

Bei der Zersetzung der Stearinsäure mit Aluminiumchlorid wurden 3 Fraktionen erhalten: 1. 130—190°, flüssig, sehr wenig, 2. 100—140° (15 mm), fluoreszierendes Öl, wenig, 3. 140—300° (10 mm), krystallin, 60% der Stearinsäure. Die Krystalle wurden, wie oben angegeben, behandelt. Schmp. 80.5°.

0.1114 g Sbst.: 0.3458 g CO₂, 0.1457 g H₂O. — Gef. C 84.65, H 14.66.

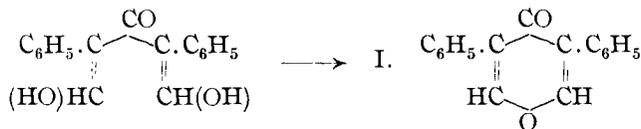
Das Molekulargewicht dieses Paraffins beträgt 511. 0.0034 g Paraffin in 0.0440 g Campher: Δ = 6.95°; auf die Formel C₃₄H₇₀ ber. 478.

Somit erhält man aus Palmitin- und Stearinsäure fast ausschließlich feste Paraffine. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß auch in der Natur gerade diese Säuren die Muttersubstanzen der an festen Paraffinen reichen Erdöle gewesen sind.

161. Erich Benary und Gustav Adolf Bitter: Über die Einwirkung von Ameisensäure-ester auf Dibenzylketon¹⁾.

(Eingegangen am 5. April 1928.)

Beim Versuch, Dibenzylketon mit Ameisensäure-ester in Gegenwart von Natriumäthylat zu kondensieren, ergab sich, abweichend von dem gewöhnlichen Verlauf derartiger Umsetzungen, daß das bei der Reaktion gebildete Natriumsalz beim Zerlegen mit Mineralsäure nur zum Teil eine Oxymethylen-Verbindung lieferte; daneben wurde eine schön krystallisierende Substanz erhalten, die statt saurer Eigenschaften schwach basische aufwies, indem sie sich unverändert in starker Salzsäure löste. Die nähere Untersuchung zeigte, daß teilweise die eine Methylengruppe des Ketons unter Bildung einer Mono-oxymethylen-Verbindung sich umsetzte, teilweise aber auch die zweite Methylengruppe in Reaktion trat, besonders bei Anwendung von überschüssigem Ester und Äthylat. Das in dem entstandenen Salzgemisch enthaltene Natriumsalz der Bis-oxymethylen-Verbindung lieferte jedoch nicht die freie Oxymethylen-Verbindung beim Zerlegen mit Mineralsäure, sondern eine um 1 Mol. Wasser ärmere Substanz, die als β,β'-Diphenyl-pyron (I), gemäß dem Schema:

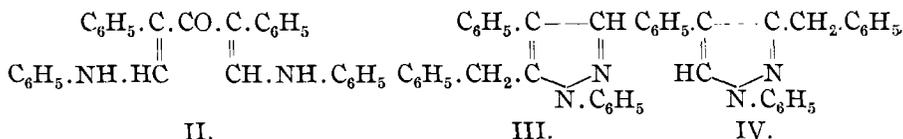


entstanden, aufzufassen ist.

Dieser Reaktionsverlauf stellt gewissermaßen die Umkehrung der von Willstätter und Pummerer²⁾ durchgeführten Aufspaltung des Pyrons zum Bis-oxmethylen-aceton vor. Das Vorhandensein des Dinatriumsalzes der Bis-oxmethylen-Verbindung in dem bei der Kondensation erhaltenen Salzgemisch ergab sich daraus, daß bei der Umsetzung mit salzsauerm Anilin das Dianilid II gewonnen wurde. Während der Ring im

¹⁾ vergl. Gustav Adolf Bitter, Inaug.-Dissertat., Berlin 1927.

²⁾ B. 38, 1461 [1905].



Pyron selbst leicht aufspaltbar ist, zeigt das β, β' -Diphenyl-pyron viel größere Beständigkeit, wie dies auch beim α, α -Diphenyl-pyron³⁾ und α -Aryl-pyronen⁴⁾ der Fall ist. Um die Umwandlung in das β, β -Diphenyl- γ -pyridon zu erreichen, mußte mit Ammoniumacetat bis zum Kochen erhitzt werden. Das Pyridon war weiterhin durch Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom in das noch unbekanntes β, β' -Diphenyl-pyridin überführbar.

