

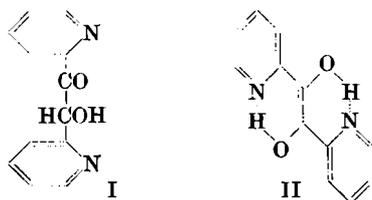
## 263. Friedrich Cramer und Werner Krum: Zur Konstitution des $\alpha$ -Pyridoins\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 28. August 1953)

$\alpha$ -Pyridoin liegt auch in neutraler und schwach saurer Lösung als reines Endiol vor. Die Endiolform wird durch die Ausbildung innermolekularer Wasserstoffbrücken von den OH-Gruppen zu den N-Atomen des Pyridinringes stabilisiert. Die Wasserstoffbrücken sind sehr stabil und ändern das reaktive Verhalten des Acyloins in entscheidender Weise. — Die sehr empfindlichen K-Endiolaten des Pyridoins und Furoins wurden isoliert.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> hatten wir festgestellt, daß die Oxydation von Pyridoin durch Cyclodextrin nicht beschleunigt wird, daß sich Pyridoin dabei also nicht wie ein  $\alpha$ -Oxyketon (I), sondern wie ein Endiol (II) verhält.



Pyridoin wurde 1915 von C. Harries<sup>2)</sup> aus Pyridin-aldehyd-(2) durch Benzoinkondensation dargestellt. Neuerdings haben W. Mathes, W. Sauermilch und Th. Klein<sup>3)</sup> ein ergiebiges Darstellungsverfahren aus  $\alpha$ -Picolin gefunden. Die leichte Oxydierbarkeit von Pyridoin führte schon diese Autoren zu der Annahme, daß hier eine Endiolstruktur vorliegen könnte: sie gingen aber über eine reine Diskussion dieser Möglichkeit nicht hinaus. Auch für das 1.2-Di-[chinolyl-(2)]-äthen-diol-(1.2) (Chinoloin) und sein 6-Methyl-Derivat sind kürzlich Endiolstrukturen gefordert worden<sup>4, 5)</sup>. Einige Benzoinne mit substituierten Benzolkernen liegen ebenfalls in der Endiolform vor<sup>6)</sup>.

Die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen des Endiols und den heterocyclischen N-Atomen führte uns zu der Auffassung, daß die an sich unbeständige Endiolstruktur durch Wasserstoffbrücken fixiert sein könnte, eine Annahme, die durch verschiedene Umsetzungen des Pyridoins bestätigt werden konnte. Die spektroskopischen Verhältnisse hat W. Lüttke in einer gesonderten Mitteilung<sup>7)</sup> dargelegt<sup>\*\*)</sup>.

\*) Vorläuf. Mitteil.: F. Cramer, *Angew. Chem.* **65**, 212 [1953].

1) F. Cramer, *Chem. Ber.* **86**, 1576 [1953], V. Mitteil. über Einschlußverbindungen.

2) C. Harries u. G. H. Lenart, *Liebigs Ann. Chem.* **410**, 95 [1915].

3) *Chem. Ber.* **84**, 452 [1951].

4) C. A. Buehler u. J. O. Harris, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5015 [1950].

5) C. A. Buehler u. S. P. Edwards, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 977 [1952].

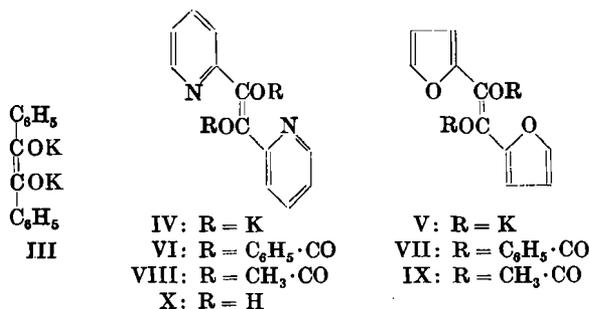
6) R. C. Fuson, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2010 [1939]; R. C. Fuson u. S. C. Kellon, ebenda **63**, 1500 [1941]; R. C. Fuson, S. L. Scott u. R. V. Lindsay, ebenda **63**, 1679 [1941]; vergl. a. W. S. Ide u. J. S. Buck in *Organic Reactions* (Wiley New York), Vol. IV, 269ff.

