

Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin, leicht löslich in warmem Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Xylol und Aceton.

0.1463 g Sbst.: 18.8 ccm N (14°, 712 mm, 50-proz. KOH).

$C_{10}H_{20}O_2N_2$ (200). Ber. N 14.0. Gef. N 14.1.

Sebacinsäuredialdehyd-bis-[nitro-4-phenylhydrazon].

5 g Sebacinsäuredialdehyd-Bisulfid, gelöst in 30 ccm warmem Wasser, werden mit einer essigsäuren Lösung von 3.6 g *p*-Nitrophenylhydrazin unter Zugabe von 10 ccm 20-proz. Natriumacetat-Lösung versetzt und das Gemisch auf 70° erwärmt. Die Flüssigkeit beginnt sich bald zu trüben und ein gelbrotes Öl auszuscheiden, das nach längerem Stehen in Eis sich in einen festen roten Körper verwandelt. Durch Umkrystallisieren aus 70-proz. Äthylalkohol erhält man ein feinkrystallines, ziegelrotes Produkt, das bei 95° zu sintern beginnt und bei 104—107° unter Zersetzung schmilzt.

0.1147 g Sbst.: 19.8 ccm N (14°, 714 mm, 50-proz. KOH).

$C_{29}H_{38}O_4N_6$ (440). Ber. N 19.09. Gef. N 18.97.

Das Di-phenylhydrazon war nicht in analysenreinem Zustande zu gewinnen, da das bei der Umsetzung entstehende hellgelbe Öl keine Neigung zur Krystallisation erkennen ließ. Es zeigt diese Eigenschaft in noch vermehrtem Maße als das Octandial-di-phenylhydrazon¹⁾, daß nur schwer krystallin zu erhalten ist.

Weitere Mitteilungen folgen.

Bern, Institut für organische Chemie.

76. Alexander P. Smirnoff: Zur Kenntnis des 1-Phenylpyridons 4.

(Eingegangen am 13. Januar 1922.)

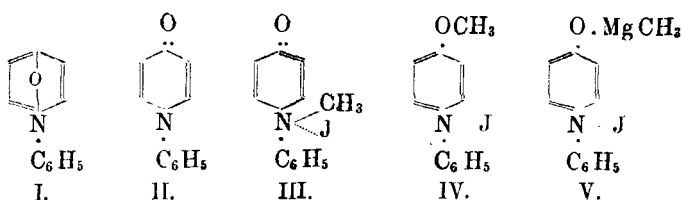
In einer in diesen Berichten neulich erschienenen Abhandlung²⁾ nehmen W. Borsche und I. Bonacker Stellung in bezug auf einige Ergebnisse meiner an anderem Orte³⁾ veröffentlichten Untersuchung des 1-Phenylpyridons-4. Es wird dabei besonders die von mir dort versuchte Deutung der Konstitution der 1-Arylpyridone-4 im Sinne O. Fischers⁴⁾ als innerer Ammoniumoxyde (Phenol-betaïne) (I.) verworfen und die Ketonformel II. vorgezogen.

Es soll hier in aller Kürze auf die in Frage stehenden Punkte eingegangen werden.

¹⁾ B. 54, 2889 [1921].

²⁾ B. 54, 2678 ff. [1921]. ³⁾ Helvet. chim. acta 4, 599 [1921].

⁴⁾ B. 32, 1308 [1899].



1. Das wasserfreie 1-Phenyl-pyridon-4 schmilzt, langsam erhitzt, bei 126°, also eher eine Kleinigkeit höher, als von mir a. a. O. angegeben (125°), jedenfalls aber nicht bei 116°. Das Präparat wurde aus reinem salzsaurem Salz dargestellt, aus Benzol umkrystallisiert und über CaCl_2 (rascher P_2O_5) entwässert.

2. Ich gebe gern zu, die einer Bildung des Jodmethyl-Additionsproduktes günstigen Bedingungen nicht getroffen zu haben; indessen stellen W. Borsche und I. Bonacker selbst fest, daß diese Verbindung »kein echtes Ammoniumjodid« (III.), sondern ein Pseudo-jodmethylat (IV.) ist. Diese Tatsache aber steht im besten Einklang mit der Oxydformel der Base, wie auch das Ausbleiben der Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure bezw. der Kondensation mit Formaldehyd.

3. Das Verhalten des Additionsproduktes aus 1-Phenyl-pyridon-4 und Methylmagnesiumjodid spricht nur deutlich gegen Vorhandensein einer Ketogruppe, nicht aber für die alleinige Addition am Stickstoffatom, denn in diesem Falle würde die Ketogruppe nach der Absättigung des Stickstoffatoms doch noch in Reaktion mit Methylmagnesiumjodid treten. Es ist denkbar, daß die Addition unter Sprengung der O-Brücke vor sich geht (V.); wenigstens erscheint die beobachtete Zerlegung jener Verbindung durch Wasser unter Rückbildung von 1-Phenyl-pyridon-4 am Formelbild V. recht plausibel. Außerdem, wenn die Ketonformel II. zutreffend wäre, würde durch geeignete Reduktion des 1-Phenyl-pyridons-4 in der Hauptsache 1-Phenyl-piperidon-4 entstehen, was nach Borsche und Bonacker nicht der Fall ist.

4. Zweifellos wird das 1-Phenyl-piperidon-4 gleich seinem Carbinol nitrosiert werden können, denn die beiden sind echte Analogen der Di-alkyl-aniline. Damit wird aber kein Beweis dafür erbracht werden, daß die Reaktionsfähigkeit von *p*-Wasserstoffatom der letzten durch einfache Lückenlegung in den Alkylen aufgehoben wird, bezw. daß Bindungsverhältnisse im Pyridonkern die eines Cyclodienketons sind.

Nach dem Gesagten will es mir scheinen, daß die Oxydformel I. der 1-Aryl-pyridone-4 durch die Beobachtungen von W. Borsche und I. Bonacker in schöner Weise erhärtet wird.

Zürich, Chem. Laboratorium der Universität, 10. Januar 1922.