

3—5-mal mit reichlich Wasser mechanisch durch, bis die abgetrennte wäßrige Flüssigkeit beim Ansäuern keinen Niederschlag mehr gibt. Letzterer (ca. 0.8 g) besteht aus unverändertem Ausgangsmaterial und einer brom-haltigen, soda-unlöslichen Verbindung, die man aus Methanol umkrystallisiert. Die ausgewaschene Äther-Toluol-Xylol-Lösung des Reaktionsproduktes wird entwässert, der Äther im Wasserbade, Toluol und Xylol im Vakuum verdampft; der Rückstand erstarrt unmittelbar. Die bräunliche auf Ton abgepreßte Substanz krystallisiert man aus heißem Methanol um; Schmp. 148° (derbe, glänzende, flache Krystalle); sie gibt mit dem ebenfalls bei ca. 148° schmelzenden Gemisch der beiden isomeren Diphenyl-butan-tetracarbonsäure-ester und mit jedem einzelnen Isomeren eine Schmelzpunkts-Depression um 16—18°. Gegen Permanganat ist der halogen-freie Ester gesättigt.

Verseifung des cyclischen Esters zur Dimethylester-säure: Da der Ester von wäßriger Natronlauge auch beim Kochen nicht angegriffen wird, löst man ihn in überschüssiger, starker, methylalkoholischer Kalilauge unter Erwärmen, bis beim Erkalten der unveränderte Ester nicht mehr auskrystallisiert (ca. 20 Min.). Die Lösung bleibt dann auch beim Verdünnen mit Wasser klar. Beim Ansäuern fällt eine ölige Säure, die auch nach der Abtrennung mittels Äthers und Verreiben mit verschiedenen Lösungsmitteln in der Kälte nicht erstarrt. Man löst das Produkt in 10-proz. wäßriger Natronlauge (im Überschuß) auf und kocht 3 Stdn. mäßig. Beim Ansäuern fällt nunmehr die fast sofort krystallin erstarrende Dimethylester-säure, die sich aus Äther-Petroläther umkrystallisieren läßt. Schmp. 203—205° unter Zersetzung.

0.0458 g Sbst. verbraucht. 2.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — Ber. für $C_{22}H_{20}O_8$ 2.23 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Abspaltung von Kohlendioxyd unter Bildung des ζ -Truxinsäure-dimethylesters: Erhitzt man diese Estersäure im Paraffinbade auf 205—210°, so entweicht unter Schmelzen stürmisch Kohlendioxyd. Der auch beim Abkühlen nicht krystallin erstarrende Schmelzfluß gibt selbst bei längerem Kochen nur wenig Substanz an 10-proz. Soda-Lösung ab. Man nimmt daher mit Äther auf, trennt von der Soda-Lösung und läßt den Äther langsam verdunsten. Der zuerst sich dabei abscheidende krystallisierte Körper wird aus heißem Methanol (evtl. unter Zusatz von etwas Wasser) umkrystallisiert. Schmp. 116—117°; er erweist sich durch Mischprobe identisch mit dem schon bekannten ζ -Truxinsäure-dimethylester¹⁹⁾. Durch Verseifung erhält man ζ -Truxinsäure vom Schmp. 238°.

86. A. E. Tschitschibabin und S. W. Benewolenskaja: Tautomerie in der Pyridin-Reihe: Diphenyl-pyridyl-methane und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 8. Februar 1928.)

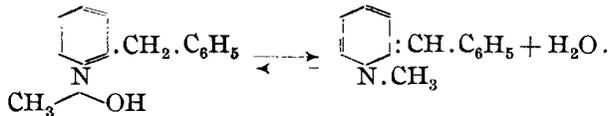
Die Existenz der am Stickstoffatom des Pyridin-Kerns methylierten Pyridon-methid-Verbindungen für die in den α - und γ -Stellungen Seitenketten enthaltenden Pyridin-Homologen und Derivate wurde von H. Decker entdeckt, zuerst für das Papaverin¹⁾, welches ein Derivat vom Isochinolin ist,

¹⁹⁾ Stoermer und Scholtz, B. 54, 91 [1921].

