

fehlern abgesehen — die gleiche Menge Kohlenoxyd wie vorher aufgenommen. Die Gasbindung hängt also vom Partialdruck ab.

Dementsprechend wurden mit 53-proz. Kohlenoxyd nur 2.86 l auf 1 Ag aufgenommen gegenüber 6.57 l mit 100-proz. Gas unter sonst gleichen Bedingungen (33% SO_2 , 20° und 715 mm äußerer Druck).

Die Reaktion ist außerdem von der Temperatur stark abhängig, besitzt also eine nicht unbeträchtliche Wärmetönung. Mit 33-proz. Schwefelsäure bei 0° statt wie oben bei 20° ausgeführt, stieg die Absorption von 6.57 l auf 9.62 l pro Atom Ag. Es wurden also bisher im Maximum 86% eines Mols CO auf 1 Mol. Ag_2SO_4 erhalten. Über den wirklichen Grenzwert der Kohlenoxyd-Bindung sind systematische Untersuchungen entsprechend den früher³⁾ von mir dargelegten Gesichtspunkten noch im Gange.

Die Lösung bleibt bei der Kohlenoxyd-Aufnahme vollständig farblos und klar. In wässriger oder nur wenige Prozente Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthaltender Lösung konnte keine Spur von CO-Aufnahme beobachtet werden. Unter den Bedingungen, welche Lommel und Engelhardt für die Anlagerung von Äthylen an Silbersalze angewandt haben, wird somit Kohlenoxyd überhaupt nicht aufgenommen.

Da die Addition des Acetylens an Silbersalze bereits bekannt ist, so wird durch das Hinzukommen des Additionsvermögens für Äthylen und Kohlenoxyd die Analogie im Verhalten der Silbersalze mit Salzen des Kupfers, Eisens, der Platinmetalle und des Quecksilbers augenfällig. Die von mir früher aufgestellte Ansicht über den Vorgang der Addition von Acetylen, Äthylen und Kohlenoxyd an Quecksilbersalze und den primären Vorgang der Mercurierung überhaupt dürfte damit gegenüber entgegenstehenden Meinungen eine neue Stütze gewinnen.

231. A. E. Tschitschibabin und N. P. Jeletzky: Zur Charakteristik der Pyridon-Tautomerie.

(Eingegangen am 10. Mai 1924.)

Die Beziehungen zwischen den α -Oxy-pyridinen und α -Pyridonen können als ein klassisches Beispiel für die Aufstellung des Tautomerie-Begriffs dienen. Während jedoch die Keto-Enol-Tautomerie auf anderen Gebieten bereits nahezu erschöpfend durchforscht ist, wurde die Pyridon-Oxy-pyridin-Tautomerie, wohl wegen der Unzugänglichkeit des dazu erforderlichen Materials, bis jetzt nur äußerst ungenügend untersucht. Da aber die Grundsubstanzen dieser Klasse, das α -Pyridon und Carbostyryl, durch die Arbeiten unseres Laboratoriums nunmehr sehr leicht zugänglich gemacht worden sind, so wurde von uns eine Reihe von Untersuchungen unternommen, welche die nähere Erforschung dieser Tautomerie bezwecken.

Die vorliegende Arbeit behandelt Umlagerungen von Derivaten der Oxy-pyridine zu den entsprechenden Pyridon-Formen.

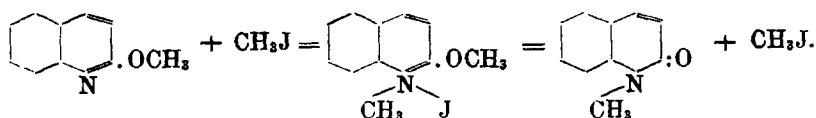
Die bisher auf diesem Gebiet ausgeführten Untersuchungen²⁾ ließen vor allem noch den Zweifel zu, ob die Umwandlungen von Alkoxy-pyri-

³⁾ A. 371, 241 [1909]; 372, 156 [1910].

