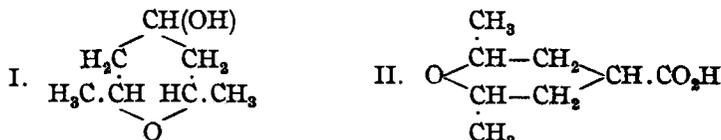


**38. W. Borsche und R. Frank: Über Tetrahydro- $\gamma$ -pyrone (IV.)<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Allgem.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 4. Januar 1926.)

$\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dimethyl-tetrahydro- $\gamma$ -pyron (Heptan-4-on-2.6-oxyd) haben Borsche und Thiele schon vor einigen Jahren in feuchtem Äther durch Natrium zu dem zugehörigen Alkohol I reduziert<sup>2)</sup>. Ihre Bemühungen,

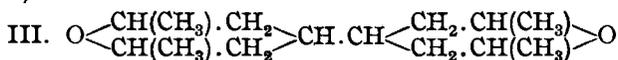


auf gleichem Wege auch das einfachste Glied der Reihe, 3-Oxy-pentan-1.5-oxyd, zu gewinnen, waren gescheitert und hatten in der Hauptsache höhermolekulare amorphe Stoffe ergeben. Wir haben es jetzt, ebenso wie das Heptanol-oxyd, durch katalytische Reduktion unter bestimmten Bedingungen aus dem Keton oder über dieses hinweg unmittelbar aus dem  $\gamma$ -Pyron gewinnen können. Beide Alkohole sind dadurch, soweit es sich um ihre Darstellung aus den Pyronen handelt, bequem zu beschaffende Stoffe geworden. Leider haben sie sich aber für die Synthese anderer Pentan-1.5-oxyd-Abkömmlinge bisher nur in beschränktem Umfange nutzbar machen lassen. Denn in den von ihnen aus gut zugänglichen Chlor-pentan-oxyden ist das Chlor nur mäßig beweglich, und bei der Darstellung der reaktionsfähigeren Bromide stören Nebenreaktionen, die die Ausbeuten an ihnen stark beeinträchtigen.

Wir haben die Verfahren, die hier für den Austausch von Hydroxyl gegen Halogen in Frage kommen, vor allem am Heptanol-oxyd durchgeprüft. Die besten Ausbeuten an 4-Chlor-heptan-2.6-oxyd (etwa 50% d. Th.) erhielten wir daraus, als wir es in niedrig siedendem Petroläther mit  $\text{PCl}_5$  umsetzten. Mit  $\text{PCl}_3$  waren sie kaum halb so groß. Das Hauptprodukt der Reaktion bildete in diesem Fall Di-[oxy-heptanoxyd]-phosphorigsäureester,  $\text{P(OH)(O.C}_7\text{H}_{13}\text{O)}_2$ , bei der Einwirkung von  $\text{SOCl}_2$  auf die Pyridinlösung des Oxy-heptanoxyds sein neutraler, gut krystallisierender Schwefligsäureester,  $\text{SO(O.C}_7\text{H}_{13}\text{O)}_2$ . Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure schließlich, was bei anderen cyclischen Alkoholen Hydroxyl oft recht glatt durch Chlor zu ersetzen gestattet, traten bei den Pentanol-1.5-oxyden Verwicklungen durch Ringsprengung ein, deren Verlauf wir noch nicht weiter nachgegangen sind. Auch bei Versuchen zur Darstellung von 4-Brom-heptan-2.6-oxyd und 3-Brom-pentan-1.5-oxyd wurde der normale Reaktionsverlauf durch die zugleich einsetzende Ringsprengung umgebogen, so daß wir ersteres nur in kleinen Mengen, letzteres überhaupt noch nicht in reinem Zustande in der Hand gehabt haben. Wir bedauern das um so mehr, als wir von ihm aus zu einem Pentan-1.5-oxyd-Mg-halogenid zu kommen hofften, dessen Gewinnung aus Chlor-pentan-oxyd uns vorläufig noch nicht geglückt ist. Auch 4-Chlor-heptan-2.6-oxyd reagiert ziemlich träge mit Magnesium. Dabei bildet sich neben Heptan-oxyd-magnesiumchlorid, dem Ausgangsmaterial für die Synthese der Heptan-2.6-oxyd-

<sup>1)</sup> III. Mitteilung: B. 56, 2132 [1923].<sup>2)</sup> B. 56, 2012 [1923].

