

Zur Identifizierung wurde das Propylbenzol durch Nitrierung, Reduktion und Acetylierung in das Diacetyldiamino-Derivat übergeführt⁵⁾. Ferner wurden die beiden Diacetyldiamino-Derivate aus reinem n-Propyl- und Isopropylbenzol dargestellt (Schmp. 215° bzw. 210°) und die Schmelzpunktskurve für das gesamte Konzentrationsgebiet von 0 bis 100% ermittelt (Eutektikum bei 33% n-Propyl-Derivat; Schmp. 200°). Das erhaltene Produkt schmolz bei 213° (Misch-Schmp. mit dem reinen n-Propyl-Derivat 199°), was einem Gehalt an Isopropylbenzol von mindestens 95% entspricht.

HANS BEYER, WOLFGANG LÄSSIG und GERHARD SCHUDY¹⁾

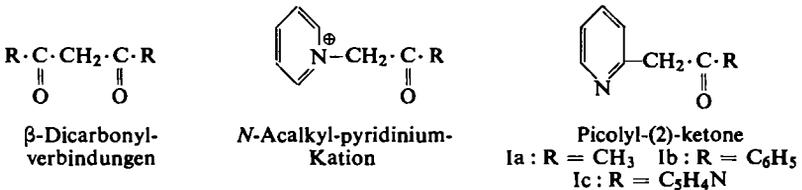
ÜBER DIE MICHAEL-ADDITION VON PICOLYL-(2)-KETONEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 28. Januar 1957)

Es werden die Umsetzungen von Pyridyl-(2)-aceton, 2-Phenacyl-pyridin und Desoxypyridoin mit Acrylnitril, Methylvinylketon bzw. Benzalacetophenon sowie deren Reaktionsprodukte beschrieben. Je nach den Versuchsbedingungen kann einfache oder doppelte Michael-Addition eintreten. In zwei Fällen erfolgt zugleich Ringschluß zu Cyclohexadien-(2.6)-ol-(1)-Derivaten, die sich durch Dehydrierung mit Schwefel oder Selen in die entsprechenden Phenolabkömmlinge überführen lassen.

Wie Vorversuche zeigten, reicht die Beweglichkeit der H-Atome in der Methylgruppe des 2-Picolins nicht aus, um Michael-Additionen an α,β -ungesättigten Verbindungen einzugehen. Anders verhalten sich dagegen die den β -Dicarbonylverbindungen und *N*-Acalkyl-pyridiniumsalzen²⁾ strukturell ähnlichen Picolyl-(2)-ketone, in denen die Reaktionsfähigkeit der CH_2 -Gruppe in alkalischer Lösung erheblich gesteigert ist.



Als Addenden benutzten wir Pyridyl-(2)-aceton (Ia), 2-Phenacyl-pyridin (Ib) und Desoxypyridoin (Ic). Ia wurde von uns nach dem Verfahren von A. BURGER und G. F. ULLYOT³⁾ aus Picolyl-(2)-lithium und Acetonitril und nachfolgender Verseifung erhalten. Ib und Ic stellt man am besten durch Claisen-Kondensation aus 2-Picolin

¹⁾ Vgl. G. SCHUDY, Diplomarb. Greifswald, 1956.

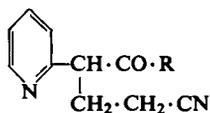
²⁾ Vgl. F. KRÖHNKE, Angew. Chem. **68**, 606 [1953].

³⁾ J. org. Chemistry **12**, 342 [1947]; C. A. **41**, 4489 [1947].

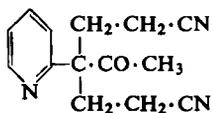
und Benzoesäure- bzw. Picolinsäure-äthylester in Gegenwart von alkoholfreiem Kaliumäthylat nach A. DORNOW und K. BRUNCKEN⁴⁾ dar, zumal diese Methode z. T. bessere Ausbeuten liefert als die, welche von den Picolyl-(2)-lithium-Verbindungen ausgeht⁵⁾.

Zur Umsetzung der Picolyl-(2)-ketone mit den α,β -ungesättigten Verbindungen ließ man die Vinylkomponente stets zu der alkohol. Lösung des Picolyl-(2)-ketons in Gegenwart von festem Kaliumhydroxyd unter Rühren zutropfen.

