

Cyanwasserstofflösung und einige Tropfen ganz verdünnter Salzsäure hinzugefügt wurden, krystallisierte nach dem Stehen über Nacht und Verdampfenlassen im Exsiccator aus der alkoholischen Lösung ein Produkt aus, das keinen Schmelzpunkt besaß, bei 250° schwarz wurde und bei 290—295° teilweise schmolz. Wahrscheinlich liegt in diesem Falle salzsaures Hexäthylentetramin vor:

46.3 mg Sbst.: 6.4 ccm N (9°, 762 mm).

$C_{12}H_{24}N_4, 3HCl$. Ber. N 16.79. Gef. N 16.45.

Zürich, Utrecht und Groningen, Chem. Universitätslaboratorien.

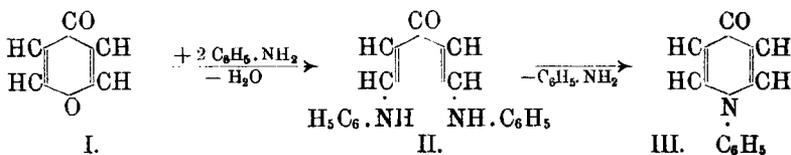
300. W. Borsche und Iris Bonacker:

Über die Aufspaltung des γ -Pyrons durch Anilin und über *N*-Phenyl- γ -pyridon¹⁾.

[Aus dem Allgem. Chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 3. September 1921.)

Willstätter und Pummerer haben schon vor längerer Zeit gezeigt, daß γ -Pyron unter verschiedenen Bedingungen recht glatt zu Bis-oxymethylen-aceton, $(OH)CH:CH.CO.CH:CH(OH)$, und Bis-oxymethylen-aceton-Derivaten (Bis-oxymethylen-aceton-methyläther, Di-formylaceton-hexaäthylacetal) aufgespalten werden kann²⁾. Eine Aufspaltung ähnlicher Art haben wir beobachtet, als wir γ -Pyron (I) mit einer Lösung von essigsauerm Anilin zusammenbrachten. Das Gemisch färbte sich sofort tiefgelb und erstarrte binnen kurzem zu einem Brei gelber Krystallflocken, die nichts anderes waren als Bis-oxymethylen-aceton-dianilid (II):



Durch Salzsäure, Na-Äthylat oder Destillation im Vakuum wird es unter Verlust eines Moleküls Anilin leicht wieder in einen ringförmigen Komplex, das schon von Lerch³⁾ dargestellte *N*-Phenyl- γ -pyridon (III.) verwandelt, und so haben wir uns auch mit dieser

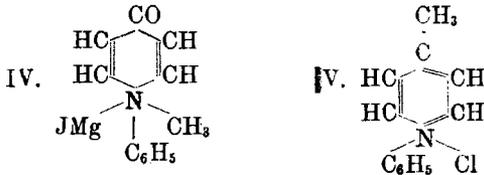
¹⁾ s. dazu auch I. Bonacker, »Über die Aufspaltung des γ -Pyrons usw.«, Dissertation, Göttingen 1920.

²⁾ B. 38, 1461 [1905].

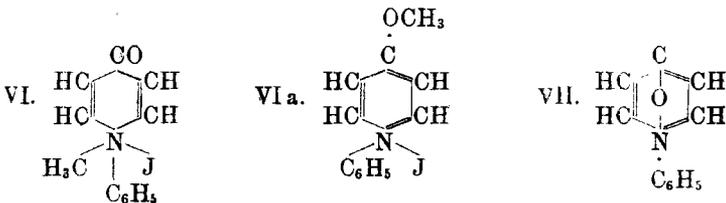
³⁾ M. 5, 407 [1884].

bis dahin noch gar nicht weiter untersuchten Verbindung¹⁾ etwas eingehender beschäftigt.

N-Phenyl- γ -pyridon kann nicht nur als γ -Pyridon-Abkömmling, sondern auch als *N*-disubstituiertes aromatisches Amin vom Typus des *N*-Dimethyl-anilins aufgefaßt werden. Wir erwarteten deshalb, in ihm einen äußerst reaktionsfähigen Stoff unter den Händen zu haben. Das erwies sich aber als Irrtum. Als Dialkyl-anilin reagierte es nur mit Methylmagnesiumjodid. Das Anlagerungsprodukt (IV.), das es damit liefert, bildet nämlich mit verd. Salz-