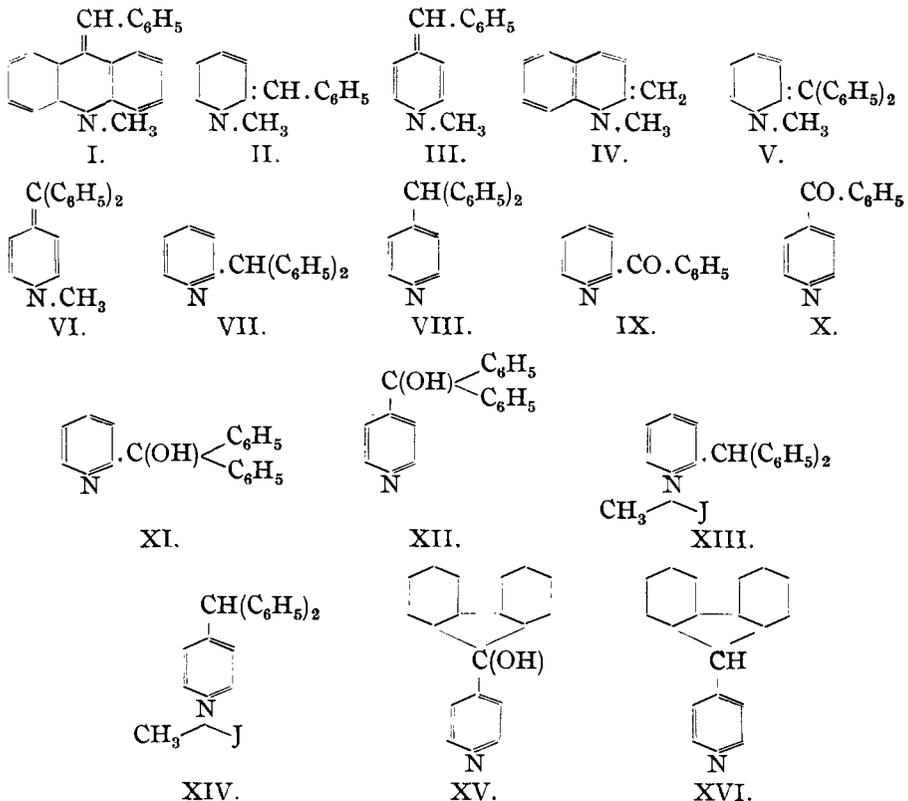
¹⁾ Decker, Klausser, B. 37, 520 [1904]. — Vergl. über die analogen Indolinium-Verbindungen: Brunner, Monatsh. Chem. 21, 156 [1899].

und später für das ρ -Benzyl-acridin²⁾. Die letztere Verbindung (gelbe Kristalle vom Schmp. 141⁰), welche die Strukturformel I hat, ist gegen Wasser beständig, während die Verbindung aus dem Papaverin stark alkalische wäßrige Lösungen gibt, aus welchen konz. Alkali das gelbe kristallinische Methid wieder ausscheidet.

Später zeigte dann Decker³⁾, daß bei Einwirkung konz. Alkalilösungen auf die Jodmethylate des α - und des γ -Benzyl-pyridins ein orange gefärbtes Öl sich ausscheidet, welches mit Benzol ausgeschüttelt werden kann. Beim Durchschütteln der Benzol-Lösung mit Wasser tritt vollkommene Entfärbung ein, und das Wasser nimmt stark alkalische Reaktion an. Zusatz von festem Alkali ruft wiederum die Ausscheidung des gelben Öles hervor usw. Diese Erscheinungen hat Decker durch die folgende Gleichgewichts-Reaktion erklärt:



Gemäß dieser Erklärung verbinden sich die Methide II und III aus dem α - und γ -Benzyl-pyridin in wäßrigen Lösungen teilweise mit Wasser unter Bildung der entsprechenden Ammoniumbasen.



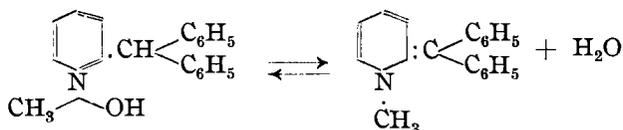
²⁾ B. 37, 1565 [1904].

³⁾ B. 38, 2494, 2496 [1905].

In den letzten Jahren haben die Pyridon-methide die Aufmerksamkeit im besonderen aus zwei Gründen auf sich gelenkt: 1. wegen ihrer Rolle in den Prozessen, die zur Bildung von Cyanin-Farbstoffen führen, und 2. wegen der Aussicht, vermittelt dieser sehr reaktionsfähigen Verbindungen zahlreiche Synthesen durchführen zu können. So stellte Mumm⁴⁾ eine Pyridon-methid-Reihe aus dem Lutidin-dicarbon säure-ester und seinen Homologen dar und untersuchte einige ihrer interessanten Reaktionen; Mills und Raper⁵⁾ erhielten die Pyridon-methid-Verbindung aus dem β -Naphthochinaldin in reinem Zustand und studierten deren Umwandlungen, und im Jahre 1926 gelang es Rosenhauer⁶⁾, auch die einfachste Verbindung IV aus dem Chinaldin in krystallinischem Zustand zu gewinnen.