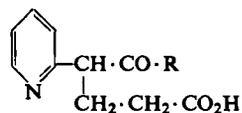
So erhielten wir aus Pyridyl-(2)-aceton (Ia) und Acrylnitril je nach dem angewandten Mol.-Verhältnis (1:1 bis 1:5) und den Reaktionsbedingungen entweder das γ -Pyridyl-(2)- γ -acetyl-buttersäurenitril (IIa) oder bis zu 80% das γ -Pyridyl-(2)- γ -acetyl-pimelinsäuredinitril (III). III konnte auch aus IIa und Acrylnitril erhalten werden. Von den beiden Addukten zeigt entsprechend der Konstitution nur IIa mit Eisen(III)-chlorid eine blaugrüne Farbreaktion auf Enol. Die beiden Ketone IIa und III wurden als Phenylhydrazone charakterisiert. Die saure Verseifung der Nitrilgruppe in IIa führt zur γ -Pyridyl-(2)- γ -acetyl-buttersäure (IVa).



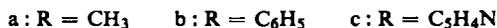
II (a-c)



III



IV (a-c)



Die Additionen von 2-Phenacyl-pyridin (Ib) und Desoxy-pyridoin (Ic) an Acrylnitril wurden unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß vornehmlich die Monoaddukte, das γ -Pyridyl-(2)- γ -benzoyl-buttersäurenitril (IIb) und das γ -Pyridyl-(2)- γ -pyridoyl-(2')-buttersäurenitril (IIc), entstanden. Beide lassen sich durch Erhitzen mit halbkonz. Schwefelsäure zu den entsprechenden Abkömmlingen der Buttersäure (IVb und IVc) verseifen. Auf Grund des β -Diketo-Charakters der Picolyl-(2)-ketone sind die Säuren IVa—c der Säurespaltung mittels starken Alkalis zugänglich, z.B. entsteht aus IVb neben Benzoesäure die bereits bekannte γ -Pyridyl-(2)-buttersäure.

Als weitere Vinylkomponente verwendeten wir das Methylvinylketon, bei dessen Umsetzung mit Ia nicht das als Monoaddukt zu erwartende 3-Pyridyl-(2')-heptandion-(2,6), sondern unter gleichzeitiger Abspaltung von 1 Mol. Wasser das 3-Methyl-6-pyridyl-(2')-cyclohexen-(2)-on-(1) (Va) als gelbes Öl isoliert wurde. Bereits E. KNOEVENAGEL⁶⁾ hat gezeigt, daß 1,5-Diketone, die in α -Stellung zur Carbonylgruppe eine Methylgruppe besitzen, sich leicht unter Wasserabspaltung zum Cyclohexen-(2)-on-(1) cyclisieren (Knoevenagelsche Sechsringsynthese). Die blaugrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion von Va deutet auf das teilweise Vorliegen des tautomeren 3-Methyl-6-pyridyl-(2')-cyclohexadien-(2,6)-ols-(1) hin. Durch Dehydrierung von Va mit

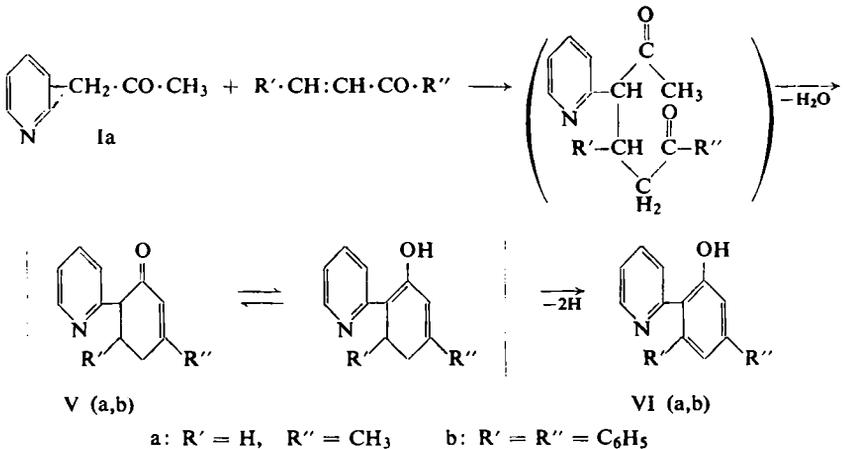
⁴⁾ Chem. Ber. **83**, 189 [1950].