4-carbonsäure (II), durch Verkettung zweier Reste  $C_7H_{13}O$  ziemlich reichlich ein schön krystallisierender Stoff  $C_{14}H_{26}O_2$ , 4,4'-Di-[2.6-oxidoheptyl] (III).



Einen Stoff gleicher Zusammensetzung, aber noch ungeklärter Konstitution haben nach gütiger Mitteilung von Hrn. J. Piccard Piccard und Oppenheim<sup>3)</sup> auf einem anderen hier nicht weiter zu erörternden Wege aus  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\gamma$ -pyron erhalten. Die naheliegende Annahme, daß diese Verbindung mit unserer identisch und demnach ebenfalls 4,4'-Di-[2.6-oxidoheptyl] sei, trifft aber nicht zu. Die Schmelzpunkte beider Präparate liegen trotz sonstiger Übereinstimmung ihrer äußeren Eigenschaften um mehr als 20° auseinander.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Heptan-4-ol-2.6-oxyd und Abkömmlinge.

Heptan-4-ol-2.6-oxyd,  $C_7H_{14}O_2$ , aus  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\gamma$ -pyron,  $C_7H_8O_2$ .

Es gelingt, Dimethyl-pyron über das gesättigte Keton hinweg sogleich bis zum Heptanol-oxyd zu reduzieren, wenn man anstelle der früher von uns benutzten Lösung von kolloidalem Palladium Platinschwarz als Katalysator verwendet. 3 g davon werden zu einer Lösung von 50 g Dimethylpyron in 200 ccm Wasser gefügt und bis zum Aufhören der Absorption unter gewöhnlichem Druck mit Wasserstoff geschüttelt. In der Regel werden etwa 10% mehr als berechnet davon verbraucht, obgleich in dem rohen Reduktionsprodukt immer noch etwas Dimethyl-tetrahydro- $\gamma$ -pyron vorhanden ist. Versetzt man das Filtrat vom Pt mit 60 g Ammoniumsulfat, so scheidet sich ein farbloses Öl ab, das nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat, wie a. a. O. für Oxy-heptan-oxyd angegeben, um 190° siedet und beim Abkühlen je nach seinem Reinheitsgrad mehr oder weniger leicht in langen Nadeln erstarrt. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisieren für sich und mit einem noch vorhandenen Vergleichspräparat von Heptanol-oxyd gemischt bei 46–47°. Ausbeute daran etwa 80% der Theorie.

Zu weiterer Charakterisierung haben wir sie in Pyridin mit *p*-Nitrobenzoylchlorid und *p*-Toluol-sulfochlorid reagieren lassen. Dabei entstehen

Heptan-4-ol-2.6-oxy-*p*-nitrobenzoesäureester, der aus Alkohol in farblosen, derben Prismen vom Schmp. 96° krystallisiert:

0.0640 g Sbst.: 2.8 ccm N (21°, 751 mm). —  $C_{14}H_{17}O_5N$ . Ber. N 5.02. Gef. N 5.02, und Heptan-4-ol-2.6-oxyd-*p*-toluolsulfonester, aus dem gleichen Lösungsmittel in farblosen, beiderseits zugespitzten Prismen vom Schmp. 88–89° sich absetzend:

0.1183 g Sbst.: 0.0955 g  $SO_4Ba$ . —  $C_{14}H_{20}O_4S$ . Ber. S 11.27. Gef. S 11.53.

4-Chlor-heptan-2.6-oxyd,  $C_7H_{13}OCl$ .

a) Aus Oxy-heptan-oxyd durch  $PCl_3$ : 6.5 g des Alkohols wurden innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. so langsam zu 2.7 g gut gekühltem Phosphortrichlorid getropft, daß die Temperatur der Mischung stets unterhalb –2° blieb.

<sup>3)</sup> siehe E. Oppenheim, Thèse, S. 11 ff. [Lausanne 1924].

Sie wurde noch 6 Stdn. in der Kältemischung und 48 Stdn. im Eisschrank verwahrt. Danach fiel beim Zersetzen mit Eiswasser ein farbloses Öl aus. Es ergab, bei 20 mm fraktioniert, 1.2 g Chlor-heptan-oxyd vom Sdp. 65° und daneben 3.3 g eines bei 197° siedenden chlorfreien Stoffes, der sich durch seinen Phosphorgehalt als Di-[oxy-heptanoxyd]-phosphorigsäure-ester,  $C_{14}H_{17}O_5P$ , erwies.