7) W. Lüttke u. H. Marsen, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **57**, 680 [1953].

\*\*\*) Zusatz b. d. Korr.: Inzwischen ist H. Hensel, *Angew. Chem.* **65**, 491 [1953], zu ähnlichen Ergebnissen gekommen.

Grundsätzlich muß man für das Endiol des Pyridoins (X) drei Strukturen in Betracht ziehen, erstens das Endiol mit normalen enolischen OH-Gruppen (X), wie sie in den von Fuson<sup>8)</sup> gefundenen Benzoinen vorliegen. Zweitens können die Protonen des Endiols unter doppelter Chelatisierung Wasserstoffbrücken mit den heterocyclischen Stickstoffatomen bilden (II). Die dabei entstandenen Chelatringe haben quasi-aromatischen Charakter<sup>8)</sup>, es wird also in diesem Falle die Konjugationsenergie des Moleküls beträchtlich erhöht. Drittens wäre eine Salzbildung zwischen den Enolgruppen und den heterocyclischen Stickstoffatomen möglich nach Art eines doppelten Enolbetains, wie es Schöpf beim Thebain-hydrochinon gefunden hat<sup>9)</sup>. Diese Möglichkeit würde allerdings ein stark saures Enol und einen stark basischen Stickstoff voraussetzen, eine Bedingung, die zwar im Thebain-hydrochinon, aber nicht im Pyridoin gegeben zu sein scheint.

Benzoinen bilden mit Alkoholat die Alkalisalze der Endiole, die allerdings keinen Hinweis dafür geben, ob das Benzoin von vorneherein in der Keto- oder Endiolform vorgelegen hat. Stilbendiol-kalium (III)<sup>10)</sup> ist tiefgefärbt und sehr oxydationsempfindlich. Pyridoin-kalium-endiolat (IV) erhielten wir als eine im benzolfeuchten Zustand tiefrote Substanz in Form filziger Nadelchen, in reinem, trockenem Zustand ist es hellrot. Mit Spuren von Luft und Feuchtigkeit wird es sofort zersetzt. Nach dem Auflösen in Wasser unter Stickstoff titriert man die dem Dikaliumsalz entsprechende Menge Alkali. Furoin-kalium-endiolat (V) ist in benzolfeuchtem Zustand tief blau-grün, trocken hell gelb-grün. Die verdünnte Lösung in Benzol oder Cyclohexan ist blau, das Absorptionsmaximum liegt bei 660 m $\mu$  (Enol 308 m $\mu$ ,  $\alpha$ -Ketol 283 m $\mu$ )<sup>1)</sup>. Die Endiolate setzen sich mit Acetanhydrid bzw. Benzoylchlorid zu den entsprechenden Diacylderivaten der Endiole um; so erhält man unter Entfärbung der tiefdunklen Lösungen der Endiolate das 1.2-Diacetoxy-1.2-di-[pyridyl-(2)]-äthen (VIII) bzw. 1.2-Dibenzoxy-1.2-di-[pyridyl-(2)]-äthen (VI) und die entsprechenden Furyl-Verbindungen (IX, VII).



Um zu prüfen, inwieweit die Acyloine auch in Abwesenheit von Alkali als Endiole reagieren können, wurde in Pyridin mit Benzoylchlorid umgesetzt. Dabei erhält man vom Benzoin das bekannte Monobenzoat des  $\alpha$ -Oxyketons, vom Pyridoin und Furoin jedoch die Endiol-dibenzoate (VI, VII). Acetanhydrid liefert unter den gleichen Bedingungen das Furoin-diacetat (IX), aber das Pyridoin- und Benzoin-monoacetat. Mit Acetanhydrid in saurer Lösung werden in allen Fällen die Monoacetate erhalten.

<sup>8)</sup> B. Eistert u. E. Merkel, Chem. Ber. 86, 895 [1953].

<sup>9)</sup> C. Schöpf, K. v. Gottberg u. W. Petri, Liebigs Ann. Chem. 536, 216 [1938].

<sup>10)</sup> G. Scheuing u. A. Hensle, Liebigs Ann. Chem. 440, 81 [1924].