säure das Ausgangsmaterial zurück²⁾. Hätte die Anlagerung wie beim α, α' -Dimethyl- γ -pyron³⁾ am Carbonyl stattgefunden, so hätte statt dessen *N*-Phenyl- γ -picoliniumchlorid (V.) resultieren müssen. Abgesehen von diesem einen Fall, haben wir uns vergeblich bemüht, eine der für die *N*-dialkylierten Aniline charakteristischen Umsetzungen mit *N*-Phenyl- γ -pyridon zu erreichen. Es gab weder eine *p*-Nitrosoverbindung, noch kuppelte es mit diazotierter Sulfanilsäure, noch ließ es sich mit Formaldehyd zu einem Diphenyl-methan-Derivat kondensieren. Auch das Jodmethylat, das entgegen den Angaben von Smirnoff⁴⁾ unter geeigneten Bedingungen leicht zu erhalten ist, scheint kein echtes Ammoniumjodid (VI.) zu sein, sondern



entsprechend der Formulierung VIa. zur Gruppe der Pseudo-jodmethylate zu gehören, denn das zugehörige Ammoniumhydroxyd zerfällt bereits beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung wieder in *N*-Phenyl- γ -pyridon und Methylalkohol.

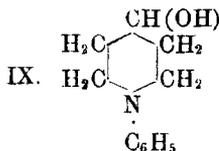
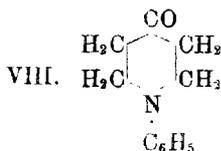
¹⁾ Smirnoffs Abhandlung »Über die Konstitution von *N*-Arylderivaten des 4(γ)-Pyridons« (Helv. chim. act. 4, 599 [1921]) ist erst ein Jahr nach dem Abschluß unserer gemeinsamen Untersuchung erschienen.

²⁾ F. und L. Sachs, B. 37, 3088 [1904].

³⁾ v. Baeyer und Piccard, A. 384, 208 [1911].

⁴⁾ a. a. O.

Smirnoff hat aus der Indifferenz des *N*-Phenyl- γ -pyridons gegen Keton-Reagenzien auf der einen, gegen Halogenalkyl und salpetrige Säure auf der andern Seite den Schluß gezogen, daß es kein Ketodihydropyridin sei, sondern ein »inneres Ammoniumoxyd« (ein Phenolbetain, VII.). Das scheint uns nicht berechtigt. Die Gleichgültigkeit gegen Keton-Reagenzien teilt es mit den ähnlich gebauten γ -Pyronen, deren Keton-Natur bisher nicht ernstlich hat bestritten werden können. Dazu wird die Annahme, sein Stickstoffatom sei fünfwertig, durch seine Fähigkeit, Organomagnesiumverbindungen in derselben Weise wie andere tertiäre Amine anzulagern, widerlegt. Wenn es sonst keine der bekannten *N*-Dialkyl-anilin-Reaktionen gibt, so sehen wir den Grund dafür in dem ungesättigten Zustand der beiden Kohlenstoffatome, mit denen der Stickstoff im Pyridonring verbunden ist. Dadurch wird seine Affinität stärker als in den Dialkyl-anilinen in Anspruch genommen und infolgedessen sein Einfluß auf den Verlauf der Reaktionen im aromatischen Teil des Moleküls entsprechend verringert werden. Ist diese Auffassung richtig, so müßte *N*-Phenyl- γ -piperidon (VIII.), in dem die beiden



Äthylenbindungen des Pyridonringes abgesättigt sind, wieder die gewöhnliche Reaktionsfähigkeit eines *N*-Dialkyl-anilins besitzen. Der Beweis dafür steht noch aus, weil es uns bisher nicht gelang, das Keton in größeren Mengen zu gewinnen¹⁾. Leicht zugänglich erwies sich dagegen der zugehörige Alkohol, das *N*-Phenyl- γ -oxy-piperidin (IX.). Und dieses ist in der Tat, soweit wir es untersucht haben, genau so reaktionsfähig wie ein *N*-Dialkyl-anilin.

Versuche.

I. γ -Pyron und Aniline.

Bis-oxymethylen-aceton-dianilid, $[\text{H}_5\text{C}_6\text{.NH.CH:CH}]_2\text{CO}$ (II).

Vereinigt man bei gewöhnlicher Temperatur die Lösungen von 2.8 g = 3 Mol. Anilin in 16 ccm 25-proz. Essigsäure und von 0.96 g

¹⁾ Trotzdem unsere Versuche in diesem und verschiedenen anderen Punkten noch nicht abgeschlossen sind und weitergeführt werden, glaubte ich doch im Hinblick auf die Publikationen von Ruzicka und Fornasir (Helv. chim. act. 3, 806 [1920]) und Smirnoff (a. a. O.) nicht länger mit der Veröffentlichung unserer gemeinsamen Arbeit zögern zu dürfen. Borsche.