Die bei der Kondensationsreaktion entstehende Mono-oxymethylenverbindung wurde neben dem Pyron als nicht destillierbares Öl vorwiegend erhalten, wenn je 1 Mol. Ameisensäure-ester und Natriumäthylat auf 1 Mol. Dibenzylketon zur Einwirkung gelangten. Sie gab mit Phenylhydrazin ein festes Pyrazolderivat, das als 1,4-Diphenyl-5-(oder 3)-benzylpyrazol (III bzw. IV) aufzufassen ist. Die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppen ist im Dibenzylketon offenbar infolge der Nachbarschaft der Phenylgruppen besonders erhöht. Es sind bereits andere Umsetzungen bekannt, bei denen das Keton mit beiden Methylengruppen in Reaktion tritt, z. B. mit Benzaldehyd⁵⁾ und mit Oxalester⁶⁾.

Versucht man, die entsprechende Kondensation mit Ameisensäure-ester mit dem Diäthylketon, in dem die Phenylgruppen durch Methyl ersetzt sind, so gelangt man zu keinem Pyron, sondern nur zu einer Mono-oxymethylenverbindung⁷⁾, wie sonst bei Anwendung aliphatischer Ketone, auch wenn man einen Überschuß von Ester und Äthylat verwendet.

Beschreibung der Versuche.

β, β' -Diphenyl- γ -pyron (I).

Zu einer Suspension von $2\frac{1}{2}$ Mol. Natriumäthylat in etwa der 10-fachen Menge absol. Äther läßt man unter Eiskühlung allmählich ein Gemisch von 1 Mol. Dibenzylketon und $2\frac{1}{2}$ Mol. Ameisensäure-äthylester zufließen. Nach dem Stehen bei Zimmer-Temperatur bis zum nächsten Tage hat sich ein gelbes Natriumsalz abgeschieden, das man mit Äther gut auswäscht. Löst man das Salz in Wasser und gibt verd. Schwefelsäure hinzu, so fällt bei Eiskühlung eine gelbliche Masse aus, die allmählich erstarrt. Man wäscht sie mit Äther aus und krystallisiert aus Alkohol um. Das Pyron bildet dann weiße, glänzende Blätter; aus Benzol gewinnt man es in Nadeln vom Schmp. 186—187°.

0.1533 g Sbst.: 0.4614 g CO₂, 0.0696 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.26, H 4.84. Gef. C 82.09, H 5.08.

Das Pyron ist in kalten organischen Mitteln wenig löslich, leichter in heißem Alkohol und Benzol. Es löst sich in konz. Schwefelsäure oder Salz-

³⁾ Feist, B. **23**, 3726 [1890].

⁴⁾ Ruhemann, Journ. chem. Soc. London **93**, 431, 1251 [1908].

⁵⁾ Goldschmidt und Knöpfer, Monatsh. Chem. **20**, 746 [1899].

⁶⁾ Claisen und Ewan, A. **284**, 250 [1894].

⁷⁾ Claisen und Meyerowitz, B. **22**, 3273 [1889]; v. Auwers, A. **415**, 212 [1918].

säure und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Der zum Reinigen benutzte Äther bzw. Alkohol enthält die Mono-oxymethylen-Verbindung, wie an der Eisenchlorid-Reaktion kenntlich.

β, β' -Diphenyl- γ -pyridon (β, β' -Diphenyl- γ -oxy-pyridin).

Erhitzt man das Pyron in Portionen von 0.5 g mit der 20-fachen Menge Ammoniumacetat gut vermischt etwa 5 Min. zum Sieden, so scheidet sich schon in der Hitze das Pyridon teilweise aus. Nach dem Abkühlen entfernt man das Ammoniumacetat durch Auswaschen mit Wasser und krystallisiert aus viel Eisessig um. Das Pyridon bildet dann vierseitige, zu Büscheln vereinigte Krystalle, die unter vorheriger Bräunung bei 376° schmelzen.

0.0945 g Sbst.: 0.2866 g CO₂, 0.0438 g H₂O. — 0.1132 g Sbst.: 5.5 ccm N (19°, 74 mm).

C₁₇H₁₃ON. Ber. C 82.59, H 5.26, N 5.67. Gef. C 82.72, H 5.19, N 5.60.

Die Substanz ist schwer löslich in heißem Eisessig und Alkohol, sonst kaum in organischen Mitteln. In konz. Mineralsäure löst sie sich und fällt beim Verdünnen mit Wasser teilweise, bei Zugabe von Alkali vollständig wieder aus.

Versetzt man das Pyridon mit der 30-fachen Menge absol. Alkohol und trägt in die siedende Flüssigkeit die 3-fache Menge Natrium ein, so entsteht eine gelbe Lösung. Sie wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol durch Wasserdampf entfernt. Beim Stehenlassen schied sich dann eine feste Masse aus, die aus Alkohol in weißen Nadeln krystallisierte. Ihr Schmelzpunkt lag bei etwa 310°, von 290° an trat starke Braunfärbung ein. Die Ausbeute war sehr gering. Die Analyse spricht für das Vorliegen einer Substanz, die als β, β' -Diphenyl- γ -oxy-piperidin anzusprechen ist.

