

Toluol extrahiert wurde. Zurück blieben 0.20 g nicht umgesetztes Ausgangsmaterial. Aus der Toluol-Lösung wurden beim Abdunsten 0.66 g (40% d. Th., ber. auf das umgesetzte Amino-chlor-dibenzyl) α -Stilben-dichlorid erhalten. Die Petroläther-Lösung ergab hierbei 1 g mit Krystallen durchsetztes Öl. Nach Abstreichen auf Ton wurden daraus 0.18 g feste Substanz vom Schmp. 95–135° gewonnen, deren Umkrystallisation aus Alkohol noch 0.05 g (3% d. Th.) α -Stilben-dichlorid lieferte. Beim Verdunsten der Mutterlauge hinterblieben Krystalle, die unscharf zwischen 90–110° schmolzen. Aktives β -Stilben-dichlorid war hierin, da die Substanz in dem fraglichen Gebiet kein Anzeichen von Sintern zeigte, nicht zu vermuten.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft sagen wir für das dem einen von uns (H. Bach) gewährte Stipendium ergebensten Dank. Der Vereinigung von Förderern und Freunden der Universität Leipzig danken wir für die Einräumung eines Arbeits-Kredites.

165. Sven Bodforss: Eine Nebenreaktion bei der Hantzschschen Pyridin-Synthese.

(Eingegangen am 20. Februar 1931.)

Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Anilin, Benzaldehyd und Acetessigester auf einander entstehen je nach den Bedingungen überwiegend entweder Benzal-anilin-acetessigester¹⁾ oder Diphenyldihydro-lutidin-dicarbon-säure-ester²⁾. Unter ganz bestimmten Verhältnissen habe ich einen abweichenden, komplizierteren Reaktionsverlauf beobachtet, bei welchem neben einer Hauptmenge von unkrystallisierbaren Produkten eine Verbindung von der analytisch ermittelten Zusammensetzung $C_{16}H_{15}ON$ isoliert wurde. Eine kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol zeigte aber, daß die Formel zu $C_{32}H_{30}O_2N_2$ zu verdoppeln ist.

Nach Lachowicz³⁾ verläuft die Hantzschsche Pyridin-Synthese über mehrere Zwischenprodukte. Aus Ammoniak, Benzaldehyd und Acetessigester konnte er leicht einen solchen Körper isolieren und für ihn die Konstitutions-Formel I wahrscheinlich machen. Diese Verbindung hat sich also aus 2 Mol. Ammoniak, 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Acetessigester unter Austritt von 3 Mol. Wasser gebildet. Der von mir dargestellte Körper $C_{32}H_{30}O_2N_2$ ist in ähnlicher Weise entstanden, indem 2 Mol. Anilin und 2 Mol. Benzaldehyd unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser mit 1 Mol. Acetessigester reagiert haben. Eine Formel, die mit I analog wäre, läßt sich hier aber nicht konstruieren. Die Eigenschaften meiner Verbindung stimmen auch nicht mit denen des Lachowiczschen Stoffes überein. Dieser läßt sich z. B. von Säuren leicht spalten, während das fragliche Anilin-Derivat in sauren Lösungen beständig ist und, soviel bisher festgestellt wurde, nur bei Gegenwart von Säuren gebildet wird.

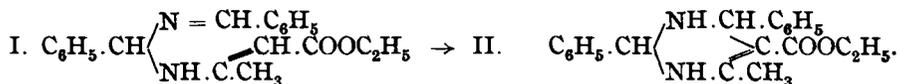
Nun haben Asahina und Kuroda³⁾ gefunden, daß die Verbindung I mit Permanganat zu 6-Methyl-2.4-diphenyl-pyrimidin-5-carbon-säure-ester oxydiert werden kann. Man darf demnach erwarten, daß bei

¹⁾ Schiff, Bertini, B. **30**, 601 [1897]; Schiff, B. **31**, 205, 601 [1898].