Die Untersuchungen von Tschitschibabin, Kuindshi und Benewolenskaja⁷⁾, sowie von E. Königs, Köhler und Blindow⁸⁾ über die Nitrierungsprodukte aus dem α - und dem γ -Benzyl-pyridin zeigten, daß die Gegenwart von Nitrogruppen im Benzolkern der Benzyl-pyridine die Bildung von Pyridon-methid-Formen erleichtert und ihre Farbe vertieft. Die Pyridon-methid-Verbindungen aus den Nitro-benzyl-pyridinen haben eine intensiv blaue Färbung.

Aus den hier erörterten Tatsachen durfte man schließen, daß ein Ersatz der Wasserstoffatome in der Methylgruppe durch Benzolreste die Bildung von Pyridon-methid-Verbindungen erleichtern und ihre Beständigkeit erhöhen würde. Dementsprechend haben wir die Pyridon-methid-Verbindungen aus dem α - und dem γ -Pyridyl-diphenyl-methan VII und VIII dargestellt. Diese Versuche bestätigten, daß in der Tat die aus den genannten Methanen zu erhaltenden Verbindungen V und VI im Vergleich zu den Pyridon-methiden aus dem α - und dem γ -Benzyl-pyridin sich durch größere Stabilität auszeichnen. Sie sind krystallinische rote Substanzen, die an der Luft in trockenem Zustand ziemlich beständig sind. In Wasser lösen sie sich nur langsam. Beim Erwärmen geht die Auflösung leichter vor sich, und es bilden sich stark alkalische Lösungen. Das der oben angegebenen Gleichung von Decker entsprechende Gleichgewicht:



verschiebt sich hier stark nach rechts, d. h. zugunsten der Bildung von Pyridon-methiden.

Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung der Methide V und VI dienen das Phenyl- α -pyridyl-keton (IX) und das Phenyl- γ -pyridyl-keton (X), welche nach dem Verfahren von Tschitschibabin⁹⁾ durch Oxydation der Benzyl-pyridine mit Chamäleon dargestellt wurden. Durch Umsetzung dieser Ketone mit Phenyl-magnesiumbromid wurden die Diphenyl-pyridyl-carbinole XI und XII, und aus den letzteren durch

⁴⁾ B. 56, 2301 [1923]; A. 443, 272 [1925].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 2466 [1925].

⁶⁾ B. 59, 946 [1926]. ⁷⁾ B. 58, 1580 [1925].

⁸⁾ B. 58, 933 [1925]; vergl. auch E. Königs, Weiss und Kirsch, B. 59, 1717 [1926].

⁹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 33, 700 [1901].

Reduzieren mit Eisessig-Jodwasserstoff nach Tschitschibabin¹⁰⁾ die entsprechenden Diphenyl-pyridyl-methane erhalten; bei der Einwirkung von Ätzalkalien auf Lösungen der zugehörigen Jodmethyle (XIII und XIV) fielen dann die Methide V und VI aus.

Das Phenyl- α -pyridyl-*keton*¹¹⁾, welches in unserem Laboratorium und schon früher im Laboratorium des Moskauer Landwirtschaftlichen Instituts einige zehn Male, sowie auch von anderen Forschern dargestellt worden ist, war bisher immer als Flüssigkeit erhalten worden; bei einem schon vor einigen Jahren ausgeführten Versuch erstarrte das destillierte Keton jedoch zu einer krystallinischen Masse, die aus großen prismatischen Krystallen vom Schmp. 50° bestand. Alle früher gewonnenen Proben des Phenyl- α -pyridyl-*ketons*, unter ihnen auch das schon vor 25 Jahren erhaltene Präparat, krystallisierten beim Impfen mit den Kryställchen der erstarrten Substanz, und von dieser Zeit an krystallisierten bei den Darstellungsversuchen dieses *Ketons* die erhaltenen Präparate meist von selbst.