γ Pyron in 4 ccm Wasser, so färbt sich die Mischung sofort tiefgelb, trübt sich und ist nach wenigen Minuten zu einem Brei von Bis-oxy-methylen-aceton-dianilid erstarrt. Zur Vollendung der Reaktion überläßt man ihn noch einige Stunden sich selbst, saugt dann ab und reinigt durch Krystallisation aus siedendem Alkohol, in dem das Dianilid auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Es setzt sich daraus in gelben, seidenglänzenden Nadeln ab und schmilzt bei 150°. Ausbeute etwa 2.3 g = 85% der Theorie.

0.1181 g Stbst.: 0.3348 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1226 g Stbst.: 11.1 ccm N (18°, 739 mm).

C₁₇H₁₆ON₂ (264.24). Ber. C 77.24, H 6.10, N 10.60.

Gef. » 77.32, » 6.31, » 10.33.

Neben dieser Hauptproduktion der Reaktion erhielten wir, namentlich wenn das rohe Dianilid beim Umkrystallisieren längere Zeit mit Alkohol gekocht wurde, einen zweiten Stoff gleicher Zusammensetzung:

0.1227 g Stbst.: 0.3485 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₁₇H₁₆ON₂. Ber. C 77.24, H 6.10,

Gef. » 77.49, » 5.87,

der sich in zusammenhängenden Krusten rotbrauner Körnchen am Gefäßboden absetzte und bei 167° schmolz, oder Gemische beider Verbindungen mit wechselnden Schmelzpunkten. Wir haben ihn rein immer nur in geringer Menge unter den Händen gehabt und noch nicht näher untersucht. Beim Kochen mit Natriumäthylat oder beim Destillieren verwandelt er sich wie das Isomere vom Schmp. 150° glatt in *N*-Phenyl- γ -pyridon.

Von verd. Salzsäure wird Bis-oxy-methylen-aceton-dianilid bei längerem Kochen allmählich bis auf einen geringen rotbraunen Rückstand gelöst. Aus der Lösung fällt Natriumacetat bräunliche Flocken, die beim Erwärmen verharzen. Aus dem eingeengten Filtrat davon krystallisieren freiwillig oder auf Animpfen lange, farblose, bei 104—105° schmelzende Nadeln von wasserhaltigem *N*-Phenyl- γ -pyridon. Bequemer gewinnt man dieses aus dem Dianilid, indem man es, in Alkohol gelöst, mit der äquimolekularen Menge Natriumäthylat erwärmt, bis Entfärbung eingetreten ist. Alkohol und Anilin werden abgeblasen und der Rückstand eingedampft, bis sich beim Abkühlen *N*-Phenyl- γ -pyridon (III.) abscheidet.

0.1092 g Stbst.: 0.2554 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

C₁₁H₉ON + 2 H₂O (207.17). Ber. C 63.75, H 6.32.

Gef. » 63.81, » 6.47.

Ebenso gut wie mit Anilin läßt sich die Aufspaltung des γ -Pyrons auch mit seinen Homologen und Substitutionsprodukten durchführen, so weit letztere noch ausgesprochen basische Eigenschaften besitzen. Wir haben uns davon durch Reagensglas-Versuche mit den Toluidinen,

p-Anisidin, *p*-Brom-anilin, α - und β -Naphthylamin usw. überzeugt, genauer untersucht aber nur die Einwirkungsprodukte von *p*-Toluidin und *m*-Nitro-anilin.

Bis-oxymethylen-aceton-di-*p*-toluidid,



aus 0.96 g γ -Pyron und 3.2 g *p*-Toluidin in 20 ccm 20-proz. Essigsäure, krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, stark glänzenden Blättchen vom Schmp. 167°. Ausbeute 2.4 g. Ein Isomeres haben wir in diesem Fall nicht auffinden können.

0.1166 g Sbst.: 0.3327 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₁₉H₂₀ON₂ (292.28). Ber. C 78.04, H 6.90.

Gef. » 77.84, » 6.53.