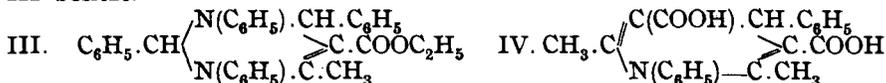
²⁾ Lachowicz, Monatsh. Chem. **17**, 325 [1896].

³⁾ B. **47**, 1815 [1914].

dem Körper I eine gewisse Tendenz vorhanden ist, sich in ein Dihydro-pyrimidin-Derivat II umzulagern:



Da die Reaktion mit Anilin aller Wahrscheinlichkeit nach mit der des Ammoniaks übereinstimmt, halte ich es für möglich, daß die Verbindung $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$ als ein Diphenyl-Derivat von II aufzufassen ist und die Formel III besitzt.



Diese Formel ist allerdings noch nicht bewiesen. Kocht man III mit alkoholischer Natronlauge, so entsteht, obgleich in schlechter Ausbeute, die Diphenyl-dihydro-lutidin-dicarbonsäure (IV). Bei dieser Reaktion muß also der Hydro-pyrimidin-Kern aufgespalten werden. Wirkliche Analogie-Reaktionen hierzu sind bisher allerdings kaum bekannt; doch wissen wir, daß Pyrimidin-Derivate mit Carbonylgruppen im Ringe im allgemeinen von Alkalien leicht gespalten werden.

Der Diphenyl-dihydro-lutidin-carbonsäure-ester ist offenbar kein Zwischenprodukt. Stellt man nämlich diese Verbindung zuerst rein her und behandelt sie dann wie üblich mit Benzal-anilin, so tritt keine Reaktion ein. Nimmt man an Stelle von Anilin *p*-Toluidin, dann verläuft die Reaktion in ähnlicher Weise. Tauscht man aber den Benzaldehyd gegen *m*-Nitrobenzaldehyd aus, so ist unter denselben Bedingungen wie oben nur ein „normaler“ Verlauf zu beobachten, d. h. die Hantzschsche Pyridin-Synthese, unter Bildung von 1-Phenyl-4-*m*-nitrophenyl-2.6-dimethyl-dihydro-pyridin-3.5-dicarbonsäure-ester.

Mit Anisaldehyd und Zimtaldehyd werden keine schwerlöslichen Produkte erhalten. Kondensiert man unter denselben Bedingungen wie sonst Anilin und Benzaldehyd mit Acetessigsäure-methylester, so läßt sich ebenfalls kein anomales Produkt isolieren, vielmehr entsteht der zu erwartende Lutidin-dicarbonsäure-dimethylester.

Beschreibung der Versuche.

1.2.3.4-Tetraphenyl-6-methyl-dihydro-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester (?).

Die Darstellung ist in sehr verschiedenen Kombinations-Möglichkeiten variiert worden. Folgende Verfahren haben die besten Ausbeuten gegeben:

I. 52 g Acetessigester und 37 g Anilin werden in 200 ccm Alkohol gelöst und unter Rückfluß gekocht. Dann werden nach und nach im Laufe von 6 Stdn. 42 g Benzaldehyd zugefügt. Die Lösung nimmt schnell eine hellgelbe Farbe an; sie wird mit 20 ccm Eisessig vermischt und weitere 14 Stdn. gekocht, wobei sich die Farbe zu orangerot vertieft. Die Lösung wird dann in einem verschlossenen Kolben an einer warmen Stelle aufbewahrt. Die nach einigen Tagen beginnende Krystallisation ist nach ein paar Wochen größtenteils beendet. Ausbeute 20–30 g. — II. 0.3 g Anilin, 10.6 g

Benzaldehyd und 13 g Acetessigester werden in 50 ccm Alkohol gelöst und 10 Min. gekocht. Dann wird 1 ccm konz. Schwefelsäure in 10 ccm Alkohol zugesetzt und die Reaktionsmischung $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen fällt eine gelbe Schmiere aus, die nach einigen Tagen erstarrt. Die Krystallmasse wird erst mit Alkohol und dann sorgfältig mit heißem Wasser (zur Entfernung von Anilin-Sulfat) gewaschen. Der getrocknete Rückstand wird aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisiert.