⁵⁾ N. N. GOLDBERG, L. B. BARKLEY und R. LEVINE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4301 [1951]; vgl. E. PROFFT und F. SCHNEIDER, J. prakt. Chem. **2**, 316 [1955].

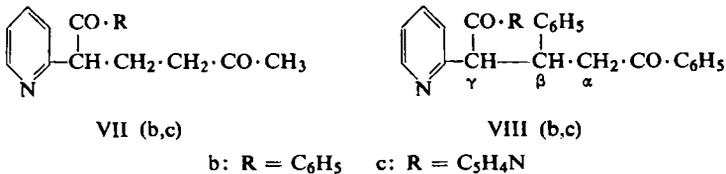
⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **281**, 34 [1894].

Schwefel kommt man zum 3-Methyl-6-pyridyl-(2')-phenol (VIa), das anfangs als Öl anfällt und später in Nadeln kristallisiert. Es gibt ebenfalls eine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid.

Den gleichen Reaktionsverlauf beobachteten wir bei der Michael-Addition von Pyridyl-(2)-aceton (Ia) an Benzalacetophenon. Auch hier spaltet das primär gebildete Monoaddukt sofort Wasser ab unter Bildung des in orangefelben Kristallen anfallenden 3.5-Diphenyl-6-pyridyl-(2')-cyclohexen-(2)-ons-(1) (Vb), das die gleichen chemischen Reaktionen eingeht wie Va und mit seiner Enolform, dem 3.5-Diphenyl-6-pyridyl-(2')-cyclohexadien-(2.6)-ol-(1), im tautomeren Gleichgewicht steht. Die Carbonylgruppe läßt sich in Va bzw. Vb durch Bildung der Phenylhydrazone und die C=C-Doppelbindung durch Bromaddition nachweisen. Beim Erhitzen von Vb mit Schwefel oder Selen erfolgt Dehydrierung zum 3.5-Diphenyl-6-pyridyl-(2')-phenol (VIb).



Bei den Additionen von 2-Phenacyl-pyridin (Ib) und Desoxy-pyridoin (Ic) an Methylvinylketon wurden die ringoffenen Monoaddukte, das 5-Pyridyl-(2')-5-benzoylpentanon-(2) (VIIb) und das 5-Pyridyl-(2')-5-pyridoyl-(2'')-pentanon-(2) (VIIc), gebildet. Hierbei tritt kein Ringschluß ein, obwohl im Methylvinylketon eine zur Carbonylgruppe α -ständige Methylgruppe vorhanden ist. Analog entstehen aus Ib bzw. Ic mit Benzalacetophenon das β -Phenyl- γ -pyridyl-(2)- γ -benzoyl-butyrophenon (VIIIb) bzw. das β -Phenyl- γ -pyridyl-(2)- γ -pyridoyl-(2'')-butyrophenon (VIIIc).



Die Untersuchungen werden unter dem Gesichtspunkt weiterer Ringschlußreaktionen fortgesetzt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Arbeitsvorschrift für nachfolgende Michael-Additionen: In einem Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler versehen ist, wird das betreffende *Picolyl-(2)-keton* (Ia–c) in 10–20 ccm absol. Alkohol gelöst und mit einigen Plätzchen *Kaliumhydroxyd* versetzt. Zu dieser Lösung läßt man unter Rühren die alkohol. Lösung der *Vinylkomponente* so zutropfen, daß die Reaktionstemperatur von 60° nicht überschritten wird. Setzt die Addition nicht freiwillig ein, so wird kurz auf dem Wasserbad erwärmt. Abschließend erhitzt man noch etwa 5 Min. zum Sieden und arbeitet das Reaktionsgemisch nach dem bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Verfahren auf.