Bis-oxymethylen-aceton-di-*m*-nitroanilid,



Eine Lösung von 0.96 g γ -Pyron und 3.5 g = 2.5 Mol. *m*-Nitroanilin in 40 ccm heißer 50-proz. Essigsäure läßt beim Erkalten den größten Teil des *m*-Nitro-anilins unverändert wieder ausfallen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht es wieder in Lösung; dafür erscheinen bald gelbe Kryställchen des Di-*m*-nitroanilids, die nur schwer von Alkohol, Essigester und Chloroform, etwas reichlicher von siedendem Eisessig aufgenommen werden. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol schmelzen sie bei 223°.

0.1388 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₇H₁₄O₅N₄ (354.24). Ber. N 15.82. Gef. N 15.60.

α, α' -Dimethyl- γ -pyron und Anilin.

α, α' -Dimethyl- γ -pyron wird durch Anilin in essigsaurer Lösung weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei eintägigem Erwärmen auf dem Wasserbade in nachweisbarem Umfange aufgespalten. Auch nach einstündigem Kochen mit 2 Mol. Anilin wurde es unverändert zurückgewonnen.

II. *N*-Phenyl- γ -pyridon (III.).

1 Tl. Chelidonsäure in 5 Tln. heißem Alkohol wird mit 1 Tl. Anilin versetzt, das auskrystallisierende Anilin-Chelidonat auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage vorsichtig unter vermindertem Druck (18—20 mm) erhitzt. Es schmilzt dabei zunächst unter lebhaftem Schäumen, dann destilliert Anilin über und schließlich bei 275—280° rohes wasserfreies *N*-Phenyl- γ -pyridon als bräunliches Öl. Es wird durch

nochmalige Destillation und anschließende Krystallisation aus Benzol gereinigt und schmilzt danach bei $116^{\circ 1)}$.

0.1182 g Sbst.: 0.3376 g CO_2 , 0.0552 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ON}$ (171.14). Ber. C 77.17, H 5.30.

Gef. » 77.46, » 5.32.

Das bisher noch nicht beschriebene *N*-Phenyl- γ -pyridon-Pikrat fällt beim Zusammentreffen der Komponenten in kaltem Alkohol als dicker Niederschlag aus. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in gelben Blättchen vom Schmp. 190° .

0.1362 g Sbst.: 16.6 ccm N (19° , 729 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$ (400.23). Ber. N 14.00. Gef. N 13.67.

Erwärmt man 1 g der wasserfreien Base mit 4 g Jodmethyl auf dem Wasserbade, so beginnt bald eine krystallinische Substanz auszufallen. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. wird das überschüssige Halogenalkyl abdestilliert und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Dabei setzen sich zuerst weiße Nadeln von *N*-Phenyl- γ -pyridon ab. Aus den Mutterlaugen davon kommt beim Eindunsten das Jodmethylat in wohl ausgebildeten farblosen Rhomboedern vom Schmp. 146° heraus. Ausbeute etwa 0.5 g. Ein Versuch, sie dadurch zu erhöhen, daß *N*-Phenyl- γ -pyridon und Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei Wasserbad-Temperatur miteinander digeriert wurden, blieb ohne jeden Erfolg.

0.2027 g Sbst.: 0.1509 g AgJ.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ONJ}$ (313.09). Ber. J 40.54. Gef. J 40.17.

4.5 g davon wurden in 30 ccm Wasser gelöst, mit einem kleinen Überschuß von frisch gefälltem Silberoxyd vom Jod befreit und das Filtrat vom Jodsilber auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei blieben weiße Nadeln zurück, die sich durch ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften als *N*-Phenyl- γ -pyridon erwiesen.

N-Phenyl- γ -pyridon und Methylmagnesiumjodid.

Zu einer Lösung von $3.4 \text{ g} = 0.02 \text{ Mol.}$ wasserfreiem *N*-Phenyl- γ -pyridon in 45 ccm Benzol wurde in der Kälte eine Lösung von $0.73 \text{ g} = 0.03 \text{ Mol.}$ Magnesium in 16 ccm Äther + 4.5 g Jodmethyl getropft. Es bildete sich sofort ein fleischfarbener Niederschlag, dessen Farbe sich beim Erwärmen über rot zu braun vertiefte. Nach 2 Stdn. wurde mit Eiswasser und verd. Salzsäure zerlegt. Die getrocknete Benzol-Schicht hinterließ beim Verdunsten keinen Rückstand. Aus dem wäßrigen Anteil fielte kalt gesättigte Pikrinsäurelösung ausschließlich *N*-Phenyl- γ -pyridon-Pikrat (Schmp. 190° , nach dem Mischen mit einem Vergleichspräparat unverändert).

