

bildeten Krystallen, aber in sehr geringer Menge. Trotz der hohen Temperatur und der Langwierigkeit des Versuches vermehrt sich die Menge des angeschiedenen Metalls nicht, und darum kann man diese Reaktion auch für Kobalt als umkehrbar ansehen:

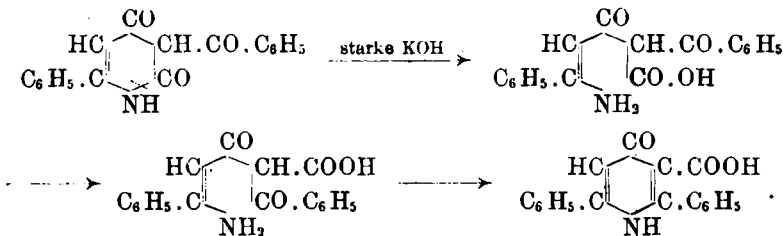


Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg, $\frac{15.}{28.}$ Mai 1912.

422. Joh. Schöttle und P. Petrenko-Kritschenko:
Über die Einwirkung von Salzsäure und Ätzkali auf das
Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure.

(Eingegangen am 21. Oktober 1912.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde festgestellt, daß beim Erhitzen des Lactams der Dehydro-benzoylessigsäure mit starkem Ätzkali oder starker Salzsäure eine Isomerisation stattfindet, wobei sich das entsprechende γ -Pyridon-Derivat gemäß dem Schema bildet:



Mit starker Salzsäure verläuft die Reaktion ganz ebenso, nur erhält man in diesem Falle unter Abspaltung von Kohlensäure das Diphenyl-pyridon.

Da das Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure nach dem Typus der Acetessigsäure gebaut ist, so konnte man erwarten, daß die eigentümlichen Spaltungen der Acetessigsäure, welche von der Stärke des Reagens abhängen, auch bei dem Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure eintreten würden. Das Experiment bestätigte diese Annahme. Bei 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade des Lactams der Dehydro-benzoylessigsäure mit schwacher wäßrig-alkoholischer Salzsäure (auf 0.4 g Lactam 1.0 g Salzsäure, spez. Gew. 1.17) oder mit

¹⁾ B. 44, 2826, 3648 [1911].

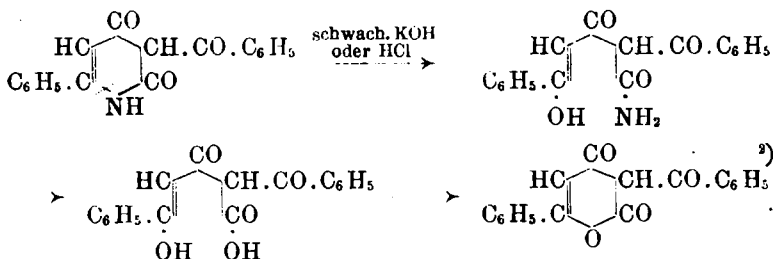
sehr schwachem alkoholischen Ätzkali (auf 0.4 g Lactam 0.1 g Kalilauge), wird das Ammoniak abgespalten, wobei sich Dehydro-benzoylessigsäure bildet. Schmp. 174°¹⁾).

0.2130 g Sbst.: 0.5763 g CO₂, 0.0824 g H₂O.

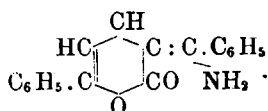
C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 73.94, H 4.14.

Gef. > 73.8, > 4.3.