γ-Pyridyl-(2)-γ-acetyl-buttersäurenitril (IIa): 58 g *Pyridyl-(2)-aceton* (Ia) (0.43 Mol) werden in obiger Weise mit 24 g *Acrylnitril* (0.45 Mol) umgesetzt und die abgekühlte Reaktionslösung in das 5-fache Volumen Eiswasser gegossen. Hierbei scheidet sich ein braunes Öl (III) ab, das beim Aufbewahren bei 0° fest wird. Ausb. 9 g (siehe unten). Aus dem angesäuerten Filtrat wird das restliche Acrylnitril ausgeäthert. Alsdann macht man mit halbkonz. Kalilauge alkalisch und extrahiert mit Äther oder Chloroform bis zum Verschwinden der Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Die gesammelten ätherischen Auszüge werden über Natriumsulfat getrocknet, der Äther entfernt und das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert. Neben einem geringen Vorlauf von *Pyridyl-(2)-aceton* geht der Hauptanteil bei 185–195°/15 Torr über. Nach erneuter Vakuumdestillation erhält man ein hellgelbes Öl vom Sdp.₁₅ 188–192°, das nach längerem Stehenlassen bei 0° kristallin erstarrt. Schmp. 34°. Ausb. 36 g (44.5% d. Th.). Eisen(III)-chlorid-Reaktion: blaugrün.

$C_{11}H_{12}ON_2$ (188.2) Ber. C 70.20 H 6.42 Gef. C 70.28 H 6.28

Phenylhydrazon: Farblose Nadeln aus Äthanol, Schmp. 180.5–181° (Zers.).

$C_{17}H_{18}N_4$ (278.3) Ber. C 73.35 H 6.52 N 20.13 Gef. C 73.67 H 6.61 N 20.38

Pikrat: Gelbe, glänzende Blättchen aus Äthanol, Schmp. 124–125° (Zers.).

$C_{11}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ (417.3) Ber. C 48.93 H 3.62 N 16.78 Gef. C 48.92 H 3.75 N 16.95

γ-Pyridyl-(2)-γ-acetyl-pimelinsäuredinitril (III): a) Es werden 15 g Ia (0.11 Mol) und 32 g *Acrylnitril* (0.6 Mol) eingesetzt. Die braunrote Reaktionslösung wird in Eiswasser gegossen, wobei sich zunächst ein Öl abscheidet, das bei 0° nach längerer Zeit erstarrt. Rohausb. 22 g (82% d. Th.). Nach dem Umlösen aus Äthanol erhält man farblose Nadeln Schmp. 111.5°.

b) 9.4 g IIa (0.05 Mol) werden mit 5.3 g *Acrylnitril* (0.1 Mol) in gleicher Weise umgesetzt. Ausb. an III: 10.2 g (85% d. Th.). Die Misch-Schmpp. der nach dem Verfahren a) und b) erhaltenen Substanzen sowie des bei der Darstellung von IIa gewonnenen Nebenproduktes III zeigen keine Depression.

$C_{14}H_{15}ON_3$ (241.3) Ber. C 69.68 H 6.26 N 17.41 Gef. C 69.55 H 6.17 N 17.33

Phenylhydrazon: Farblose Stäbchen aus wäbr. Äthanol, Schmp. 161°.

$C_{20}H_{21}N_5$ (331.4) Ber. C 72.48 H 6.38 N 21.13 Gef. C 72.26 H 6.08 N 21.43

Pikrat: Gelbe, derbe Säulen aus Äthanol, Schmp. 134° (Zers.).

$C_{14}H_{15}ON_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$ (470.4) Ber. N 17.87 Gef. N 17.66

γ-Pyridyl-(2)-γ-acetyl-buttersäure (IVa): 1.9 g IIa (0.01 Mol) werden mit 6 ccm konz. *Schwefelsäure* versetzt und 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die erkaltete, dunkelbraune Lösung verdünnt man mit 50 ccm Wasser, neutralisiert genau mit Natriumcarbonat und schüttelt mit Chloroform aus. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird die Chloro-

formlösung verdampft und das zurückbleibende zähe Öl über Nacht i. Vak.-Exsiccator aufbewahrt. Beim Abpressen auf Ton hinterbleibt eine krümelige Masse. Ausb. 1.75 g (83.5% d. Th.). Die Substanz wird nacheinander aus Äther und n-Heptan umkristallisiert und bildet farblose Drusen, Schmp. 121°.