Als  $\alpha$ -Oxyketon (I) sollte Pyridoin mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon bzw. Osazon bilden. Benzoin und Furoin reagieren schon unter milden Bedingungen beim Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin zu den bekannten Phenylhydrazonen bzw. Osazonen. Vom Pyridoin sind diese Derivate unter denselben Bedingungen nicht zu erhalten. Erst wenn man längere Zeit in Eisessig erwärmt, wobei Wasserstoffbrücken geöffnet werden können, erhält man in guter Ausbeute das Phenylhydrazon bzw. Osazon, welches auch aus Pyridin unmittelbar erhältlich ist.

Mit Diazomethan sollte sowohl ein  $\alpha$ -Oxyketon (I) als auch ein Endiol mit offener Struktur (X) reagieren. Diazomethan ist jedoch, auch bei Zusatz von bis zu 10% Methanol zum Äther, ohne jede Einwirkung auf Pyridoin.

Es wurde weiterhin versucht, ob Pyridoin in der Lage ist, am heterocyclischen Stickstoff quartäre Salze zu bilden. Pyridoin reagiert unter keinen Bedingungen mit Methyljodid, auch nicht im Einschlußrohr bei erhöhter Temperatur. Diese Tatsache ist nur mit einem Vorliegen von Wasserstoffbrücken (Formel II) oder mit der Struktur eines inneren Salzes vereinbar. Dagegen erhält man aus dem Dibenzolat des Endiols, bei dem also keine Protonen den Stickstoff maskieren, das entsprechende quartäre Jodid, das allerdings nur 1 Mol.  $\text{CH}_3\text{J}$  aufgenommen hatte. Außerdem wurde nach Marvel<sup>11)</sup> mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester umgesetzt, der speziell mit Pyridinderivaten gut kristallisierte Verbindungen mit scharfem Schmelzpunkt liefert. Pyridoin bildet erwartungsgemäß kein Derivat mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester, während 1.2-Di-[pyridyl-(2)]-glykol (XI) 2 Moll. Ester aufnimmt. Bei den alkoholischen OH-Gruppen des Glykols (XI) besteht keine Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken, da hier kein quasi-aromatischer 6-Ring (II) entstehen kann.

Auch im Verhalten bei der Reduktion unterscheidet sich Pyridoin von den anderen Acyloinen. Beim Benzoin erhält man nur mit Palladium-Wasserstoff das Glykol, mit Zinkstaub in Eisessig bildet sich Desoxybenzoin und nach Clemmensen Dibenzyl. Furoin schließt sich in seinem Verhalten eng an Benzoin an. Pyridoin liefert nach allen Methoden nur das Glykol (XI), das sich als identisch erwies mit dem von Mathes und Mitarbb.<sup>3)</sup> erhaltenen Produkt. Auch dies deutet auf die Endiolstruktur: Das Reduktionsmittel greift immer an der leicht hydrierbaren Äthylenbindung an.

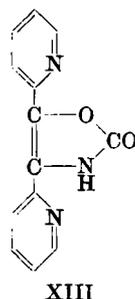
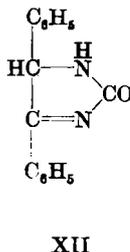
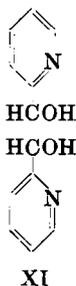
Die Umsetzung mit Harnstoff verläuft ebenfalls anders wie beim Benzoin. Nach Biltz<sup>12)</sup> kondensiert sich Benzoin mit 1 Mol. Harnstoff zu 4.5-Diphenyl-imidazol (XII). Pyridoin setzt sich mit Harnstoff zu 4.5-Di-[pyridyl-(2)]-oxazol (XIII) um; es werden also nicht 2 Moll. Wasser, sondern 1 Mol. Wasser und ein Mol.  $\text{NH}_3$  abgespalten.

Endgültigen Aufschluß über das Vorliegen der Endiolform beim Pyridoin gab die Titration mit Tillmanns Reagens. Bei der Farbreaktion mit diesem Reagens und nach F. Weygand<sup>13)</sup> zeigt sich nur beim Pyridoin eine positive Reaktion. Titration mit 2.6-Dichlor-phenol-indophenol nach H. v. E u -

<sup>11)</sup> C. S. Marvel, E. W. Scott u. K. L. Amstutz, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3638 [1929]. <sup>12)</sup> H. Biltz u. C. Stellbaum, Liebigs Ann. Chem. **339**, 264 [1905].