¹⁾ Nach Smirnow (a. a. O.) bei 125° .

III. *N*-Phenyl- γ -oxy-piperidin (IX.).

17.1 g *N*-Phenyl- γ -pyridon werden mit 200 ccm Alkohol auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und dann ziemlich schnell mit 35 g Natrium versetzt. Auskrystallisierendes Äthylat wird durch portionsweisen Zusatz von 250 ccm Alkohol wieder in Lösung gebracht. Sobald alles Metall verschwunden ist, wird mit 250 ccm Wasser verdünnt, salzsauer gemacht und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Der Eindampfrückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und erschöpfend mit Äther extrahiert. Die ätherischen Auszüge trocknet man einige Tage über Kaliumhydroxyd, dampft ab und reinigt den Rückstand durch Destillation im Vakuum. Sdp.₁₂ etwa 180°. Dabei destilliert *N*-Phenyl- γ -oxy-piperidin als farbloses Öl, das beim Erkalten in groben Krystallen erstarrt und sich bei 69–70° wieder verflüssigt. Ausbeute 12–14 g. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton. Beim Stehen an der Luft bräunt es sich bald und beginnt zu verschmieren.

0.1665 g Sbst.: 0.4530 g CO₂, 0.1306 g H₂O.
 C₁₁H₁₅ON (177.19). Ber. C 74.53, H 8.53.
 Gef. » 74.40, » 8.78.

N Phenyl- γ -oxy-piperidin-Pikrat krystallisiert aus Alkohol in derben, dunkelgelben Nadelchen vom Schmp. 145–147°.

Das Jodmethylat der Base erhielten wir zunächst als zähes, bräunliches Öl, das erst nach mehrwöchigem Aufbewahren allmählich farblose Krystalle abzuschneiden begann. Sie schmolzen nach dem Auswaschen mit Äther bei 153–155°.

0.1010 g Sbst.: 0.0748 g AgJ.
 C₁₂H₁₈ONJ (309.05). Ber. J 39.81. Gef. J 40.06.

O-Benzoyl-*N*-phenyl- γ -oxy-piperidin, C₆H₅.NC₅H₉.O.CO.C₆H₅, aus der Pyridin-Lösung der Base durch Benzoylchlorid, krystallisiert aus Alkohol in farblosen, derben Prismen vom Schmp. 102–103°.

0.1421 g Sbst.: 6.3 ccm N (20°, 734 mm).
 C₁₈H₁₉O₂N (281.25). Ber. N 4.98. Gef. N 4.99.

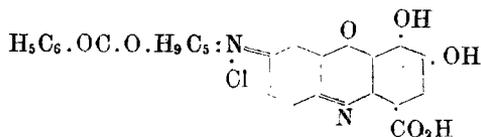
Das auf gleiche Weise dargestellte *p*-Nitro-benzoyl-Derivat bildet gelbe Blättchen und schmilzt bei 156°.

0.0884 g Sbst.: 0.2151 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.0811 g Sbst.: 6.2 ccm N (19°, 740 mm).
 C₁₈H₁₈O₄N₂ (326.25). Ber. C 66.25, H 5.52, N 8.53.
 Gef. » 66.38, » 5.82, » 8.70.

N-Phenyl- γ -oxy-piperidin und salpetrige Säure.

Versetzt man eine eiskalte Lösung des Piperidylalkohols in verd. Salzsäure vorsichtig mit der berechneten Menge Nitrit, so scheiden

sich aus der Flüssigkeit nach einiger Zeit dunkle, allmählich fest werdende Öltröpfchen ab. Eine einheitliche, gut charakterisierte Substanz ließ sich daraus nicht isolieren. Der normale Verlauf der Reaktion war augenscheinlich dadurch kompliziert, daß sich auch die $>CH.OH$ -Gruppe daran beteiligt hatte. Wir haben uns deshalb einstweilen darauf beschränkt, 0,5 g Benzoyl-*N*-phenyl- γ -oxy-piperidin in 40 ccm 90-proz. Essigsäure durch 0,1 g Nitrit in 10 ccm Wasser in die *p*-Nitrosoverbindung überzuführen und diese im Verdunstungsrückstand in Form des zugehörigen Gallocyanin-Farbstoffes nachzuweisen. Er krystallisiert aus Alkohol in blaugrün schillernden Nadelchen vom Schmp. 140°.



0,0624 g Sbst.: 0,1379 g CO₂, 0,0244 g H₂O.

C₂₅H₂₁O₇N₂Cl (496,78). Ber. C 60,42, H 4,26.