Die Verbindung bildet weiße Krystalle, die in Aceton, Benzol und Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich sind. In Äthyljodid löst sie sich spielend leicht auf. Schmp. 173° . Sie ist eine schwache Base, die sich in genügend starker Salzsäure auflöst. Bei der trocknen Destillation spaltet sich Anilin ab. Benzoylchlorid in Pyridin und Phenylhydrazin sind ohne Einwirkung. Die Aceton-Lösung ist gegen Kaliumpermanganat sehr beständig. Konz. Schwefelsäure löst die Verbindung mit schwacher Rosafarbe; erhitzt man diese Lösung 3 Min. auf 125° , so färbt sie sich rot und scheidet beim Eingießen in Wasser einen schön gelben Niederschlag aus, der in Natronlauge oder Ammoniak leicht löslich ist.

20.120 mg Sbst.: 59.500 mg CO_2 , 11.670 mg H_2O . — 4.195 mg Sbst.: 12.445 mg CO_2 , 2.345 mg H_2O . — 7.315 mg Sbst.: 0.388 ccm N (18° , 745 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 81.0, H 6.3, N 5.9.
Gef. „ 80.7, 80.9, „ 6.5, 6.3, „ 6.1.

Gefrierpunkts-Erniedrigung in 13.14 g Benzol: 0.2366 g Sbst.: 0.209° , 0.3884 g Sbst.: 0.344° . Mol.-Gew. ber. 474, gef. 439, 438.

Einwirkung von Alkali: Wird die Verbindung vom Schmp. 173° mit einer Lösung von Natrium in Alkohol einige Stunden gekocht, so geht sie nach und nach in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine kolloide Schmiere aus. Diese kann nach Zusatz von Blutkohle und Diatomeen-Erde durch mehrmaliges Filtrieren größtenteils entfernt werden. Essigsäure fällt in der Kälte eine gelbliche Substanz aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 165° unter kräftiger Gasentwicklung (Kohlendioxyd) schmilzt.

3.835 mg Sbst.: 0.145 ccm N (18° , 714 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 4.0. Gef. N 4.15.

Durch sorgfältigen Vergleich mit einem nach Lachowicz dargestellten Präparat wurde die Verbindung als 2.6-Dimethyl-1.4-diphenyl-dihydro-pyridin-carbonsäure identifiziert. Da sich die Säure mit Eisenchlorid rotbraun färbt, wurden die Lösungen auch colorimetrisch verglichen.

2.4-Diphenyl-1.3-di-*p*-tolyl-6-methyl-dihydro-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester(?): Wird analog dem Anilin-Derivat aus 13 g Acetessigester, 11 g Benzaldehyd und 10 g *p*-Toluidin unter Verwendung von 50 ccm Alkohol und 4 ccm Eisessig dargestellt. Krystallisiert aus viel Alkohol in langen, verfilzten, weißen Nadeln. Schmp. 193° . Leichtlöslich in Benzol.

3.865 mg Sbst.: 11.440 mg CO_2 , 2.370 mg H_2O .

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 81.3, H 6.8. Gef. C 80.7, H 6.9.

1-Phenyl-4-*m*-nitrophenyl-2.6-dimethyl-dihydro-pyridin-3.5-dicarbonsäure-diäthylester: Wird wie oben dargestellt. 13 g Acetessigester und 9.3 g Anilin werden in 50 ccm Alkohol 10 Min. gekocht; dann werden im Laufe einer Stunde 15 g *m*-Nitro-benzaldehyd zugesetzt.