Bei der Darstellung der Verbindungen aus dem Phenyl- γ -pyridyl-*keton* beobachteten wir eine unerwartete Erscheinung, die bis jetzt noch unaufgeklärt geblieben ist: das Diphenyl- γ -pyridyl-carbinol wurde auf die oben angegebene Weise von dem einen von uns schon 1906 dargestellt¹²⁾ und als ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 203° beschrieben. Aber beim Wiederholen der Darstellung unter den in der zitierten Abhandlung beschriebenen Bedingungen wurde jetzt eine Substanz zwar von der Zusammensetzung des Diphenyl-pyridyl-carbinols, aber von völlig verschiedenen Eigenschaften erhalten. Bei vielmaliger Wiederholung des Versuchs bildete sich immer wieder nur diese Substanz — ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 235° — und in keinem Fall das bei dem früheren Versuch gewonnene Produkt vom Schmp. 203°. Die noch in unserem Besitz befindliche kleine Probe des alten Präparats hatte noch immer den Schmp. 203°, und drei Mischproben von beiden Präparaten schmolzen 1. zwischen 207—220°, 2. 205—216° und 3. 203—212°. Die beiden Carbinole lösen sich in konz. Schwefelsäure mit intensiver Färbung. Bei ihrer Reduktion nach der oben angegebenen Methode von Tschitschibabin wurden ebenfalls zwei verschiedene Substanzen erhalten, und zwar aus dem Carbinol vom Schmp. 235° weiße Krystalle vom Schmp. 125° und aus dem Carbinol vom Schmp. 203° weiße Krystalle vom Schmp. 111—112°, während zwei Mischproben bei 1. 105—116° und 2. 103—110° schmolzen. Von der ersten Substanz wurde die Gesamtanalyse und von der zweiten die Stickstoff-Bestimmung ausgeführt, wobei die Resultate genau der Zusammensetzung des Diphenyl-pyridyl-methans entsprachen.

Wir vermuteten zunächst, daß die Bildung von zwei verschiedenen Carbinolen und Methanen so zu erklären sei, daß bei dem früheren Versuch oder — weniger wahrscheinlich — bei den neuen Versuchen das ursprünglich gebildete Carbinol XII vom Luft-Sauerstoff zum Fluoren-Derivat XV oxydiert worden war, wie dies der eine von uns beim Tri- α -naphthyl-carbinol

¹⁰⁾ B. 44, 441 [1911]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 147 [1911].

¹¹⁾ Tschugaeff, B. 39, 3383 [1906]; Wolfenstein und Hartwich haben das Keton durch Einwirkung von Picolinsäure-chlorid auf Benzol in Gegenwart von AlCl₃ erhalten und beschreiben es ebenfalls als eine Flüssigkeit.

¹²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 75, 526 [1907]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 1105 [1906].

beobachtet hatte¹³⁾. Die Oxydation der beiden Carbinole unter den Bedingungen, die beim Trinaphthyl-carbinol zum Naphthyl-dinaphthofluorenol geführt hatten, ergab aber keine Umwandlung des einen Carbinols in das andere. Leider war die Menge des alten Carbinols vom Schmp. 203⁰ zu klein, und außerdem war der Hauptteil dieser Substanz schon früher für den Reduktionsversuch verbraucht worden, so daß uns eine ausführlichere Untersuchung des alten Carbinols jetzt nicht mehr möglich war. Die Frage nach der Struktur des früher dargestellten Carbinols und des ihm entsprechenden Methans muß deshalb noch offen bleiben.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Diphenyl- α -pyridyl-carbinols (XI).

Die Lösung von 9 g Phenyl- α -pyridyl-ke-ton in 50 ccm absol. Äther wurde tropfenweise unter Kühlung zu einer Lösung von Phenyl-magnesiumbromid zugesetzt, welche aus 2.3 g Magnesium und 15.3 g Brombenzol in 50 ccm absol. Äther dargestellt worden war. Die Reaktion geht energisch vor sich. Jeder Tropfen ruft die Bildung eines weißen Niederschlags hervor. Nach dem Zugießen der ganzen Menge wurde das Produkt unter starkem Kühlen mit Wasser und dann mit verd. Salzsäure behandelt. Die salzsaure Lösung wurde von der Äther-Schicht getrennt und durch Zusatz von Ammoniak zu dieser Lösung ein weißes Pulver ausgefällt, welches mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wurde (12.8 g). Das Produkt wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei es sich in weiße Nadelchen vom Schmp. 105⁰ verwandelte, die sich in verd. Säuren leicht lösten. In starker Schwefelsäure löst sich die Substanz mit intensiver roter Färbung.

0.1923 g Sbst.: 0.5844 g CO₂, 0.0955 g H₂O. — 0.1314 g Sbst.: 6 ccm N (20⁰, 747 mm).

