of Belfast.

369. P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle: Über die Einwirkung von Ammoniak auf die Dehydro-benzoylessigsäure.

(Eingegangen am 11. Juni 1911.)

In einer unserer früheren Mitteilungen¹⁾ wurde das α, α_1 -Diphenyl- γ -pyridon beschrieben, dessen Konstitution durch den Übergang in das zugehörige Pyridin bewiesen wurde. α, α_1 -Diphenylpyridon selbst ist schon vor längerer Zeit von Feist²⁾ beschrieben worden, er gewann es aus der Dehydro-benzoylessigsäure und Ammoniak. Allein die Eigenschaften unseres Diphenylpyridons stimmen

¹⁾ B. 42, 2021 [1909].

²⁾ B. 23, 3736 [1890].

nicht mit denen überein, die Feist für das seinige angab. Unser Diphenyl-pyridon schmilzt bei 176—178°, ist leicht löslich in heißem Alkohol und in schwachen wäßrigen Ätzkalilösungen; die von Feist beschriebene Verbindung schmilzt bei 267°; in Alkohol und Kalilauge ist sie so gut wie unlöslich. Daß diese Unterschiede durch die Ketoenol-Desmotropie erklärt werden könnten, schien uns wenig wahrscheinlich. Wir sprachen daher schon früher die Vermutung aus, daß die Verbindung von Feist eine andere Struktur besitzen müsse, um so mehr als Feist außer der Stickstoffbestimmung keine anderen experimentellen Beweise für seine Formel angeführt hat; seine Formulierung stützte er vermutlich auf Analogie mit der Dehydracetsäure, welche bekanntlich unter denselben Bedingungen Lutidon liefert.

Die volle Analyse der Verbindung von Feist zeigte nun, daß sie nicht isomer mit unserem Diphenyl- γ -pyridon ist, sondern daß sie eine andere empirische Zusammensetzung hat.

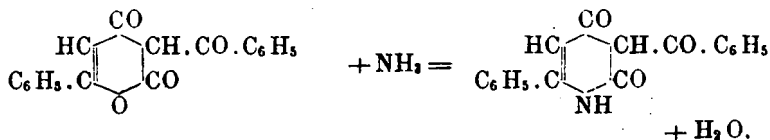
0.1440 g Subst.: 0.3946 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1218 g Subst.: 5.2 ccm N (22°, 760 mm). — 0.1121 g Subst.: 4.7 ccm N (21°, 750 mm).

Nach der Formel von Feist:

C₁₇H₁₃NO. Ber. C 82.5, H 5.3, N 5.68.

Gef. » 74.7, » 4.45, » 4.8, 4.7.

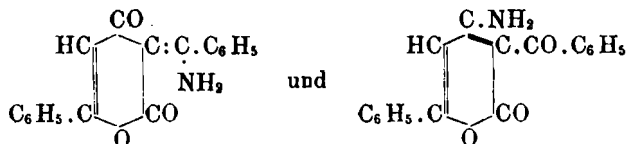
Es lag die Vermutung nahe, daß Ammoniak auf die Dehydrobenzoylessigsäure ohne Isomerisation und Abspaltung von CO₂ eingewirkt hat, die bekanntlich bei der Gewinnung von Lutidon aus der Dehydracetsäure mittels Ammoniak eintritt. Diese noch nicht genügend aufgeklärte Reaktion der Dehydracetsäure äußert sich bei der Dehydrobenzoylessigsäure durch unmittelbare oder vielleicht durch mittelbare Ersetzung eines der Sauerstoffatome durch den Ammoniakrest:



Für diese Verbindung (C₁₈H₁₃O₂N) verlangt die Theorie:

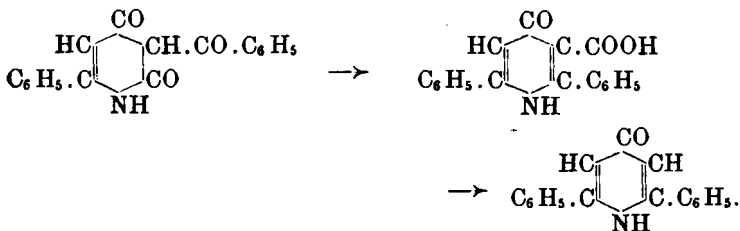
C 74.2, H 4.4, N 4.8,

was mit den Zahlen unserer Analyse übereinstimmt. Außer der von uns angenommenen Formel sind noch zwei weitere zu erwähnen:

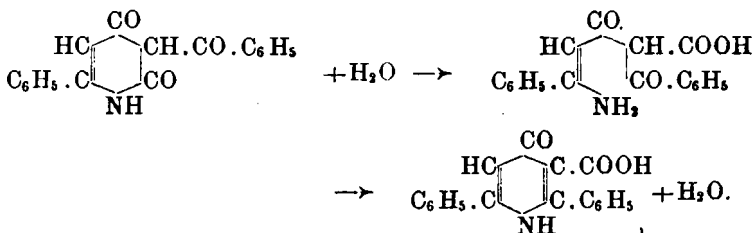


Allein diese Formeln, besonders die zweite, sind sehr wenig wahrscheinlich, da sie nicht imstande sind, die weiter unten beschriebenen Übergänge und die Stabilität der Verbindung zu erklären.

