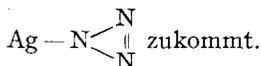


als die symmetrische Komplexformel $K \left[\begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array} \right]$, wie ich auch bereits entwickelt habe⁴⁾.

Danach enthalten nur die Salze schwach positiver Metalle als esterähnlich konstituierte „Pseudosalze“ die Metalle an ein einziges Atom der Anionen gebunden, wonach also z. B. dem Silberazid die Strukturformel



333. Odo Wollenberg: Über ein neues Pyridin-Keten-Kondensationsprodukt.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 31. August 1934.)

Wie die Untersuchungen von H. Staudinger und seinen Mitarbeitern¹⁾ zeigen, besitzen die substituierten Ketene die Fähigkeit, mit tertiären Basen zu reagieren. Die Reaktion verläuft entweder in der Richtung, daß sich dabei Polymerisationsprodukte der entsprechenden Ketene bilden, oder es können sich zwei Mole eines Ketens mit einem Mol der tertiären Base zu einem Lacton vereinigen. Keten-Basen dieser Zusammensetzung werden z. B. von Diphenyl- und Dimethylketen geliefert.

Bei dem einfachen Keten liegen die Verhältnisse anders, insofern als hier die Bildung von Keten-Basen bisher nicht beobachtet wurde. H. Staudinger und H. W. Klever²⁾ stellten fest, daß bei der Einwirkung von Keten auf tertiäre Basen nur Polymerisation des Ketens erfolgt unter nebenhergehender Harzbildung. Als Polymerisationsprodukt konnten sie die schon von E. Wedekind³⁾ bei einer ähnlichen Reaktion erhaltene Dehydracetsäure nachweisen.

Als im Verfolg anders gearteter Untersuchungen sich die Behandlung von Pyridin mit Keten als notwendig erwies, konnten die Beobachtungen von Staudinger zunächst bestätigt werden. Das Pyridin färbte sich beim Einleiten von Keten bald rot, und nach dem unmittelbar darauffolgenden Eingießen in Wasser konnte neben einem roten Harz nur Dehydracetsäure nachgewiesen werden. Anders jedoch verlief die Reaktion, als die Keten-Lösung sich selbst überlassen wurde. Die Lösung erwärmte sich nach kurzer Zeit von selbst und geriet schließlich ins Sieden. Nach längerem Stehen hatte sich aus dem roten Harz, in dem ebenfalls Dehydracetsäure nachgewiesen werden konnte, eine gelbe, krystalline Substanz abgeschieden, die weder nach ihrem Aussehen, noch nach ihrem Schmelzpunkt mit Dehydracetsäure identisch war. Nach der Analyse hat dieses Produkt die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Aus der Anwesenheit von Stickstoff geht hervor, daß bei der Kondensation das Pyridin in Reaktion getreten ist. Die Reaktionsgleichung lautet demnach: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 4 \text{CH}_2 : \text{CO} \rightarrow \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Es haben sich also mit einem Pyridin 4 Mole Keten unter Austritt von 1 Mol Wasser vereinigt.

⁴⁾ B. **66**, 1354 [1933].

¹⁾ H. Staudinger, Die Ketene [Stuttgart 1912].

²⁾ B. **41**, 598 [1908].

³⁾ A. **323**, 246 [1902].

Die vorliegende Verbindung läßt sich durch Verseifen in eine Monocarbonsäure $C_{13}H_{13}O_4N$ überführen — damit ist ein Sauerstoffatom als Lactid- oder Lactam-Carbonyl gekennzeichnet —; sie liefert jedoch im Gegensatz zu den Keten-Basen Staudingers weder mit konz. Salzsäure, noch bei der Alkali-Schmelze das Pyridin zurück. Dadurch wird zugleich das Vorliegen eines Pyridinsalzes der Dehydracetsäure ausgeschlossen. Der Stickstoff muß als tertiärer Stickstoff in einer Form vorliegen, die kein Jodmethylat bildet. Da auch die freie Säure nicht mit Jodmethyl reagiert, so ist das Vorliegen einer Lactamgruppe nicht anzunehmen. Es liegt also ein Lacton vor, und dadurch ist auch die Bindungsform des zweiten Sauerstoffatoms festgelegt.

Nach der Zerewitinoff-Bestimmung enthält das Kondensationsprodukt 2 aktive Wasserstoffe. In der freien Säure lassen sich 3 aktive Wasserstoffe nachweisen. Dieser Befund läßt sich so deuten, daß im Kondensationsprodukt eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, und daß der Carbonyl-Sauerstoff der Lactongruppe die Fähigkeit besitzt, ein Enol zu bilden, das mit Methylmagnesiumjodid reagiert. Entsprechend setzen sich die 3 aktiven Wasserstoffe der freien Säure zusammen aus 2 Hydroxylgruppen und einer Carboxylgruppe.