<sup>13)</sup> F. Weygand u. E. Csendes, Chem. Ber. **85**, 45 [1952].

ler<sup>14)</sup> ergab für Benzoin in neutraler und saurer Lösung 0% Endiol, im alkalischen Medium 77%. Für Furoin fanden sich im sauren und neutralen ebenfalls 0% und im alkalischen 80%. Pyridoin besteht in essigsaurer, neutraler und alkalischer Lösung praktisch zu 100% aus der Endiolform.



Somit dürfte kein Zweifel mehr bestehen, daß  $\alpha$ -Pyridoin die Endiolform eines Acyloins darstellt, die durch innermolekulare Wasserstoffbrücken oder innere Salzbildung stabilisiert ist; die physikalisch-chemische Untersuchung durch W. Lüttke<sup>7)</sup> macht jedoch die Wasserstoffbrücken wahrscheinlicher. Die Endiolform erklärt das von einem normalen Acyloin abweichende chemische Verhalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

### Beschreibung der Versuche

#### Pyridoin-kalium-endiolat

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter Durchleiten von Reinstickstoff 7.8 g fein zerriebenes Pyridoin in 75 cm Benzol gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbad erwärmt. Dann werden 5.7 g blankes Kalium in 24 cm absol. Äthanol gelöst, mit 60 cm absol. Benzol verdünnt und tropfenweise zu der Pyridoinlösung gegeben. Es bildet sich sofort das tiefblutrote Endiolat, das nach weiterem kurzen Erwärmen kristallin ausfällt. Dann läßt man abkühlen, versetzt mit 200 cm Äther und läßt absitzen. Die überstehende Lösung wird, immer unter Stickstoff, abgesaugt und noch zweimal mit absol. Äther nachgewaschen. Die so erhaltene, ätherfeuchte Verbindung ist der weiteren Umsetzung fähig. Trocken ist die Substanz nicht längere Zeit haltbar.

Analysenrein erhält man die Substanz, wenn man die Umsetzung im doppelten Schlenk-Rohr<sup>15)</sup> mit zwischengeschmolzener Fritte i. Hochvak. ausführt. Man filtriert das Endiolat auf der Fritte G2 und wäscht mehrere Male mit Lösungsmitteln nach, das man durch Ausfrieren auf der einen Seite zurückdestilliert hat. Zur Titration des Kaliumgehaltes wird das Rohr geöffnet, rasch mit  $n_{10}$  HCl im Überschuß versetzt und zurücktitriert. Als Indikator dient Bromphenolblau, da die Titrierlösung orange gefärbt ist. Das bei Zugabe der Säure wieder entstandene Pyridoin wird zurückgewogen und darauf die titrierte Menge Kalium bezogen.

Verbrauch an  $n_{10}$ HCl: 62 cm = 6.27 mMol K,

Auswaage an Pyridoin: 0.61 g = 2.86 mMol Endiolat.

$C_{12}H_8O_2N_2K_2$  (290.0) Ber. K 26.9 Gef. K 28.8

<sup>14)</sup> H. v. Euler u. H. Hasselquist, Sammlg. chem. techn. Vorträge, Verlag Enke, Stuttgart, Heft 50, 7 [1950].

<sup>15)</sup> Vergl. C. Weygand, Organ.-Chem. Experimentierkunst, Leipzig 1948, S. 84.

Furoin-kalium-endiolat wird auf die gleiche Weise dargestellt.

Verbrauch an  $n_{10}$  HCl: 80 ccm = 8.0 mMol K,

Auswaage an Furoin: 0.71 g = 3.7 mMol Endiolat.

$C_{10}H_8O_4K_2$  (268.0) Ber. K 29.1 Gef. K 31.4

1.2-Dibenzoxy-1.2-di-[pyridyl-(2)]-äthen (Dibenzoat des Endiols)

1. Darstellung: In die ätherische Suspension von Pyridoin-kalium-endiolat, gewonnen aus 7.8 g Pyridoin, werden in einem Guß 28 g Benzoylchlorid in absol. Äther gegeben. Die blutrote Suspension entfärbt sich sofort unter Erwärmung und wird hellgelb. Es wird noch 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit Wasser bis zur völligen Klärung versetzt. Die Ätherschicht wird abgetrennt, getrocknet und abgedampft. Hellgelbe Kristalle, die aus Aceton umkristallisiert werden; Ausb. 8 g farblose Kristalle vom Schmp. 190°.