Daß die Verbindung von Feist der von uns aufgestellten Formel entspricht, kann bewiesen werden durch ihren Übergang in die α, α_1 -Diphenyl- γ -pyridon-monocarbonsäure, welche durch Abspaltung von Kohlensäure α, α_1 -Diphenyl- γ -pyridon liefert:



Diese bis jetzt unbekannte Isomerisation der Pyridon-Abkömmlinge ist vielleicht folgendermaßen zu formulieren:



Wenn dieser Isomerisation eine allgemeine Bedeutung zukommt, so müssen unsere Vorstellungen über den Übergang einiger α -Pyron-Verbindungen in die zugehörigen Pyridon-Abkömmlinge geändert werden.

Die neue Säure wird gewonnen durch mehrstündiges Kochen der Verbindung von Feist mit starkem alkoholischem Kali am Rückflußkühler; danach verdunstet man zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser auf und fällt dann durch Mineralsäure die gewünschte Monocarbonsäure aus; sie schmilzt unter Zersetzung bei 243—245°. Die Säure ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, außer Essigsäure. In Ätzkali-, Soda- und Ammoniaklösungen ist sie leicht löslich. Eine Säure von derselben Konstitution hat schon Feist auf einem anderen Wege gewonnen¹⁾. Allein deren Löslichkeitsverhältnisse sind ganz andere. Es ist anzunehmen, daß die Säure von Feist nicht rein war, was er auch selbst zugibt. Aus wäßriger Essigsäure ist die Säure bequem zu

¹⁾ B. 23, 3784 [1890].

krystallisieren, sie wird dabei in schönen, durchsichtigen Krystallen erhalten. Die Säure enthält kein Krystallwasser bezw. Essigsäure. Die Ausbeute an der Säure ist gut.

0.1186 g Sbst.: 5.2 ccm N (22.5°, 760 mm).

$C_{18}H_{13}NO_3$. Ber. N 4.8. Gef. N 4.9.

Die Säure wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert. Zur Neutralisation von 0.1080 g waren 3.7 ccm erforderlich. Der Berechnung nach sind zur Neutralisation einer einbasischen Säure 3.7 ccm erforderlich.

Das Barium-Salz erhält man beim Auflösen der Säure in Barytwasser, den Überschuß an Baryt entfernt man durch Kohlensäure. Die Lösung wird dann bis auf ein kleines Volumen verdampft, beim Erkalten fällt das gesuchte Salz aus.

0.1560 g Sbst. (getrocknet bis zum konstanten Gewicht): 0.0508 g $BaSO_4$.

$(C_{18}H_{13}NO_3)_2Ba$. Ber. Ba 19.14. Gef. Ba 19.1.

Die Diphenyl-pyridon-monocarbonsäure liefert beim Erhitzen auf 245° unter Kohlensäure-Entwicklung wie gemäß unserer Formel zu erwarten war, das Diphenyl-pyridon (Schmp. 176—178°). Salzsäures Salz: Schmp. 249—253°. Aus letzterem wurde noch ein Chloroplatinat gewonnen; es schmilzt unter Zersetzung bei 218—221°.

0.1342 g Sbst.: 0.0287 g Pt.

$(C_{17}H_{13}NO, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.5. Gef. Pt 21.3.

Alle beschriebenen Tatsachen stimmen mit unseren früher gefundenen vollständig überein und bezeugen vortrefflich die Richtigkeit der von uns angenommenen Formel für die Verbindung von Feist, die man danach Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure nennen kann.

Beim Erhitzen der Verbindung von Feist mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhält man in sehr guter Ausbeute das salzsaure Salz des α, α_1 -Diphenyl- γ -pyridons (Schmp. 249—253°). Ammoniak liefert die Base, Diphenyl-pyridon, welche bei 176—178° schmilzt.

0.1173 g Sbst.: 5.9 ccm N (21.8°, 756 mm).

$C_{17}H_{13}NO$. Ber. N 5.68. Gef. N 5.67.

Außerdem wurde noch aus dem salzsauren Salz ein Chloroplatinat bereitet, welches wiederum bei 218—221° schmolz.

0.1091 g Sbst.: 0.0230 g Pt.

$(C_{17}H_{13}NO, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.5. Gef. Pt 21.08.

Die Reaktion der Verbindung von Feist mit der Salzsäure ist gemäß dem Vorhergesagten so zu verstehen, daß zuerst eine Isome-