Den Mechanismus dieser Reaktion kann man sich nach folgendem Schema vorstellen, in welchem die Spaltung des cyclischen Moleküls sich nicht zwischen Carbonyl- und Imidogruppe vollzieht, wie im ersteren Fall, sondern nach der anderen Seite der Imidogruppe:



Diese leichte Abspaltung des Ammoniaks kann Zweifel erwecken, ob auch unsere Pyridon-Formel richtig sei. Man könnte annehmen, daß der stickstoffhaltige Rest sich in der Seitenkette befindet:



Bei dieser Annahme ist es aber schwer zu begreifen, wie sich das Pyridon-Derivat bei der Einwirkung von starker Säure oder Alkali bildet. Man müßte annehmen, daß starke Salzsäure zuerst Ammoniak abspaltet und das so gebildete Ammoniumchlorid in Reaktion mit der Dehydro-benzoylessigsäure tritt. Eine solche Annahme ist schon an und für sich sehr wenig plausibel, außerdem zeigt auch das Experiment, daß beim Erhitzen der Dehydro-benzoylessigsäure mit Ammoniumchlorid und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° in guter Ausbeute das Diphenyl-pyron sich bildet — ein Produkt der Isomerisation der Dehydro-benzoylessigsäure. Schmp. 139°.

¹⁾ Diese Substanz gibt mit alkoholischem Ammoniak wieder das Lactam mit dem Schmp. 267° und mit alkoholischem CH₃NH₂ eine Substanz mit dem Schmp. 188°, also das *N*-Methyl-Lactam.

²⁾ Die gleiche Abspaltung wurde auch bei dem *N*-Methyl- und *N*-Phenyl-lactam der Dehydro-benzoylessigsäure beobachtet.

0.1245 g Sbst.: 0.3748 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₁₇H₁₃O₂. Ber. C 82.21, H 4.88.

Gef. » 82.1, » 5.0.

Die Reaktion der Dehydracetsäure mit Ammoniak führt, wie bekannt, zur Bildung einer Verbindung mit dem Ammoniakrest in der Seitenkette, welche Amid der Dehydracetsäure genannt wird. Diese Verbindung spaltet sehr leicht bei der Einwirkung von Salzsäure Ammoniak ab, wobei sich die Dehydracetsäure zurückbildet. Unsere Versuche mit dem Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure erlauben zu vermuten, daß bei energischem Erhitzen des Amids der Dehydracetsäure mit Salzsäure das Lutidon erhalten werden könnte. Damit würde bewiesen sein, daß das Produkt der Reaktion zwischen Ammoniak und der Dehydracetsäure nicht ein Amid, sondern ein Lactam ist.

Das Experiment zeigte aber, daß beim 3-stündigen Erhitzen des Amids der Dehydracetsäure im zugeschmolzenen Rohre mit Salzsäure bei 180° sich Ammoniak abspaltet, welches quantitativ bestimmt wurde.

0.1512 g Sbst.: 0.0633 g Pt.

(NH₄)₂PtCl₆. Ber. Pt 42.06. Gef. Pt 41.86.

Dies beweist, daß das Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf Dehydracetsäure, wie auch angenommen wird, ein Amid ist. Der Versuch kann auch zu gleicher Zeit als ein indirekter Beweis unserer Lactam-Formel für das Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf Dehydro-benzoylessigsäure dienen.

Odessa, Universität.

428. Oskar Baudisch und Gabriel Klinger: Über eine neue gasanalytische Methode zur Bestimmung von Stickoxyd. I.

(Eingegangen am 6. November 1912.)

Die Oxyde des Stickstoffs sind in neuester Zeit wieder in den Vordergrund des chemischen Interesses getreten. In der anorganischen Chemie sind die Stickoxyde bei der Gewinnung des Luftstickstoffs von hohem Interesse und großer Bedeutung, in der organischen Chemie spielt besonders in letzter Zeit das Stickoxyd wegen seines ungesättigten Charakters bei Synthesen eine wichtige Rolle. Bis jetzt hat es an einfachen und exakten Methoden zur Bestimmung des Stickoxydes neben anderen Gasen vollständig gefehlt; durch unsere neue Methode ist nun diese Lücke vollständig ausgefüllt worden. Die bisher bekannten Methoden sind die folgenden: Stickoxyd läßt