0.2068 g Sbst.: 0.0748 g  $P_2O_5$ , Mg<sub>2</sub>. — 0.2250 g Sbst.: 0.0830 g  $P_2O_5$ , Mg<sub>2</sub>.

$C_{14}H_{17}O_5P$ . Ber. P 10.13. Gef. P 10.08, 10.28.

Solche Dialkylester der asymmetrischen phosphorigen Säure sind auch in anderen Fällen schon aus Phosphortrichlorid und den freien Alkoholen erhalten worden, während die Na-Alkoholate überwiegend zu Phosphorigsäure-trialkylestern führen.

b) Aus Oxy-heptan-oxyd durch  $PCl_5$ : 70 g gepulvertes Phosphor-pentachlorid werden mit 150 ccm tief siedendem Petroläther übergossen und dann unter Eiskühlung innerhalb einer Stunde 39 g Oxy-heptan-oxyd in kleinen Anteilen hinzugefügt. Schließlich erwärmt man 15 Min. zu gelindem Sieden, schüttelt nach dem Erkalten im Scheidetrichter mit 500 ccm Eiswasser durch, trocknet über Chlorcalcium und destilliert. Sdp.<sub>12</sub> der Hauptfraktion 58°; sie bildet ein farbloses, leichtflüssiges Öl von charakteristischem Geruch und ist nach Zusammensetzung und Verhalten das gesuchte Chlor-heptan-oxyd:

0.0564 g Sbst.: 0.1176 g  $CO_2$ , 0.0480 g  $H_2O$ . — 0.0661 g Sbst.: 0.1370 g  $CO_2$ , 0.0544 g  $H_2O$ . — 0.0942 g Sbst.: 0.0894 g AgCl.

$C_7H_{13}OCl$ . Ber. C 56.55, H 8.81, Cl 23.86. Gef. C 56.59, 56.54, H 9.51, 9.21; Cl 23.94.

Ausbeute daran etwa 50% vom Gewicht des Ausgangsmaterials, Vor- und Nachlauf zusammen etwa 15%. Der Rest war in Form von Phosphorsäureverbindungen, die wir nicht weiter untersucht haben, in der wässrigen Schicht zurückgeblieben.

#### Heptan-2.6-oxyd-4-carbonsäure (II) und 4.4'-Di-[2.6-oxido-heptyl] (III).

Wir übergossen 1.6 g mit Bromäthyl angeätzter<sup>4)</sup> Mg-Späne mit 10 g Chlor-heptan-oxyd in 60 ccm Äther und kochten, bis nach etwa 3 Stdn. das Metall fast völlig verschwunden war. Die Lösung wurde bei 0° mit  $CO_2$  gesättigt, darauf mit verd. Salzsäure zersetzt und der Ätherschicht nach dem Abheben die gebildete Säure durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge entzogen. Durch Salzsäure daraus wieder in Freiheit gesetzt und wegen ihrer Wasserlöslichkeit durch Ausäthern isoliert, schmolz sie bei 113°, nach öfterem Umkrystallisieren aus Petroläther, aus dem sie in farblosen Nadeln wieder herauskam, bei 120°.

3.633 mg Sbst.: 8.036 mg  $CO_2$ , 2.944 mg  $H_2O$ . — 3.219 mg Sbst.: 7.166 mg  $CO_2$ , 2.691 mg  $H_2O$ .

$C_8H_{14}O_3$ . Ber. C 60.71, H 8.92. Gef. C 60.34, 60.74, H 9.07, 9.34.

Das Amid der Säure krystallisierte aus Wasser in derben Prismen und schmolz bei 197°.

3.319 mg Sbst.: 7.370 mg  $CO_2$ , 2.900 mg  $H_2O$ . — 3.532 mg Sbst.: 0.279 ccm N (20°, 752 mm).

$C_8H_{16}O_2N$ . Ber. C 61.10, H 9.62, N 8.91. Gef. C 60.59, H 9.78, N 9.11.

<sup>4)</sup> nach Ehrlich und Sachs, B. 36, 4296 [1903].

Heptan-2.6-oxyd-4-carbonsäure-anilid wurde aus heißem Benzol in Blättern vom Schmp. 177° erhalten.