0.0351 g Sbst.: 0.1032 g CO₂, 0.0239 g H₂O.

C₁₇H₁₅ON. Ber. C 80.63, H 7.51. Gef. C 80.20, H 7.62.

β, β' -Diphenyl-pyridin

erhält man aus dem Pyridon, wenn man es mit Zinkstaub vermischt im Wasserstoffstrom erhitzt. Es destilliert dabei ein rotbraunes Öl über, das in der Vorlage erstarrt. Man zieht die Base mit heißer verd. Salzsäure aus und fällt mit Ammoniak. Sie krystallisiert aus Benzol in weißen Prismen vom Schmp. 193—194°.

0.1342 g Sbst.: 0.4329 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1356 g Sbst.: 6.9 ccm N (18°, 755 mm).

C₁₇H₁₃N. Ber. C 88.31, H 5.63, N 6.06. Gef. C 87.99, H 5.69, N 5.83.

Die Pyridin-Base ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer in Äther, Benzol und Chloroform, nicht in Petroläther. Mit alkohol. Pikrinsäure-Lösung gibt sie ein schwer lösliches Pikrat; es bildet gelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 276°.

Bis-oxymethylen-dibenzylketon-dianilid (II).

Löst man das rohe, bei der eingangs beschriebenen Herstellung des β, β' -Diphenyl-pyrons gewonnene Natriumsalz in Wasser und fügt eine wäßrige Lösung von Anilin-Chlorhydrat hinzu, so fällt das Anilid als gelber Niederschlag aus. Es scheidet sich aus heißem Alkohol in weichen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 165—166° ab.

0.1557 g Sbst.: 0.4739 g CO₂, 0.0819 g H₂O. — 0.0722 g Sbst.: 4.2 ccm N (18°, 750 mm).

C₂₉H₂₄ON₂. Ber. C 83.65, H 5.77, N 6.73. Gef. C 83.01, H 5.89, N 6.70.

Die alkoholische Mutterlauge lieferte beim Einengen etwas Pyron und weiterhin ein zähes, gelbes Öl, das vielleicht ein Umsetzungsprodukt der Mono-oxymethylen-Verbindung enthielt. Daß das rohe Natriumsalz ein Gemisch von Bis- und Mono-oxymethylen-Verbindung war, ergab eine Analyse des daraus hergestellten Kupfersalzes. Sie ließ darauf schließen, daß beide etwa zu gleichen Teilen darin vorhanden waren.

Mono-oxymethylen-dibenzylketon

entsteht dagegen vorwiegend, wenn man wie bei der Herstellung des Pyrons verfährt, jedoch bei der Kondensation je 1 Mol. der Komponenten verwendet. Das Natriumsalz liefert dann beim Fällen mit Säure eine gelbliche, zähe Masse, aus der sich beim Anreiben mit Alkohol etwas Pyron abscheidet. Die Mutterlauge gab eine starke Rotfärbung mit Eisenchlorid und hinterließ beim Verdunsten ein zähes, gelbes Öl, das der Hauptsache nach aus Mono-oxymethylen-Verbindung bestand.

1.4-Diphenyl-5(3)-benzyl-pyrazol (III oder IV).

Erwärmt man dieses Öl mit der gleichen Menge Phenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade, so fällt das Pyrazol aus. Es bildet aus Alkohol weiche, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 128⁰.

0.0560 g Subst.: 0.1745 g CO₂, 0.0293 g H₂O. — 0.1183 g Subst.: 9.3 ccm N (19⁰, 742 mm).

C₂₂H₁₈N₂. Ber. C 85.15, H 5.81, N 9.03. Gef. C 84.99, H 5.86, N 8.97.

Diäthylketon und Ameisensäure-äthylester

wurden im Verhältnis 1 : 2 gemischt unter Eiskühlung zu einer Suspension von 2 Mol. Natriumäthylat in der 10-fachen Menge absol. Äther zugetropft und dann bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Es entstand vorübergehend eine dicke, klebrige Masse, die bald feste, bröcklige Form annahm. Das Salz wurde rasch abgesaugt, da es hygroskopisch war, und sofort mit Äther gewaschen. Beim Lösen in wenig Wasser und Zusetzen von verd. Salzsäure unter Eiskühlung fiel zunächst ein Öl aus, das aber bald zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese erwies sich als identisch mit der bekannten Mono-oxymethylen-Verbindung des Diäthylketons⁷⁾.

162. Heinrich Wieland und Hermann Sutter: Einiges über Oxydasen und Peroxydasen. (Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge, XIII.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April 1928.)

I.

In der XI. Abhandlung auf dem oben gekennzeichneten Gebiet hat der eine von uns gemeinsam mit F. G. Fischer¹⁾ über ein aus Pilzen iso-

¹⁾ B. 59, 1181 [1926].