C₁₈H₁₅NO. Ber. C 82.76, H 5.79, N 5.36. Gef. C 82.88, H 5.55, N 5.16.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung des Carbinols mit Platinchlorid-Lösung wird das Chloroplatinat als amorphes, orangegelbes Pulver gefällt. Bei langsamer Krystallisation aus heißem Wasser scheidet es sich in glänzenden, orangen Blättchen aus. Das Chloroplatinat enthält Krystallwasser, doch verliert es beim Trocknen bei 90—95⁰ wahrscheinlich nicht nur das Krystallwasser, sondern zum Teil auch die Salzsäure. Bei weiterem Erwärmen schwärzt es sich allmählich, ohne zu schmelzen.

0.1160 g Sbst.: 0.0235 g Pt. — 0.1154 g Sbst.: 0.0234 g Pt.

(C₁₈H₁₅NO, HCl)₂, PtCl₄ + 2 H₂O. Ber. Pt 20.16. Gef. Pt 20.25, 20.28.

Durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Carbinols mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung ließ sich das in Alkohol und Benzol ziemlich schwer lösliche Pikrat erhalten. Beim Umlösen aus heißem Alkohol fällt es in feinen Blättchen vom Schmp. 173⁰ (unt. Zers.) aus.

0.1311 g Sbst.: 13.0 ccm N (17.5⁰, 768 mm).

C₁₈H₁₅NO, C₆H₂(NO₂)₃.OH. Ber. N 11.42. Gef. N 11.54.

Diphenyl- α -pyridyl-methan.

Zu 5 g des in einer kleinen Menge Eisessig gelösten Carbinols wurde ein Überschuß an gesättigter Jodwasserstoff-Eisessig-Lösung zugesetzt. Das Gemisch wurde bis zum beginnenden Sieden erwärmt und dann in kaltes,

¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 84, 760 [1911]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 1022 [1911].

ein wenig Bisulfit enthaltendes Wasser eingegossen, wobei sich eine kleine Menge harzartiger Masse ausschied. Diese Masse und die Lösung wurden mit einem Überschuß an Ätznatron behandelt. Der sich dabei ausscheidende weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. (4.4 g). Die Substanz ist in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich. Beim Umlösen aus wäßrigem Alkohol fällt die Verbindung in ziemlich großen Prismen vom Schmp. 63° aus.

0.1872 g Subst.: 0.6027 g CO₂, 0.1021 g H₂O. — 0.1280 g Subst.: 6.6 ccm N (16°, 735 mm).

C₁₈H₁₅N. Ber. C 88.16, H 6.17, N 5.71. Gef. C 87.85, H 6.10, N 5.78.

Das Chloroplatinat des Diphenyl- α -pyridyl-methans wird durch Versetzen einer salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid-Lösung gewonnen. Dabei fällt es als amorphes, hell oranges Pulver aus; beim Umlösen aus heißem Wasser scheidet es sich in feinen, orangen Schuppen ab, die bei 182° unt. Zers. schmelzen.

0.1244 g Subst.: 0.0268 g Pt. — (C₁₈H₁₅N, HCl)₂, PtCl₄. Ber. Pt 21.68. Gef. Pt 21.54.

Das Pikrat des Diphenyl- α -pyridyl-methans wird durch Versetzen von alkoholischen Lösungen der Base und der Pikrinsäure erhalten. Es ist in Wasser schwer, in Benzol und Eisessig leicht löslich. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in Nadelbündeln vom Schmp. 172°.

0.1288 g Subst.: 13.2 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₈H₁₅N, C₆H₂(NO₂)₃.OH. Ber. N 11.81. Gef. N 11.99.

Jodmethylat des Diphenyl- α -pyridyl-methans (XIII): 6 g Diphenyl- α -pyridyl-methan wurden mit einem Überschuß von Methyljodid in einem zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt stellte ein dunkelgelbes Pulver dar. Nach dem Verdampfen des Überschusses an Methyljodid wurden 9 g des Produktes erhalten. Es ist in heißem Alkohol ziemlich schwer löslich und fällt beim Erkalten als körniges Pulver aus. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in heißem löst es sich besser unter teilweisem Verharzen. Aus heißem Wasser fällt es zuerst in fast ungefärbten, blättrigen Nadeln aus, welche allmählich gelb werden. Der Schmelzpunkt des reinen Jodmethylats liegt bei 222—224°.

0.1266 g Subst.: 0.0772 g AgJ. — C₁₉H₁₈NJ. Ber. J 32.79. Gef. J 32.96.