¹⁾ Tschitschibabin und Schapiro, *ж.* 53, 233 (C. 1923, III 1025); Tschitschibabin, B. 56, 1828 [1923].

²⁾ Friedländer, B. 20, 2009 [1887]; Lieben und Haifinger, M. 6, 320.

dinen in *N*-Alkyl-pyridone bei erhöhter Temperatur direkt oder nur auf dem Umwege einer intermediären Bildung von Halogenalkylen stattfinden können, z. B.:



Die für letztere Eventualität erforderlichen minimalen Mengen von Halogenalkylen hätten durch Spuren von Halogenwasserstoffsäuren gebildet werden können. Um hierüber Klarheit zu schaffen, wurde von uns die Umwandlung der *O*-phenylierten Derivate des α -Oxy-pyridins und α -Oxy-chinolins in das *N*-Phenyl- α -pyridon bzw. *N*-Phenyl- α -chinolon untersucht, da die intermediäre Bildung der Salze von Ammoniumbasen hier ausgeschlossen ist. Die bis jetzt unbekannteren *N*-Phenyl-pyridon und -chinolon wurden von uns durch Phenylieren des α -Pyridons und des Carbostyrils nach Ullmann dargestellt. Es zeigte sich dann, daß das erwähnte α -Phenoxy-pyridin und das α -Phenoxy-chinolin bei dunkler Rotglut sich in *N*-Phenyl- α -pyridon bzw. *N*-Phenyl- α -chinolon umwandeln. Dadurch wurde mit voller Sicherheit festgestellt, daß die Umwandlungen von Äthern der α -Oxy-pyridine in *N*-substituierte α -Pyridone schon durch bloßes Erhitzen hervorgerufen werden können, wenn dabei auch nicht ausgeschlossen ist, daß Kontaktsubstanzen diese Umwandlung zu beschleunigen vermögen.

Ein Versuch, den Allyläther des α -Oxy-chinolins darzustellen, lehrte, daß die Umwandlung dieser Verbindung in das *N*-Allyl- α -chinolon äußerst leicht schon beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck verläuft. Dagegen gelang es uns nicht, die Umlagerung von Phenyl- α -pyridyl- und Phenyl- α -chinolyl-äthern in Pyridyl- bzw. Chinolylphenole nach Kurssanoff³⁾ (d. h. beim Erwärmen mit konz. Salzsäure) nachzuweisen; nach unseren Beobachtungen findet hierbei nur eine Verseifung dieser Äther zu α -Pyridon bzw. Carbostyryl und Phenol statt.

Beschreibung der Versuche.

Das α -Phenoxy-pyridin wurde von uns durch Einwirkung von α -Pyridin-diazotat auf Phenol unter Erwärmen dargestellt⁴⁾. Es bildet stark riechende Kristalle vom Schmp. 48°, die bei 277° sieden.

Der Phenyläther des α -Oxy-chinolins wurde nach Friedländer und Ostermayer⁵⁾ durch Einwirkung von α -Chlor-chinolin auf das Natriumphenolat in siedender Phenollösung erhalten. Aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert, stellt er ungefärbte Blättchen vom Schmp. 65° dar.

Das *N*-Phenyl- α -pyridon wurde von uns durch Erwärmen von Jodbenzol mit dem trocknen Natriumsalz des α -Oxy-pyridins⁶⁾ bei Gegenwart von Naturkupfer dargestellt.

10 g bei 100° getrocknetes α -Oxy-pyridin-Natriumsalz, 15 g Jodbenzol und 0.2 g Naturkupfer wurden 6 Stdn. in einem Bade von Woodscher Legierung gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mehrmals mit heißem Benzol extrahiert. Die benzolischen Lösungen wurden hiernach abfiltriert und mit Salzsäure behandelt,

3) *M.* 48, 1156, 1172 [1916]; *C.* 1923, III 1074, 1075.

4) Tschitschibabin, *M.* 50, 502 [1918]; *C.* 1923, III 1021.