Durch Hydrierung der neuen Verbindung kommt man zu verschiedenen gesättigten Substanzen: einem Di-, einem Tetra- und einem Perhydroprodukt. Die Wasserstoff-Aufnahme verläuft bei der Bildung des Dihydroproduktes mit großer Geschwindigkeit, um dann nach Erreichung dieser Sättigungsstufe rapide abzunehmen, wie aus dem nebenstehenden Schaubild zu ersehen ist. Bemerkenswert ist ferner, daß alle Lösungen der Dihydros substanz eine starke Fluorescenz aufweisen: In der Durchsicht sind sie gelb gefärbt und in der Aufsicht blau.

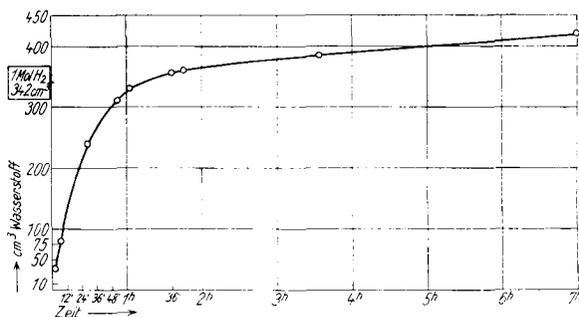


Fig. 1. Hydrierung des Pyridin-Keten-Kondensationsproduktes.

Das Tetrahydroprodukt, zu dessen Bildung eine Hydrierzeit von 30 Stdn. erforderlich ist, besitzt nicht mehr die gelbe Farbe wie das Kondensationsprodukt und die Dihydroverbindung. Ebenso ist eine Fluorescenz nicht mehr zu beobachten. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß die Farbe der Substanz auf der Anordnung der Doppelbindungen beruht. Die Hydrierung zum Tetrahydroprodukt verläuft nicht so einheitlich wie die Bildung der Dihydroverbindung; bei der Aufarbeitung wird ein krystalliner Brei erhalten, der nur zum Teil aus der Tetrahydroverbindung besteht und außerdem ein Harz enthält, das wohl mit dem Perhydroprodukt identisch ist.

Das Perhydroderivat, das sich nach einer Hydrierzeit von 80 Std. gebildet hat, stellt ein Öl dar, das sich weder durch Destillation reinigen läßt noch zur Krystallisation gebracht werden kann. Nach der Menge des verbrauchten Wasserstoffs ist es wohl als ein Hexahydroprodukt aufzufassen.

Versuche, durch oxydativen Abbau mit Chromsäure oder Permanganat die Struktur des Stoffes zu erforschen, sind trotz mannigfacher Variation der Bedingungen unter völliger Zertrümmerung des Moleküls verlaufen. Als Oxydationsprodukte ließen sich nachweisen Oxalsäure, Essigsäure und Acetamid. Werden mildere Bedingungen eingehalten, so konnte stets ein Teil der Substanz unverändert zurückgewonnen werden, während der andere völlig zerstört wurde.

Zusammenfassend läßt sich bisher sagen, daß der bei der Einwirkung von Keten auf Pyridin entstehende Stoff der Zusammensetzung $C_{13}H_{11}O_3N$ die Eigenschaften eines Oxy-lactons besitzt. Aus dem Verhalten der Substanz bei der Hydrierung, die schließlich zu einem Hexahydroderivat führt, läßt sich schließen, daß in der vorliegenden Verbindung wahrscheinlich ein System von mindestens drei Ringen anzunehmen sein wird.

Es liegt die Vermutung nahe, daß die beschriebene Reaktion in einer ähnlichen Weise verläuft wie die von O. Diels und K. Alder⁴⁾ studierte Kondensation des Acetylen-dicarbonsäure-esters mit Pyridin. Danach könnten sich dann zwei Moleküle eines dimeren Keten-Kondensationsproduktes unter Wasser-Abspaltung an die C:N-Doppelbindung des Pyridin-Moleküls addiert haben.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Pyridin-Keten-Kondensationsproduktes.