N-Methyl- α -pyridon-diphenylmethid (V).

Aus wäßrigen Lösungen des Jodmethylats scheidet sich nach dem Zusatz von starken Ätzkali-Lösungen ein dunkelrotes, amorphes Pulver, aus alkoholischen Lösungen ein krystallinisches Pulver ab. Bei langsamem Krystallisieren fallen lange, dunkel rotviolette Nadeln vom Schmp. 147° aus.

0.1260 g Subst.: 0.3862 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.1357 g Subst.: 6.6 ccm N (15°, 750 mm).

C₁₉H₁₇N. Ber. C 88.03, H 6.56, N 5.40. Gef. C 87.77, H 6.82, N 5.59.

An der Luft werden die Krystalle allmählich dunkel und zerfließen unter Entwicklung eines unangenehmen, scharfen Geruchs. Sie lösen sich mit roter Farbe in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester. Beim Durchschütteln mit Wasser entfärben sich diese Lösungen, röten sich aber beim Zusatz von Ätzalkalien wieder. In Wasser lösen sie sich langsam, leichter beim Erwärmen. Die wäßrigen Lösungen sind ungefärbt und besitzen eine stark alkalische Reaktion.

Nach dem Versetzen der ungefärbten wäßrigen Lösung mit Jodwasserstoffsäure und Verdampfen auf dem Wasserbade schieden sich gelbliche

Kryställchen vom Schmp. 222° ab, welche sich als identisch mit dem Ausgangs-Jodmethylat erwiesen (Schmelzpunkt der Mischprobe). Die alkoholische Lösung dieser Krystalle schied nach Zusatz von Ätzkali dunkelrote Krystalle vom Schmp. 147° aus.

Darstellung der Diphenyl- γ -pyridyl-carbinols (XII).

Zu einer aus 8.5 g Brom-benzol, 1.3 g Magnesium und 30 ccm absol. Äther erhaltenen Lösung von Phenyl-magnesiumbromid wurde die absolut-ätherische Lösung von 5 g reinen Phenyl- γ -pyridyl-ketons zugetropft. Jeder Tropfen ruft die Bildung eines weißen Niederschlags hervor. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser unter starkem Abkühlen zerlegt und mit verd. Salzsäure behandelt. Die salzsaure Lösung wurde von der Ätherschicht getrennt und mit Ammoniak versetzt. Es schied sich ein feinkrystallinisches Pulver aus, das abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wurde (6.1 g). Beim Umkrystallisieren aus Essigester verwandelte es sich in sehr kleine Prismen vom Schmp. 235° .

Dieselbe Substanz wurde auch in den Fällen erhalten, wenn ein kleinerer Überschuß an Magnesiumverbindung angewendet oder die Zersetzung mit Wasser ohne abzukühlen ausgeführt wurde.

0.2376 g Sbst.: 0.7220 g CO_2 , 0.1222 g H_2O . — 0.1810 g Sbst.: 0.5498 g CO_2 , 0.0942 g H_2O . — 0.1620 g Sbst.: 7.7 ccm N (13° , 745 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}$. Ber. C 82.76, H 5.79, N 5.36. Gef. C 82.87, 82.84, H 5.75, 5.82, N 5.48.

Das Carbinol löst sich leicht in verd. Säuren. Mit konz. Schwefelsäure gibt es intensiv rote Lösungen.

Wie schon erwähnt worden ist, wurden das hier beschriebene Carbinol vom Schmp. 235° und das vor 25 Jahren erhaltene Präparat vom Schmp. 203° auf ihre Oxydierbarkeit durch den Luft-Sauerstoff (durch anhaltendes Durchschütteln in ätherischen Lösungen) geprüft. Dabei blieben die beiden Carbinole unverändert. Auch bei Oxydationsversuchen mit Permanganat in benzolischen Lösungen wurden die Carbinole unverändert zurückerhalten.

Das Chloroplatinat des Diphenyl- γ -pyridyl-carbinols fällt aus salzsauren Lösungen der Base vom Schmp. 235° nach dem Versetzen mit Platinchlorid-Lösung als amorphes, gelbes Pulver aus. Beim Umlösen aus heißem Wasser scheidet es sich in großen, orangen Nadeln vom Schmp. 203° ab.

0.1886 g Sbst.: 0.0390 g Pt. — $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}, \text{HCl})_2, \text{PtCl}_4$. Ber. Pt 20.93. Gef. Pt 20.68.