4.096 mg Sbst.: 0.222 ccm N (20.5°, 730 mm). —  $C_{14}H_{19}O_2N$ . Ber. N 6.01. Gef. N 6.05.

Die neutralen Nebenprodukte von der Synthese, die im Äther zurückgeblieben waren, wurden bei 12 mm gebrochen destilliert. Neben etwas unangegriffenem Chlorid (etwa 0.5 g) und einer Zwischenfraktion ohne einheitlichen Siedepunkt fand sich darin ein Stoff, der ziemlich scharf bei 121° als farbloses Öl überging, beim Aufbewahren aber größtenteils krystallin erstarrte.. Die Krystalle lösten sich leicht in Benzol und setzten sich daraus beim Verdünsten in dicken Prismen vom Schmp. 104° ab, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{14}H_{26}O_2$  entsprach.

2.883 mg Sbst.: 7.820 mg  $CO_2$ , 3.008 mg  $H_2O$ .

$C_{14}H_{26}O_2$ . Ber. C 74.27, H 11.58. Gef. C 74.00, H 11.66.

Oppenheim gibt in seiner Dissertation den Schmelzpunkt des von ihm gewonnenen Isomeren zu 80° an.

#### 4-Oxy-heptan-2.6-oxyd und $SOCl_2$ .

3.9 g des Alkohols + 2.5 g Pyridin wurden mit einer Kältemischung gut vorgekühlt und darauf langsam mit 3.6 g Thionylchlorid versetzt. Es trat reichliche Abscheidung von Pyridin-Chlorhydrat, aber keine  $SO_2$ -Entwicklung ein. Letztere begann erst, als nach  $\frac{1}{4}$  Stde. das Reaktionsgemisch in Eiswasser eingetragene wurde. Zugleich fiel ein schweres gelbliches Öl aus. Es wurde mit Äther aufgenommen, über  $CaCl_2$  getrocknet und bei 20 mm fraktioniert. Dabei destillierten etwa 2 g ohne scharfen Haltepunkt von 40—160°, 0.9 g von 160—170°. Diese Fraktion erstarrte schnell. Sie krystallisierte aus wenig Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 76—77°, war Cl-frei und ihrem S-Gehalt nach der neutrale Schwefligsäureester des Oxy-heptan-oxyds:

0.0774 g Sbst.: 0.0612 g  $SO_4Ba$ . —  $C_{14}H_{18}O_6S$ . Ber. S 10.47. Gef. S 10.86.

#### 4-Oxy-heptan-oxyd und rauchende Salzsäure.

Wie schon in der II. Mitteilung über Tetrahydro- $\gamma$ -pyrone flüchtig erwähnt, war es uns bei früheren Versuchen nicht gelungen, das .OH im Oxyheptan-oxyd durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure glatt gegen .Cl auszutauschen. Wir haben diese Versuche jetzt in energischerer Form wiederholt, indem wir das Oxy-oxyd mit der vierfachen Menge rauchender Salzsäure 4 Stdn. auf 110° erhitzen. Danach war im Rohrinhalt kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr vorhanden. Die Reaktion war aber bereits über den gewünschten Punkt hinausgegangen und hatte zu einem Stoff  $C_{12}H_{24}OCl_2$  (?) bzw. einem konstant siedenden Gemisch geführt, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Er hatte sich als dunkelgrünes Öl unter der Säure abgeschieden. Mit Äther verdünnt, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und über  $CaCl_2$  getrocknet, destillierte er unter 20 mm bei 74° als farbloses, in Wasser untersinkendes Öl von eigenartigem Geruch; Ausbeute etwa 65% vom Gewicht des Ausgangsmaterials.

0.1281 g Sbst.: 0.2610 g  $CO_2$ , 0.1090 g  $H_2O$ . — 0.1394 g Sbst.: 0.2852 g  $CO_2$ , 0.1154 g  $H_2O$ . — 0.0702 g Sbst.: 0.1440 g  $CO_2$ , 0.0600 g  $H_2O$ . — 0.1356 g Sbst. 0.1515 g AgCl. — 0.1250 g Sbst.: 0.1374 g AgCl. — Präparate aus weiteren Ansätzen 0.0930 g Sbst.: 0.1012 g AgCl. — 0.0738 g Sbst.: 0.0820 g AgCl. — 0.0910 g Sbst 0.0993 g AgCl.

$C_7H_{12}OCl$ . Ber. C 56.55,

H 8.81,

Cl 23.86.