2. Darstellung: 1 g Pyridoin wird in 5 ccm absol. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 1 ccm Benzoylchlorid versetzt. Nach einem Tag wird auf Eis gegossen und wie oben umkristallisiert; Schmp. 190°.

$C_{26}H_{18}O_4N_2$  (422.1) Ber. C 73.88 H 4.30 N 6.63 Gef. C 73.32 H 4.35 N 6.67

1.2-Dibenzoxy-1.2-di-[furyl-(2)]-äthen (Dibenzoat des Endiols)

Die Darstellung erfolgt wie beim Pyridoin aus 7.3 g Furoin und 28 g Benzoylchlorid. Umkristallisieren aus Aceton + Essigester mit etwas Tierkohle; Ausb. 3.1 g vom Schmp. 210°.

Bei der Benzoylierung in Pyridin tritt starke Braunfärbung ein. Nach einigen Stunden wird von ungelöstem Rückstand abgesaugt, mit Äthanol verdünnt, kurz mit Tierkohle aufgeköcht und der Kristallisation überlassen. Nach Umkristallisieren aus Benzol; Schmp. 210°.

$C_{24}H_{16}O_6$  (400.1) Ber. C 71.90 H 4.02 Gef. C 71.78 H 4.18

1.2-Diacetoxy-1.2-di-[pyridyl-(2)]-äthen (Diacetat des Endiols)

Die ätherische Suspension von Pyridoin-endiolat aus 7.8 g Pyridoin wird mit 15 g Acetanhydrid in 50 ccm Äther versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie beim Benzoat. Zartgelbe rhombische Blättchen, Schmp. 154°.

$C_{16}H_{14}O_4N_2$  (298.1) Ber. C 64.49 H 4.73 N 9.39  $COCH_3$  28.88  
Gef. C 64.56 H 4.80 N 9.52  $COCH_3$  25.40

1-Acetoxy-2-oxo-1.2-di-[pyridyl-(2)]-äthan (Pyridoin-monoacetat)

1. Darstellung: 2 g Pyridoin werden in 10 ccm Pyridin gelöst und 2.5 ccm Acetanhydrid zugegeben. Nach zwei Tagen wird auf Eis gegossen und abgesaugt. Weiße Kristalle aus Methanol, Schmp. 119°.

2. Darstellung: 1 g Pyridoin in 5 ccm Acetanhydrid wird auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 15 Min. wird das Acetanhydrid mehrmals mit Äthanol abgedampft. Das zurückgebliebene Öl wird in Chloroform aufgenommen und mit Ligroin ausgefällt. Der Niederschlag wird verworfen, die Lösung wird mit Tierkohle aufgeköcht und eingedampft; Kristalle, Schmp. 119°.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$  (256.1) Ber. N 10.93  $COCH_3$  16.80 Gef. N 11.10  $COCH_3$  16.86

1.2-Diacetoxy-1.2-di-[furyl-(2)]-äthen (Furoin-diacetat)

1. Darstellung wie beim Pyridoin-diacetat mit 7.3 g Furoin. Beim Eindampfen des Äthers fällt ein Sirup an, der beim Anreiben mit Äther kristallin wird. Durch Umkristallisieren aus Methanol; Schmp. 204°.

2. Darstellung: 1 g Furoin wird in 5 ccm Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 1 ccm Acetanhydrid versetzt. Nach mehreren Stunden wird auf Eis gegossen, abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 204°.

$C_{14}H_{12}O_6$  (276.1) Ber. C 60.85 H 4.38  $COCH_3$  31.15  
Gef. C 60.99 H 4.55  $COCH_3$  29.64

Pyridoin-phenylhydrazon

1 Mol. Pyridoin wird unter Rückfluß mit 1 Mol. Phenylhydrazin und der zur Lösung notwendigen Menge Eisessig  $2\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht. Danach wird in Wasser gegos-

sen, nach einem Tag abgesaugt und aus Butanol umkristallisiert. Nach dreimaligem Umkristallisieren sinkt der Schmp. von  $150^\circ$  auf  $138^\circ$ ; Ausb. 45%. Wenn man nur  $\frac{1}{2}$  Stde. erwärmt, verschiebt sich die Ausbeute zugunsten eines bei  $165^\circ$  schmelzenden Produktes, das aber nicht das Osazon ist. Das bei  $138^\circ$  schmelzende Produkt ist hellgelb.