Die Kondensation tritt stets dann ein, wenn Keten direkt in Pyridin oder in eine Mischung von Pyridin mit einem mit Keten nicht reagierenden Lösungsmittel eingeleitet wird. Zur Darstellung des Produktes kann eine Lösung von Pyridin in trockenem Aceton, absol. Äther, trockenem Essigester, Benzol, Benzin, sowie Ligroin Verwendung finden. Die Krystallisation des Kondensates erfolgt jedoch am leichtesten, wenn die unten beschriebene Arbeitsweise befolgt wird.

Zur Darstellung des Ketens wurde die von E. Ott, R. Schröter und K. Packendorff⁵⁾ angegebene Vorrichtung benutzt, die ein bequemes Arbeiten gestattet. Die Lebensdauer der Keten-Lampe betrug bei vorsichtiger Handhabung (Vermeidung von Erschütterungen) bis zu 120 Arbeitsstunden.

In eine Mischung von 6 ccm Pyridin (über BaO destilliert) und 4 ccm trockenem Dioxan wird ein mäßiger Strom von Keten geleitet; dabei tritt unter Rotfärbung der Lösung Volum-Zunahme ein. Wenn das Volumen der Lösung 20 ccm beträgt, wird das Reaktionsgemisch einige Minuten sich selbst überlassen, wobei unter heftiger, durch rechtzeitige Kühlung zu mäßiger Reaktion die Kondensation eintritt. Zur Vervollständigung wird das Gemisch noch 15 Min. im Sieden erhalten. Nach mehrstündigem Stehen, schneller nach dem Animpfen, krystallisiert das Kondensat in schönen, gelben Prismen. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit wenig

⁴⁾ A. 498, 1, 16 [1932], 505, 103 [1933].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 130, 177 [1931].

Aceton und dann mit Äther gewaschen. Die Ausbeute beträgt annähernd 2,5 g an reinem Produkt. Schmp. 204⁰. Der Stoff ist leicht löslich in Essigester, ziemlich löslich in Aceton und Alkohol, etwas schwerer in Methanol. Beim Kochen mit Wasser geht die Substanz langsam in Lösung.

0.2004 g Sbst.: 0.5001 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 8.2 ccm N (21.5⁰, 767 mm).

C₁₃H₁₁O₃N. Ber. C 68.0, H 4.8, N 6.1. Gef. C 68.06, H 4.89, N 6.2.

Zerewitinoff-Bestimmung (in Pyridin): 0.1736 g Sbst.: 31.5 ccm CH₄ (17⁰, 754 mm).

Ber. für 2 aktive Wasserstoffe 0.87% H, gef. 0.75% H.

Die Mutterlauge der Pyridin-Keten-Verbindung wird im Vak. eingedampft und das entstandene Harz mit Sand vermischt, bis es gut zu handhaben ist. Durch Extraktion mit Äther im Soxhlet-Apparat wird hieraus Dehydracetsäure, Schmp. 110⁰, gewonnen.

Darstellung der Oxy-säure.

0.2 g des Pyridin-Keten-Kondensationsproduktes werden in 12 ccm *n*/₁₀-Natronlauge unter schwachem Erwärmen gelöst. Beim Ansäuern mit verd. Essigsäure fällt die gebildete Oxy-säure als feinkristalliner, gelber Niederschlag aus. Ausbeute 0.18 g. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, unlöslich in Petroläther. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Aceton und vorsichtigem Fällen mit Petroläther wird die Säure in reinem Zustand in Form brauner Blättchen vom konstanten Schmp. 127⁰ erhalten.

0.2341 g Sbst.: 0.5425 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 7.8 ccm N (22.5⁰, 755 mm).

C₁₃H₁₃O₄N. Ber. C 63.1, H 5.3, N 5.7. Gef. C 63.1, H 5.4, N 5.7.

Titration: 0.0967 g Sbst.: 4.2 ccm *n*/₁₀-NaOH; 1 COOH erfordert 4.22 ccm.

Zerewitinoff-Bestimmung (in Pyridin): 0.1400 g Sbst.: 41.5 ccm CH₄ (17⁰, 761 mm).

Ber. für 3 aktive Wasserstoffe 1.23% H, gef. 1.22% H.

Hydrierungsprodukte des Pyridin-Keten-Kondensationsproduktes.

a) Darstellung der Dihydroverbindung: 3.5 g (1.5 · ¹/₁₀₀ Mol) der Substanz werden in 140 ccm Alkohol gelöst und in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit Palladium-Katalysator nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz⁶⁾ geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme geht äußerst rasch vor sich, um nach Absorption von 1 Mol (342 ccm) ganz bedeutend langsamer zu verlaufen. Schon einige Minuten nach Beginn der Hydrierung, deren Verlauf aus dem Schaubild auf S. 1676 zu ersehen ist, macht sich eine blaue Fluorescenz bemerkbar. Nach 2 Stdn. ist die Hydrierung beendet. Die Lösung wird vom Katalysator befreit und im Vak. bei 30–40⁰ stark eingedampft. Beim Abkühlen krystallisiert das Reaktionsprodukt in schönen, gelben Nadeln. Nach 2-maligem Umlösen aus absol. Alkohol hat die Substanz einen konstanten Schmelzpunkt (unt. Zers.) bei 242–243⁰.