$C_{12}H_{24}OCl_2$ . „ „ 56.47,

„ 9.48,

„ 27.80.

Gef. „ 55.58, 55.81, 55.96, „ 9.52, 9.26, 9.52, „ 27.64, 27.20, 26.92, 27.49, 27.00.

Ein entsprechend zusammengesetztes Bromid erhielten wir neben anderen Stoffen bei der Umsetzung von Oxy-heptan-oxyd mit  $\text{PBr}_5$  und ausschließlich aus Oxy-heptan-oxyd und rauchender Bromwasserstoffsäure (s. unten).

#### 4-Brom-heptan-2.6-oxyd, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OBr}$ .

50 g  $\text{PBr}_5$  wurden in 100 ccm Petroläther aufgeschwemmt und wie vorher mit 13 g Oxy-heptan-oxyd umgesetzt. Bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsproduktes (13 mm) wurden aufgefangen 1.  $-66^\circ$ : 1.1 g; 2.  $66^\circ$  bis  $70^\circ$ : 6.4 g; 3.  $70-80^\circ$ : 2.2 g; 4.  $80-100^\circ$ : 2.4 g; 5.  $100-112^\circ$ : 3.4 g. Alle Fraktionen bildeten farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten von nicht unangenehmem ätherischen Geruch.

Fraktion 3 erwies sich durch ihren Br-Gehalt als das gesuchte Brom-heptan-oxyd:

3.096 mg Sbst.: 1.294 mg Br. —  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OBr}$ , Ber. Br 41.40. Gef. Br 41.79.

Sie ließ sich dementsprechend in trockenem Äther durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Mg und  $\text{CO}_2$  recht glatt in Heptan-2.6-oxyd-4-carbonsäure und 4.4'-Di-[2.6-oxido-heptyl] verwandeln.

Fraktion 2 zeigte bei nochmaliger Destillation Sdp.<sub>14</sub>  $72-74^\circ$ . Ihre Analyse führte zu unserer Überraschung auf die vorläufig nicht deutbare Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OBr}_2$ :

0.0765 g Sbst.: 0.1168 g  $\text{CO}_2$ , 0.0472 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1050 g Sbst.: 0.0140 g AgBr. — 0.1074 g Sbst.: 0.1164 g AgBr.  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OBr}_2$ . Ber. C 41.87, H 7.03, Br 46.45. Gef. C 41.63, H 6.91, Br 46.14, 46.20.

Als noch Br-reicher erwiesen sich die Fraktionen 4 und 5. Letztere ging bei nochmaliger Destillation fast ganz bei  $110^\circ$  (14 mm) über. Ihr Br-Gehalt entsprach der Formel  $\text{C}_7\text{H}_7\text{OBr}_3$  eines Dimethyl-tribrom-heptadien-oxyds.

0.1534 g Sbst.: 0.2504 g AgBr. — 0.1240 g Sbst.: 0.2018 g AgBr.  
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{OBr}_3$ . Ber. Br 69.14. Gef. Br 69.47, 69.27.

#### 4-Oxy-heptan-2.6-oxyd und Bromwasserstoff.

Wir erhitzen 5 g des Oxy-oxyds mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure (D. 1.78) 4 Stdn. auf  $100^\circ$  und arbeiteten das Reaktionsprodukt, ein dunkelgrünes, schweres Öl, in der bereits beschriebenen Weise auf. Es zeigte Sdp.<sub>35</sub>  $94-99^\circ$  und wurde erst bei der Rektifikation im Hochvakuum vollkommen farblos erhalten. Ausbeute 4 g.

0.0842 g Sbst.: 0.1302 g  $\text{CO}_2$ , 0.0542 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.192 mg Sbst.: 5.920 mg  $\text{CO}_2$ , 2.310 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1235 g Sbst.: 0.1335 g AgBr.  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OBr}_2$ . Ber. C 41.87, H 7.03, Br 46.45. Gef. C 42.18, 41.28, H 7.20, 6.61, Br 46.00.