Gef. > 60,29, > 4,38.

N-[*p*-Benzolazo-phenyl]- γ -oxy-piperidin,

H₅C₆.N₂.C₆H₄.N C₅H₉.OH.

Aus 0,9 g Base in 15 ccm *n*-Salzsäure durch die Diazolösung aus 0,5 g Anilin und die erforderliche Menge Natriumacetat. Dunkelbrauner Niederschlag, nach dem Umlösen aus Alkohol braune Kryställchen vom Schmp. 127°, die in Form ihrer bei 125° schmelzenden Benzoylverbindung zur Analyse gebracht wurden.

0,1134 g Sbst.: 0,3130 g CO₂, 0,0612 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₂N₃. Ber. C 74,77, H 6,02.

Gef. > 75,13, > 6,04.

Kuppelt man statt mit Phenyldiazoniumchlorid mit diazotierter Sulfanilsäure, so erhält man das Natriumsalz der zugehörigen Sulfonsäure, das aus der dunkelroten, natronalkalischen Lösung durch Kochsalz in roten Flocken gefällt wird und gut aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann. Es setzt sich daraus in orangefarbenen, bei hoher Temperatur verkohlenden Blättchen ab und besitzt, ähnlich wie Helianthin, Indicator-Eigenschaften.

0,1331 g Sbst.: 12,3 ccm N (18°, 721 mm). — 0,1158 g Sbst.: 10,5 ccm N (18°, 737 mm).

C₁₇H₁₈O₄N₃SN_a + 2 H₂O (419,36). Ber. N 10,02. Gef. N 10,28, 10,31.

4 g davon wurden in heißem Wasser gelöst und durch tropfenweisen Zusatz einer Lösung von 16 g Zinnchlorür in 40 ccm rauchen-

der Salzsäure reduziert. Dann wurde mit Natronlauge übersättigt, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt. Er hinterließ beim Abdestillieren *N*-[*p*-Amino-phenyl]- γ -oxy-piperidin, $H_2N.C_6H_4.NC_5H_9.OH$, in farblosen Blättchen vom Schmp. 158°, die durch die Methylenblau-Reaktion als *p*-Amino-*N*-dialkyl-anilin charakterisiert und wieder als Dibenzoylderivat analysiert wurden. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in weißen, bei 195° schmelzenden Blättchen.

0.1109 g Sbst.: 0.3046 g CO_2 , 0.0594 g H_2O .

$C_{25}H_{24}O_2N_2$ (400.34). Ber. C 74.96, H 6.05.

Gef. » 74.93, » 5.99.

Di-[(γ -oxy-piperidino)-4-phenyl]-methan,
 $CH_2[C_6H_4.NC_5H_9.OH]_2$.

Aus 1.8 g *N*-Phenyl- γ -oxy-piperidin, 0.45 g 40-proz. Formaldehyd-Lösung und 1.5 g 25-proz. Salzsäure durch 5-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Danach wurde ammoniakalisch gemacht, das ausgeschiedene Rohprodukt nach dem Trocknen mit kaltem Alkohol von roten, harzigen Verunreinigungen befreit und aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmp. 162°.

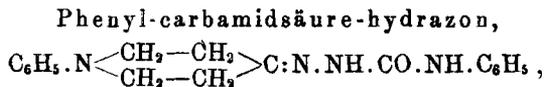
0.0744 g Sbst.: 0.2051 g CO_2 , 0.0532 g H_2O .

$C_{23}H_{20}O_2N_2$ (366.38). Ber. C 75.41, H 8.25.

Gef. » 75.21, » 8.00.

IV. *N*-Phenyl- γ -piperidon (VIII).

Unsere Versuche, dieses Keton durch Oxydation des *N*-Phenyl- γ -oxy-piperidins im großen zu gewinnen, haben trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen bisher noch nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Kleine Mengen davon erhielten wir, als wir reinstes *N*-Phenyl- γ -pyridon in Methylalkohol nach der Methode von Skita bis zum Aufhören der Wasserstoff-Aufnahme katalytisch reduzierten. Versetzt man danach mit salzsaurem Phenyl-carbamidsäurehydrazid und Natriumacetat, so fällt nach kurzer Zeit sein



in gelblichen Blättchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 199° u. Zers. schmelzen.

0.0585 g Sbst.: 0.1499 g CO_2 , 0.0351 g H_2O .

$C_{18}H_{20}ON_4$ (308.29). Ber. C 70.03, H 6.55.

Gef. » 69.90, » 6.71.