Hat die Lösung 6 Stdn. gekocht, so wird nach Zusatz von 6 ccm Eisessig weitere 12 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich ein gelbes Öl aus, das nach einigen Tagen langsam krystallisiert. Nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol und Alkohol erhält man die reine Verbindung als gelblich-weiße Krystalle, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich sind. Schmp. 146°.

4.400 mg Subst.: 10.720 mg CO₂, 2.335 mg H₂O. — 6.993 mg Subst.: 0.389 ccm N (20°, 767 mm).

C₂₅H₂₈O₆N₂. Ber. C 66.7, H 5.8, N 6.2. Gef. C 66.5, H 5.9, N 6.5.

1.4-Diphenyl-2.6-dimethyl-dihydro-pyridin-3.5-dicarbon-säure-dimethylester: 5.2 g Acetessigsäure-methylester und 3.7 g Anilin wurden in 50 ccm Alkohol 10 Min. gekocht; dann wurde nach Zusatz von 4.2 g Benzaldehyd und 2 ccm Eisessig 6 Stdn. weiter erhitzt. Die orangefarbene Lösung schied nach einigen Tagen eine krystallinische Masse ab, die mehrmals aus Aceton umgelöst wurde. Weiße, glänzende Krystalle, Schmp. 197°, die in Aceton leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Die Aceton-Lösung bleibt mit Kaliumpermanganat etwa 30 Min. gefärbt, die Eisessig-Lösung dagegen entfärbt sich momentan.

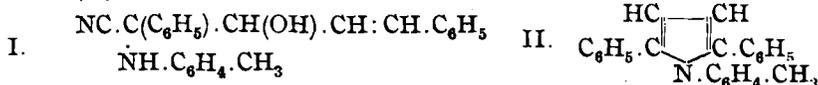
4.235 mg Subst.: 11.400 mg CO₂, 2.365 mg H₂O.

C₂₃H₂₃O₄N. Ber. 73.2, H 6.1. Gef. C 73.4, H 6.3.

166. Sven Bodfors: Der Reaktions-Mechanismus der Pyrrol-Synthese nach v. Miller und Plöchl.

(Eingegangen am 20. Februar 1930.)

Durch Einwirkung von Zimtaldehyd auf Phenyl-*p*-toluidino-acetonitril, C₆H₅·(CH₃·C₆H₄·NH)CH.CN, haben v. Miller und Plöchl¹⁾ ein Kondensationsprodukt erhalten, das nach ihnen die Konstitution (I) besitzt. Die Verbindung spaltet beim Erhitzen Cyanwasserstoff und Wasser ab und gibt einen Körper vom Schmp. 181°, der als 1-*p*-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol (II) bezeichnet wird.



Ein Körper von dieser Konstitution ist aber früher von Baumann²⁾ aus *p*-Tolyl-pyrrol-dibenzoessäure, sowie von Paal und Braikoff³⁾ aus *p*-Tolyl-diphenyl-pyrrol-carbonsäure dargestellt worden; es ist deshalb wahrscheinlich, daß diese Verbindung von Schmp. 201° durch Formel II auszudrücken ist. Die Verbindung von v. Miller und Plöchl (Schmp. 181°) muß demnach eine andere Struktur haben. Sie ist aber offenbar ebenfalls ein Pyrrol. Da die Reaktion eine bisher wenig beachtete elegante Methode sein dürfte, Aryl-pyrrole darzustellen, habe ich sie näher untersucht.

Kondensierte ich α -Anilino-phenyl-essigsäurenitril, C₆H₅·CH(CN)NH·C₆H₅, mit Zimtaldehyd (z. B. mit alkohol. Kalilauge) in der Kälte, so entstand eine Verbindung C₂₃H₂₀ON₂, die unter Gasentwicklung bei etwa 183° schmolz. Diese spaltet beim Kochen in alkohol. Lösung leicht 1 Mol.

¹⁾ B. 31, 2718 [1899].

²⁾ B. 20, 1492 [1887].

³⁾ B. 22, 3090 [1889].