## II. Pentan-3-ol-1.5-oxyd und Abkömmlinge.

### Pentan-3-ol-1.5-oxyd, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

10 g  $\gamma$ -Pyron werden mit 20 ccm Wasser verflüssigt und nach Zusatz von 0.5 g Platinschwarz unter Atmosphärendruck hydriert. Dabei werden in der Stunde etwa 200 ccm Wasserstoff aufgenommen, im ganzen 7.58 l, etwas weniger als berechnet. Man filtriert, sättigt mit Ammoniumsulfat, nimmt das abgeschiedene, farblose Öl mit Chloroform auf, trocknet über Kaliumcarbonat und destilliert bei 12 mm. Siedepunkt der Hauptmenge  $80-85^\circ$ , bei nochmaliger Destillation  $84^\circ$ ; Ausbeute 7.4 g, Vor- und Nachlauf gering (je 0.7-0.8 g).

0.1197 g Sbst.: 0.2585 g CO<sub>2</sub>, 0.1108 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 58.78, H 9.87. Gef. C 58.92, H 10.36.

Der *p*-Nitro-benzoesäure-ester des Pentanol-oxyds krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen, rhombischen Prismen und schmilzt bei 69–70°.

3.874 mg Sbst.: 0.198 ccm N (16°, 739.5 mm). — C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. N 5.58. Gef. N 5.87.

### 3-Chlor-pentan-1.5-oxyd, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OCl.

Zu einem Gemisch aus 25 g pulverisiertem Phosphorpentachlorid und 25 ccm Chloroform werden unter gutem Umschütteln 10.2 g Pentanol-oxyd getropft. Nach dem Nachlassen der anfangs sehr lebhaften Chlorwasserstoff-Entwicklung erwärmt man vorsichtig noch einige Minuten und arbeitet dann wie üblich auf. Das Reaktionsprodukt, ein farbloses, leichtflüssiges Öl, ist beinahe reines Chlor-pentan-oxyd vom Sdp.<sub>12</sub> 46°. Ausbeute 7.3 g, Vorlauf und Destillationsrückstand gering.

0.0876 g Sbst.: 0.1606 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O. — 0.1974 g Sbst.: 0.2380 g AgCl.

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OCl. Ber. C 49.80, H 7.53, Cl 29.93. Gef. C 50.02, H 7.74, Cl 29.84.

Die Umsetzung zwischen Pentanol-oxyd und Phosphorpentabromid verlief dagegen ebensowenig einheitlich wie beim Heptanol-oxyd. Das normale Bromid haben wir dabei im Reaktionsgemisch überhaupt nicht feststellen können.

## 39. K. Ziegler und F. A. Fries:

### Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs, IV.:

#### Über *N*-Methyl-polyaryl-dihydropyridyle. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1925.)

Aus dem durch die 3. Mitteilung<sup>1)</sup> „zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs“ bekannt gewordenen Pentaphenyl-cyclopentadienyl (I) kann man theoretisch durch Einfügen einer Methyl-imido-Gruppe etwa zwischen die Kohlenstoffatome 3 und 4 des Cyclopentadien-Ringes ein Pentaphenyl-*N*-methyl-dihydropyridyl (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ableiten. Nach den Erfahrungen in der Cyclopentadien-Reihe war zu erwarten, daß ein solches Radikal wohl sehr wenig assoziationsfähig sein würde, so daß die Synthese dieses Körpers noch am ehesten ein wirkliches freies Dihydropyridyl-Radikal zu liefern versprach, nachdem bisher lediglich eine gewisse vorübergehende Existenzfähigkeit derartiger Dihydropyridyl-Radikale durch die Beobachtung wahrscheinlich gemacht worden ist, daß die C→C-Bindung in den Tetrahydro-γ, γ'-dipyridylen außerordentlich locker ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 445, 266 [1925].

<sup>2)</sup> Am auffälligsten kann man dies wohl an den durch die Arbeiten von Mumm und seinen Mitarbeitern (B. 54, 1591 [1921], 57, 865 [1924]) bekannt gewordenen Estern von Tetrahydrodipyridyl-polycarbonsäuren beobachten. Die in der an zweiter Stelle zitierten Arbeit studierten Zerfallserscheinungen sind übrigens völlige Analoga zu der Disproportionierung der Tetraphenyl-dialkyl-äthane, die etwa gleichzeitig von dem einen von uns zusammen mit B. Schnell (A. 487, 232, 233 [1924]) aufgefunden wurden. Im Zusammenhang mit dem hier angeschnittenen Problem sei auch an die zahlreichen Arbeiten von Dimroth, Emmert und Weitz erinnert, die in den letzten Jahren über gewisse Dipyridylderivate erschienen sind.