$C_{11}H_{13}O_3N$ (207.2) Ber. C 63.76 H 6.32 N 6.76 Gef. C 63.91 H 6.02 N 6.60

γ -Pyridyl-(2)- γ -benzoyl-buttersäurenitril (IIb): 23.3 g 2-Phenacyl-pyridin-hydrochlorid (entspr. Ib) (0.1 Mol) werden in 30 ccm absol. Äthanol suspendiert und mit 8 g Kaliumhydroxyd versetzt, wobei die freie Base mit tiefroter Farbe in Lösung geht. Dann fügt man 5.3 g Acrylnitril (0.1 Mol) in 10 ccm absol. Äthanol tropfenweise hinzu. Nach beendeter Reaktion wird die erkaltete Lösung mit viel Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Einengen der äther. Lösung fällt ein dicker, krist. Niederschlag aus. Aus Äthanol umkristallisiert, erhält man farblose, rhombische Tafeln, Schmp. 75°. Ausb. 12 g (48% d. Th.).

$C_{16}H_{14}ON_2$ (250.3) Ber. N 11.19 Gef. N 11.05

γ -Pyridyl-(2)- γ -benzoyl-buttersäure (IVb): 2.5 g IIb (0.01 Mol) werden nach der unter IVa angegebenen Vorschrift verseift. Die resultierende Lösung wird mit 50 ccm Wasser versetzt und mit Ammoniak neutralisiert. Das anfangs ausfallende Öl erstarrt bald. Rohausb. 2.4 g (89% d. Th.). Beim Umlösen aus wäbr. Aceton erhält man farblose, rhombische Blättchen, Schmp. 134–135°.

$C_{16}H_{15}O_3N$ (269.3) Ber. N 5.20 Gef. N 5.33

Phenylhydrazon: Aus Aceton farblose Kristalle, Schmp. 161°.

$C_{22}H_{21}O_2N_3$ (359.4) Ber. N 11.69 Gef. N 11.83

γ -Pyridyl-(2)-buttersäure: 1.35 g IVb (0.005 Mol) werden mit 2.8 g Kaliumhydroxyd (0.05 Mol) und 2 ccm Wasser versetzt und bis zur Entfärbung zum Sieden erhitzt. Die Lösung erstarrt zu einem Kristallbrei, der mit 50 ccm 1 n HCl neutralisiert wird. Die ausgefallene Benzoesäure wird abgesaugt, das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Beim Verdunsten des Benzols scheidet sich die γ -Pyridyl-(2)-buttersäure in derben Kristallen ab und wird aus Benzol mit Tierkohle umkristallisiert. Ausb. 0.65 g (79% d. Th.). Schmp. 85° (Lit.: 84–85°⁷⁾).

γ -Pyridyl-(2)- γ -pyridoyl-(2')-buttersäurenitril (IIc): 4 g Ic (0.02 Mol) werden nach obiger Vorschrift mit 2.1 g Acrylnitril (0.04 Mol) umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung in 200 ccm Eiswasser gegossen, wobei zunächst eine milchige Fällung auftritt, aus der sich beim Anreiben ein krist. Niederschlag abscheidet. Aus wäbr. Äthanol umkristallisiert, erhält man derbe Rhomben vom Schmp. 72°. Rohausb. 2.6 g (51% d. Th.).

$C_{15}H_{13}ON_3$ (251.3) Ber. N 16.72 Gef. N 16.87

γ -Pyridyl-(2)- γ -pyridoyl-(2')-buttersäure (IVc): 1.3 g IIc (0.005 Mol) werden nach der unter IVa angegebenen Vorschrift verseift. Die Lösung wird mit Natriumcarbonat neutralisiert, das ausfallende Harz abgetrennt und über Nacht i. Vak.-Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt. Rohausb. 1.25 g (90% d. Th.). Die trockene Substanz wird in heißem Äthanol gelöst, filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Das hinterbleibende Öl kristallisiert beim Anreiben. Nach dem Umlösen aus n-Heptan und Äther erhält man farblose Nadeln oder Blättchen, Schmp. 108°.

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270.3) Ber. C 66.65 H 5.22 N 10.36 Gef. C 66.62 H 5.31 N 10.27

3-Methyl-6-pyridyl-(2')-cyclohexen-(2)-on-(1) (Va): 27 g Ia (0.2 Mol) werden mit 18 ccm Methylvinylketon (15.4 g = 0.22 Mol) umgesetzt. Man gießt die Reaktionslösung in Eis-

⁷⁾ W. E. DOERING und R. A. N. WEIL, J. Amer. chem. Soc. 69, 2461 [1947].

wasser, säuert mit Salzsäure an und äthert das nichtumgesetzte Methylvinylketon aus. Anschließend wird mit halbkonz. Kalilauge alkalisch gemacht und mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden über Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform abdestilliert und das zurückbleibende Öl i. Vak. fraktioniert. Nach zweimaliger Destillation erhält man ein gelbes Öl vom Sdp.₁₂ 154°. Ausb. 11 g. Eisen(III)-chlorid-Reaktion: blaugrün.