5) *B.* 15, 336 [1882].

6) Tschitschibabin und Rjasanzew, *M.* 47, 1571 [1916]; *C.* 1916, II 228.

Aus der salzsauren Lösung wurden durch Atznatron die Basen ausgeschieden und in Benzol aufgenommen. Beim Verdampfen der benzolischen Lösung hinterblieb ein krystallinischer, dunkler Rückstand. Völlig ungefärbt konnte die Substanz nur durch Destillation erhalten werden. Schon unter gewöhnlichem Druck destilliert sie gänzlich unzersetzt (oberhalb 300°). Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol oder heißem Alkohol konnte sie in schneeweißen, körnigen Krystallen vom Schmp. 128° ohne jeglichen Geruch gewonnen werden. Nur bei sehr langem Aufbewahren nahmen die Krystalle eine gelblich graue Farbe an.

0.1732 g Sbst.: 0.4902 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — 0.1583 g Sbst.: 11.25 ccm N (13°, 760 mm).

C₁₁H₉NO. Ber. C 77.25, H 5.26, N 8.19. Gef. C 77.19, H 5.41, N 8.41.

Auf Grund dieser Analyse ist die Substanz als das mit dem Phenyläther des α -Oxy-pyridins isomere *N*-Phenyl- α -pyridon anzusprechen.

Darstellung des *N*-Phenyl- α -chinolons: 5 g Carbostyryl wurden in möglichst kleinen Mengen verd. Ätzkalis aufgelöst und diese Lösung dann in eine starke (1:1) Ätzkalilösung eingegossen. Dabei fällt das Carbostyryl-Kalium in gelben Blättchen aus. Es wurde durch ein Asbestfilter abgesogen, bei 110° getrocknet und dann in einem Rohr mit 10 g Brom-benzol und 0.2 g Naturkupfer 5 Stdn. auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten war beim Öffnen des Rohres kein Überdruck bemerkbar.

Das Reaktionsprodukt, eine gelbe geschmolzene Masse, wurde mit Alkohol extrahiert und die alkohol. Lösung vom Kupfer und Natriumbromid abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde das nicht in Reaktion getretene Brombenzol durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt, das übrig gebliebene Pulver abfiltriert und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. So wurden lange, weiße Nadelchen (3.5 g) vom Schmp. 138° erhalten.

0.1526 g Sbst.: 8.38 ccm N (8°, 732 mm). — C₁₅H₁₁NO. Ber. N 6.63. Gef. N 6.20.

Die Isomerisation der Phenyläther.

Beim Durchleiten durch ein auf einem Verbrennungsofen erhitztes, 20 cm langes Glasrohr blieben die Dämpfe, falls die Temperatur unterhalb Rotglut gehalten wurde, völlig unverändert. Erreichte die Temperatur beim Durchleiten des Phenyl- α -pyridyl-äthers jedoch dunkle Rotglut, so schmolz das in den kalten Teilen des Rohres kondensierte Produkt zwischen 75—80°. Es wurde mit viel Wasser behandelt. Der hierbei ungelöst bleibende kleine Rückstand stellte, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, kleine, stark riechende, bei 48° schmelzende Krystalle von unverändertem Phenyl-pyridyl-äther dar. Die wäßrige Lösung schied beim Verdampfen auf dem Wasserbade Krystalle aus, die wir aus heißem Wasser umkrystallisierten. So wurden kleine, weiße, würfelförmige Krystalle erhalten, die bei 128° schmolzen. Eine mit *N*-Phenyl- α -pyridon gemischte Probe schmolz ebenfalls bei 128°.

Beim Durchleiten des Phenyl- α -chinolyl-äthers unter denselben Bedingungen schmolz das überdestillierte gelbliche Gemisch zwischen 90—95°. Beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol wurde ein Gemisch von Nadeln und Blättchen erhalten, die durch Auslesen getrennt werden konnten. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol schmolzen die Nadeln bei 138°, eine gemischte Probe mit *N*-Phenyl- α -chinolon schmolz ebenfalls bei 138°.