$C_{18}H_{16}ON_4$  (304.1) Ber. N 18.34 Gef. N 18.29

#### Pyridoin-osazon (Pyridil-bisphenylhydrazon)

1. Aus Pyridoin: 1 Mol wird mit 3 Mol Phenylhydrazin und der zur Lösung notwendigen Menge Eisessig 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wird in Wasser gegossen und mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Chloroforms gelbe Kristalle vom Schmp.  $168^\circ$  aus Butanol; Ausb. 70%.

2. Aus Pyridil: 1 Mol und 2 Mol Phenylhydrazin werden in Eisessig  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Aufarbeitung wie oben; Schmp.  $168^\circ$ .

$C_{24}H_{20}N_6$  (392.2) Ber. N 21.45 Gef. N 21.39

#### Hydropyridoin (1.2-Di-[pyridyl-(2)]-glykol)

5 g Pyridoin werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 3 g Zinkstaub auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird dekantiert und abgesaugt und mit 500 ccm Wasser verdünnt. Dann sättigt man mit Schwefelwasserstoff, läßt über Nacht stehen und filtriert. Die klare Lösung wird i. Vak. eingedampft und die Essigsäure mehrmals mit Äthanol vertrieben. Der dunkle Rückstand wird mit Äthanol und Tierkohle umkristallisiert: Weiße Nadeln vom Schmp.  $154^\circ$ . Die Substanz ist identisch mit der von Mathes und Mitarbb.<sup>3)</sup> auf anderem Wege erhaltenen. Ausb. 56% d.Th.

#### Di-jodmethylat des Pyridoinindibenzoats

2 g Pyridoinindibenzoat werden unter Rückfluß auf dem Wasserbad mit 5 ccm Methyljodid erwärmt. Nach einem Tag wird abgesaugt und die Operation mit frischem Methyljodid wiederholt. Auch beim Erhitzen im Autoklaven kann keine weitere Jodaufnahme mehr erzielt werden. Die Substanz wird mehrmals mit absol. Äther ausgekocht. Die Substanz wird mehrmals mit absol. Äther ausgekocht, Schmp.  $152^\circ$  (Zers.).

$C_{27}H_{21}O_4N_2J$  (564.1) Ber. N 4.96 J 22.55 Gef. N 4.58 J 23.08

#### Dibenzoat des Pyridylglykols (1.2-Dibenzoxy-1.2-di-[pyridyl-(2)]-äthan)

2 g Hydroxydipridoin werden in Pyridin mit 1 ccm Benzoylchlorid verestert. Es wird auf Eis gegossen und aus Benzol/Äthanol umkristallisiert: Schmp.  $181^\circ$ .

$C_{26}H_{20}O_4N_2$  (424.0) Ber. C 73.50 H 4.76 N 6.60 Gef. C 74.05 H 4.92 N 6.53

#### Di-*p*-toluolsulfonmethylat des 1.2-Dioxy-1.2-di-[pyridyl-(2)]-äthans (Umsetzung von Pyridylglykol mit *p*-Toluolsulfonsäureester)

1 g Hydroxydipridoin wird in 10 ccm Benzol mit 3 ccm *p*-Toluolsulfonsäure-methylester 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abgedampft, mit trockenem Äther versetzt und abgesaugt. Es wird in ganz wenig warmem Äthanol gelöst, mit Essigester bis zur beginnenden Trübung versetzt und der Kristallisation überlassen; Nadeln vom Schmp.  $237^\circ$ .

$C_{26}H_{32}O_8N_2S_2$  (588.8) Ber. N 4.77 S 10.88 Gef. N 4.68 S 10.92

#### Di-*p*-toluolsulfonmethylat des 1.2-Dibenzoxy-1.2-di-[pyridyl-(2)]-äthans

1 g Hydroxydipridoin-dibenzoat wird wie oben umgesetzt: Schmp.  $155^\circ$ .