Das Pikrat des Diphenyl- γ -pyridyl-carbinols fällt beim Versetzen von alkoholischen Lösungen der Base mit Pikrinsäure nicht aus. Beim Verdampfen des Alkohols hinterbleibt ein dickes Öl, das auch nach langem Stehen nicht krystallisiert. Aus seiner Lösung in Benzol fiel das Pikrat dagegen in Nadelchen aus, die bei $101-103^{\circ}$ unter Gasentwicklung schmolzen. Wahrscheinlich enthält das Pikrat Krystall-Benzol.

Diphenyl- γ -pyridyl-methan.

5 g Carbinol wurden unter denselben Bedingungen wie das α -Carbinol reduziert. Nach dem Eingießen des Produktes in Bisulfit enthaltendes Wasser wurde die Lösung von einer kleinen Menge ausgeschiedenen Harzes abgossen und mit Ätznatron zerlegt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Die harzartige Masse wurde mit Ätznatron und hierauf mit Äther behandelt. Der Äther hinterließ einen Rückstand, welcher mit dem aus der Lösung ausgefallenen Niederschlag identisch war. Im ganzen wurden 4.5 g Substanz erhalten, welche in Alkohol,

Äther und Benzol gut löslich war. Beim Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol fällt das Produkt in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 125° aus.

0.2160 g Sbst.: 0.6966 g CO₂, 0.1215 g H₂O. — 0.1953 g Sbst.: 0.6308 g CO₂, 0.1108 g H₂O. — 0.1685 g Sbst.: 8.2 ccm N (12°, 750 mm).

C₁₈H₁₅N. Ber. C 88.16, H 6.17, N 5.71. Gef. C 87.95, 88.09, H 6.29, 6.34, N 5.77.

Auf analoge Weise wurden 0.5 g des alten Präparats vom Schmp. 203° reduziert. Das dabei erhaltene Produkt, welches ebenfalls in Äther, Benzol und Alkohol gut löslich war, schied sich bei der Krystallisation aus wäßrigem Alkohol in feinen Nadelchen vom Schmp. 111—112° aus.

17.171 mg Sbst.: 0.843 ccm N (20°, 748 mm). — C₁₈H₁₅N. Ber. N 5.71. Gef. N 5.50.

Das Chloroplatinat des Diphenyl-γ-pyridyl-methans wird durch Platinchlorid aus den salzsauren Lösungen der Base vom Schmp. 125° als hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver gefällt. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser scheidet es sich in feinen, goldgelben Schüppchen aus, die bei 201° schmelzen, doch schon früher schwarz werden.

0.1235 g Sbst.: 0.0265 g Pt. — (C₁₈H₁₅N, HCl)₂, PtCl₄. Ber. Pt 21.68. Gef. Pt 21.45.

Das Pikrat des Diphenyl-γ-pyridyl-methans vom Schmp. 125° wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Pikrinsäure erhalten. Beim Umlösen aus heißem Alkohol scheidet es sich als krystallinisches Pulver vom Schmp. 172° ab.

0.1182 g Sbst.: 12.1 ccm N (16°, 770 mm).

C₁₈H₁₅N, C₆H₂(NO₂)₃.OH. Ber. N 11.81. Gef. N 12.00.

Jodmethylat des Diphenyl-γ-pyridyl-methans (XIV): 5 g der Base vom Schmp. 125° wurden mit einem Überschuß an Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf einem Wasserbade erwärmt. Das erhaltene feste Produkt wurde abgesogen, mit ein wenig Alkohol gewaschen und dann getrocknet (7.5 g). Es stellte hiernach ein braungelbes Pulver dar, welches an der Luft dunkel wurde und allmählich zerfloß. Das Pulver löst sich leicht in Alkohol; Äther fällt aus diesen Lösungen kleine gelbe Krystalle aus. In Wasser löst es sich beim Erwärmen auf, wobei es sich teilweise zersetzt und ein wenig Harz abscheidet. Beim Erkalten der heißen wäßrigen Lösungen fällt es in fast ungefärbten, langen, flachen Nadeln aus, die allmählich gelb werden und bei 159—161° schmelzen.

0.1137 g Sbst.: 0.0662 g AgJ. — C₁₈H₁₈NJ. Ber. J 32.79. Gef. J 32.62.

N-Methyl-γ-pyridon-diphenylmethid (VI).