Versuch einer Isomerisation des Phenyl- α -pyridyl-äthers und des Phenyl- α -chinolyl-äthers nach Kurssanoff: 1g α -Phenoxy-pyridin und 2g konz. Salzsäure wurden im Einschmelzrohr 8 Stdn. auf 170° erwärmt. Nach dem Er-

kalten bildete der Inhalt des Rohres zwei Schichten, eine wäßrige und eine ölförmige, nach Phenol riechende. Nach dem Versetzen mit wenig Wasser wurde das Öl mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung konnten wir reines krystallinisches Phenol gewinnen. Aus der wäßrigen Lösung wurde nach Neutralisieren mit Soda und Abdampfen durch Extrahieren mit Chloroform das reine α -Pyridon vom Schmp. 106—107° erhalten.

In einem auf analoge Weise durchgeführten Versuch mit dem Phenyläther des Carbostyrils wurde mit Äther ebenfalls reines Phenol extrahiert. Die salzsaure Lösung ließ nach dem Abdampfen auf einem Wasserbade reines Carbostyryl übrig.

Darstellung des *N*-Allyl- α -chinolons.

2 g Carbostyryl-Kalium wurden mit 20 g Alkohol versetzt und Wasser tropfenweise bis zum völligen Auflösen des Salzes zugesetzt. Dann wurden in das Gemisch 3 g Allylbromid eingetragen und das Ganze 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, wobei sich Kaliumbromid ausschied. Hiernach wurden Alkohol und Allylbromid auf einem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es schied sich ein dickes, schweres Öl aus, welches mit Äther extrahiert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand destilliert. Es ging bei 326—329° ein fast ungefärbtes Öl über.

0.1687 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 755 mm). — $C_{12}H_{11}NO$. Ber. N 7.57. Gef. N 7.60.

Das *N*-Allyl- α -chinolon ist ein ziemlich scharf riechendes Öl, welches sich mit Brom verbindet und Chamäleon-Lösung entfärbt. Es gab ein nur beim längeren Stehen allmählich krystallisierendes Chloroplatinat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kurze, orange Nadeln bildete.

Versuch zur Darstellung des α -Oxy-chinolin-allyläthers. 0.4 g Natrium wurden in 20 g Allylalkohol aufgelöst. Nach dem Zusatz von 2 g α -Chlorchinolin wurde das Gemisch 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich Natriumchlorid ausschied. Dann wurde der Allylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Es schied sich ein gelbliches, ziemlich angenehm riechendes Öl aus. Dieses Öl wurde mit Äther extrahiert und mit Pottasche getrocknet. Alle Versuche, aus ihm irgend ein krystallinisches Salz zu erhalten, schlugen fehl. Dann wurde das Öl destilliert, wobei alles bei 325—329° überging. Allem Anscheine nach findet jedoch beim Destillieren Isomerisation statt, da das überdestillierte Öl einen scharfen Geruch hatte und ein Chloroplatinat gab, welches die gleichen Eigenschaften, wie das oben beschriebene Salz des Allyl-chinolons aufwies.

Moskau, Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule.

232. A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow: Darstellung von Oxy-carbonsäuren aus Oxy-pyridinen.

(Eingegangen am 10. Mai 1924.)

Die von Tschitschibabin entdeckte Hydroxylierungsreaktion des Pyridins, Chinolins und ihrer Homologen¹⁾, sowie die vor einiger Zeit von Tschitschibabin und Seide aufgefundene Aminierungsreaktion von Pyridinkerne enthaltenden Verbindungen machen α -Oxyderivate von Pyridin- und Chinolinbasen leicht zugänglich, weshalb die ausführliche Untersuchung dieser Verbindungen ein erneutes Interesse darbietet.

Auf diesem Gebiete ist in unserem Laboratorium und zum Teil schon früher im Laboratorium der Universität von Schaniawski eine Reihe von

¹⁾ B. 56, 1379 [1923].