0.4449 g Sbst.: 1.0970 g CO₂, 0.2240 g H₂O. — 0.2832 g Sbst.: 15.6 ccm N (23.5⁰, 756 mm).

C₁₃H₁₃O₃N. Ber. C 67.3, H 5.6, N 6.3. Gef. C 67.5, H 5.7, N 6.1.

⁶⁾ B. 54, 123, 137 [1921].

Zerewitinoff-Bestimmung (in Pyridin): 0.1805 g Sbst.: 34.0 ccm CH_4 (17°, 756 mm).

Ber. für 2 aktive Wasserstoffe 0.86% H, gef. 0.78% H.

b) Tetrahydroverbindung: 1.15 g (0.5.¹/₁₀₀ Mol) der Pyridin-Keten-Verbindung werden wie oben behandelt. Das erste Mol Wasserstoff (114 ccm) wird in 10 Min. aufgenommen. Die weitere Absorption geht so langsam vor sich, daß erst in 30 Stdn. das zweite Mol verbraucht ist. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des Alkohols im Vak. bei 30–40° wird ein brauner, krystalliner Brei erhalten. Das Produkt wird in wenig Essigester gelöst und vorsichtig mit Petroläther versetzt. Es wird so eine Menge von 0.8 g einer in Nadeln krystallisierenden, farblosen Substanz erhalten, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wenig Essigester den konstanten Schmelzpunkt von 190° besitzt.

0.4702 g Sbst.: 1.1535 g CO_2 , 0.2710 g H_2O . — 0.2750 g Sbst.: 14.9 ccm N (23°, 756 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 66.9, H 6.5, N 6.0. Gef. C 66.9, H 6.5, N 6.2.

c) Perhydroprodukt: Wird das Pyridin-Keten-Kondensationsprodukt noch längere Zeit, als für die Bildung der Tetrahydroverbindung erforderlich ist, mit Wasserstoff geschüttelt, so erhält man nach Abdestillieren im Vak. des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols ein braunes, stark viscoses Öl, das weder krystallisiert, noch durch Destillation, selbst im Hochvakuum, zu reinigen ist. Nach der Wasserstoff-Aufnahme, die nach 80-stdg. Hydrierzeit 3 Mole beträgt, stellt der Stoff ein Hexahydroderivat dar.

334. Lothar Wöhler und K. Flick: Trennung von Metallsulfaten durch auswählende Dissoziation¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 10. September 1934.)

Durch Feststellung der Tensionskurven einer großen Zahl von Metallsulfaten hatte der eine von uns²⁾ die Grundlagen geboten, die auswählende Dissoziation der Sulfate zur Trennung von Gemischen zu nutzen. Auch wurde hier bereits an dem Beispiel der sehr bequemen und genauen quantitativen Trennung von Eisen und Zink diese Anwendung gezeigt. Die Tensionsmessung an den Sulfaten der seltenen Erden³⁾ bot weitere Beispiele, zeigte aber auch zugleich die Grenzen dieser Anwendung.

Mit Hilfe der einfachen Luftpuffer-Methode zur Tensionsmessung mit dem horizontalen Phosphorsäure-Faden als Druck-Indicator⁴⁾, die auch bequem Chlor-Tensionen zu messen und Chloride zu trennen erlaubte, wurde nun auch die noch fehlende Tension von Nickel- und Kobaltsulfat gemessen und die quantitative Trennung selbst dieser beiden Metalle voneinander trotz ihrer großen Ähnlichkeit dadurch bewirkt.

¹⁾ Apparative und versuchliche Einzelheiten s. in der Dissertat. Karl Flick, Darmstadt 1929.

²⁾ L. Wöhler, W. Plüddemann u. P. Wöhler, B. **41**, 714 [1908].

³⁾ L. Wöhler u. M. Grünzweig, B. **46**, 1726 [1913].

⁴⁾ L. Wöhler u. M. Grünzweig, B. **46**, 1587 [1913]; L. Wöhler u. Streicher, B. **46**, 1577, 1591 [1913] und viele folgende.