$C_{42}H_{40}O_{10}N_2S_2$  (796.5) Ber. N 3.51 S 8.05 Gef. N 3.28 S 7.88

#### 4.5-Di-[pyridyl-(2)]-oxazon

3.5 g Pyridoin und 1.5 g Harnstoff werden in 50 ccm absol. Eisessig gelöst und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird in kaltes Wasser eingegossen, wobei klare Lösung eintritt. Es wird zweimal mit je 100 ccm Benzol extrahiert. Nach dem Eindampfen erhält man Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Butanol, lange, violettrote Nadeln vom Schmp.  $216^\circ$  liefern; Ausb. 72% d.Theorie.

$C_{13}H_4O_2N_3$  (239.1) Ber. C 65.10 H 3.79 N 17.55 Gef. C 65.17 H 3.79 N 17.28

#### Titration mit Tillmanns Reagens

Die eingewogenen Mengen der Acyloine werden in 10 ccm Äthanol unter strömendem Stickstoff durch vorsichtiges Erwärmen gelöst (Konz. etwa 0.01 n). Die Probe wird

dann rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit 5 ccm  $n/_{10}$  NaOH bzw. 10 ccm Phosphatpuffer  $p_H$  7 bzw.  $n/_{10}$  Essigsäure versetzt und mit  $n/_{100}$  Tillmanns Reagens (2,6-Dichlor-phenol-indophenolnatrium p.A., Merck) unter  $N_2$  titriert.

Benzoin:  $p_H$  7 kein Verbrauch, mit NaOH 76.9% Endiol

Furoin:  $p_H$  7 kein Verbrauch, mit NaOH 80.6% Endiol

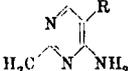
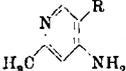
Pyridoïn: essigsauer 93.3% Endiol,  $p_H$  7 94.8% Endiol, mit NaOH 98.3% Endiol.

Die Mikroanalysen wurden im hiesigen Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide ausgeführt.

### Berichtigungen

Jahrg. 86 [1953], Heft 7, S. 868, Fußn. 17), streiche „J. Chopin usw. bis [1953]“; S. 869, Fußn. 21) hinter „[1951].“ setze „J. Chopin, Vortragsref. Angew. Chem. 65, 213 [1953].“

Jahrg. 86 [1953], Heft 9, S. 1101, 5. Zeile v. o. lies „26. Mai“ statt „26. Juni“.

Jahrg. 86 [1953], Heft 11, S. 1405 lies  statt .

Zu Horst Baganz und Ernst Brinckmann: Über 1-Phenoxy-2-äthoxy-äthen: In dieser, im Jahrg. 86 [1953], Heft 10, 1318 usw., abgedruckten Arbeit bedürfen eine Anzahl der angegebenen physikalischen Konstanten der Korrektur. In der Tafel 1, Seite 1319 sind die für  $d_4^{25}$ ,  $R_D$ gef. und Ex angegebenen Werte falsch. Sie sind folgendermaßen zu berichtigen:

$d_4^{25}$	$R_D$ gef.	Ex
1.0158	48.66	1.06
1.028	49.09	1.49

Auf S. 1320, Zeile 3 v. u. lies „ $d_4^{25}$  1.007, Mol.-Ref. 59.84“ statt „ $d_4^{25}$  1.000, Mol.-Ref. 60.05“, auf S. 1321, Zeile 8 v. u. lies „ $d_4^{25}$  0.9999“ statt „ $d_4^{25}$  0.9977“, Zeile 7 v. u. lies „gef. 48.77“ statt „48.87“. Auf S. 1322, Zeile 2 v. o. lies „ $d_4^{25}$  1.0005“ statt „ $d_4^{25}$  0.9981“, Zeile 3 v. o. lies „gef. 48.74“ statt „gef. 48.85“, Zeile 16 v. o. lies „ $d_4^{25}$  1.0158“ statt „ $d_4^{25}$  1.0027“, Zeile 17 v. o. lies „gef. 48.66; Exaltation 1.06“ statt „gef. 49.3; Exaltation 1.7“, Zeile 20 v. o. lies „ $d_4^{25}$  1.028“ statt „ $d_4^{25}$  1.0034“, Zeile 21 v. o. lies „gef. 49.09; Exaltation 1.49“ statt „gef. 50.14; Exaltation 2.54“.

Baganz, Brinckmann

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Clemens Schöpf, Darmstadt. Redaktion: Dr. Albert Ellmer, Freiburg i. Br. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage) Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter Heidelberg.

Copyright 1953 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 100.—; Einzelheft DM 8.50. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.