Bei Einwirkung von starkem Ätzkali auf wäßrige Lösungen des Jodmethylats fällt ein amorphes, gelbes Pulver aus. Aus alkoholischen Lösungen des Jodmethylats scheiden sich nach dem Zusatz von Ätzkali kleine, gelbe Nadelchen ab. Aus 2 g Jodmethylat wurden 1.19 g der gelben Substanz erhalten. Sie wurde aus heißem Alkohol unter Zusatz einer kleinen Menge Ätzkali-Lösung umkrystallisiert, da ohne Ätzkali sich nur wenige Krystalle abscheiden. Dabei fällt die Substanz in großen, gelben Nadeln vom Schmp. 113° aus. Diese Krystalle lösen sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Essigester, wobei sich gelbe Lösungen bilden. Diese Lösungen entfärben sich beim Durchschütteln mit Wasser, färben sich aber wieder bei Zusatz von Ätzkali.

0.1131 g Sbst.: 0.3652 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1398 g Sbst.: 6.8 ccm N (20°, 755 mm).

C₁₉H₁₇N. Ber. C 88.03, H 6.56, N 5.40. Gef. C 88.06, H 6.85, N 5.65.

Das γ -Pyridon-diphenylmethid löst sich beim Erwärmen in Wasser, wobei sich stark alkalische Lösungen bilden. Zu der bis auf ein kleines Volumen eingedampften Lösung wurde konz. Jodwasserstoffsäure zugesetzt. Nach dem Erkalten fielen gelbliche Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 159–161° schmolzen und das Jodmethylat des Diphenyl- γ -pyridyl-methans darstellten. Alkoholische Lösungen der Substanz schieden nach dem Zusatz von Ätzkali gelbe Nadelchen des γ -Pyridon-diphenylmethids vom Schmp. 112–113° aus.

87. Walter Hieber und Fritz Sonnekalb:

Äthylendiamin-Verbindungen von Thallium(III)-halogeniden. (Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Ringschluß und „spezifischer Affinität“).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 30. Januar 1928.)

Ringförmig konstituierte Komplexverbindungen sind bekanntlich — in Erweiterung der Baeyerschen Spannungs-Theorie — im Vergleich mit ganz entsprechenden Verbindungen nicht-cyclischer Struktur — durch relativ große Beständigkeit oder Bildungs-Leichtigkeit ausgezeichnet. Energetisch kann diese Stabilitäts-Erhöhung durch eine Zunahme der „spezifischen Affinität“¹⁾ infolge der Ringbildung gedeutet werden: ein koordinativ zweiwertiges Molekül wird vermittelt zweier Nebenvalenzen an ein und dasselbe Zentralatom stärker gebunden als zwei Moleküle eines Addenden, der die gleiche „aktive“, d. h. die Nebenvalenz betätigende Gruppe nur einmal (pro Molekül) enthält²⁾.

Hierbei ist die — jedenfalls in diesen Fällen statthafte — vereinfachte Annahme gemacht, daß große Stabilität direkt auf erhebliche chemische Kräfte schließen läßt, andere physikalische Einflüsse — z. B. die Gitterkräfte im kristallisierten Zustand — also gegenüber diesen in erster Annäherung vernachlässigt werden dürfen.

Ausgehend von derartigen energetischen, in sterischen Verhältnissen begründeten Anschauungen ist es z. B. möglich, Äthylendiamin-Verbindungen mit 5-gliedrigem Nebenvalenz-Ring von Metallsalzen zu erhalten, deren Ammoniakate unter gleichen Bedingungen — z. B. in wäßriger Lösung — gar nicht existieren. Ein solcher Fall liegt beim dreiwertigen Thallium vor.

Während Thallihalogenide durch wäßriges Ammoniak augenblicklich unter Abscheidung von Hydroxyd völlig zersetzt werden, gewinnt man unter gleichen Bedingungen mit Äthylendiamin einheitliche Verbindungen, die je nach dem Mengenverhältnis der Komponenten 1, 2 und 3 Mol. Diamin enthalten: TlCl_3 , 3 en, 3 H_2O ; TlCl_3 , 2 en, 1 H_2O ; TlCl_3 , 1 en, 1 H_2O ³⁾. Durch Umsetzung mit Kaliumbromid und -jodid entstehen hieraus die

¹⁾ vergl. hierzu W. Biltz, Naturwiss. **13**, 500 [1925]; Biltz und Grimm, Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 63 [1925].

²⁾ Dies gilt — übertragen — auch für das Zustandekommen und die Beständigkeit innerer Komplexsalze; vergl. W. Hieber und F. Leutert, B. **60**, 2304 [1927].

³⁾ en = Äthylendiamin.