$C_{12}H_{13}ON$ (187.2) Ber. C 76.97 H 7.00 N 7.48 Gef. C 76.54 H 7.19 N 7.53

Phenylhydrazon: Farblose Nadeln aus wäbr. Äthanol, Schmp. 151–152° (Zers.).

$C_{18}H_{19}N_3$ (277.4) Ber. N 15.15 Gef. N 15.33

Pikrat: Gelbe, rhombische Blättchen, Schmp. 111–112° (Zers.).

$C_{12}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ (416.3) Ber. N 13.46 Gef. N 13.69

3-Methyl-6-pyridyl-(2')-phenol (VIa): 7.5 g *Va* (0.04 Mol) werden mit 2 g Schwefel innig vermischt und auf 180° erhitzt, wobei H_2S entweicht. Nach 45 Min. läßt man erkalten, nimmt das braune Öl in Äther auf und filtriert ab. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein zähes Öl, das i. Vak. destilliert wird; Sdp.₂ 155–160°. Ausb. 2.5 g (34% d. Th.). Nach mehrtägigem Aufbewahren bei 0° erstarrt das Öl zu einem Kristallbrei, der nach dem Umlösen aus wäbr. Äthanol farblose Nadeln bildet, Schmp. 50°. Eisen(III)-chlorid-Reaktion: blauviolett.

$C_{12}H_{11}ON$ (185.2) Ber. C 77.82 H 5.99 N 7.56 Gef. C 77.77 H 5.89 N 7.56

Pikrat: Derbe, gelbbraune Rhomben aus Äthanol, Schmp. 197° (Zers.).

$C_{12}H_{11}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ (414.3) Ber. N 13.52 Gef. N 13.46

3,5-Diphenyl-6-pyridyl-(2')-cyclohexen-(2)-on-(1) (Vb): 9.5 g *Ia* (0.07 Mol) werden mit 14.5 g Benzalacetophenon (0.07 Mol) versetzt. Beim Aufbewahren der Reaktionslösung bei 0° scheidet sich ein krist. Niederschlag ab, der mit Äthanol gewaschen wird. Rohausb. 17.5 g (77% d. Th.). Beim Umlösen aus Äthanol erhält man glänzende, orangefarbene Blättchen, Schmp. 152°. Mit Eisen(III)-chlorid tritt Grünfärbung auf.

$C_{23}H_{19}ON$ (325.4) Ber. C 84.89 H 5.89 N 4.30 Gef. C 85.00 H 5.62 N 4.36

Pikrat: Lange, gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 185° (Zers.).

$C_{23}H_{19}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ (554.5) Ber. N 10.10 Gef. N 9.87

Dibromadditionsprodukt von Vb: 1 g *Vb* wird in 15 ccm Eisessig in der Wärme gelöst und solange tropfenweise eine Brom-Eisessiglösung zugefügt, bis die Bromfarbe schwach bestehen bleibt. Die abgekühlte Lösung erstarrt auf Zusatz von Wasser zu einem Gel, welches abgesaugt und über Nacht i. Vak.-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet wird. Aus Äthanol umkristallisiert, erhält man farblose Nadeln, Schmp. 206–207°. Ausb. 0.6 g (40% d. Th.).

$C_{23}H_{19}ONBr_2$ (485.2) Ber. Br 32.94 Gef. Br 32.73

3,5-Diphenyl-6-pyridyl-(2')-phenol (VIb): 1.6 g *Vb* (0.005 Mol) werden mit 1 g Selen fein verrieben und 2–3 Stdn. auf 200–250° erhitzt. Die erkaltete, glasige Schmelze wird gepulvert, mit Äthanol in Gegenwart von Tierkohle extrahiert und die Lösung filtriert. Beim Einengen fallen schwach gelbliche Nadeln aus, die nach nochmaligem Umlösen aus Äthanol bei 157.5° schmelzen. Ausb. 0.7 g (44% d. Th.). Mit Eisen(III)-chlorid tritt eine violette Farbreaktion auf. Die Dehydrierung mit Schwefel liefert das gleiche Produkt.

$C_{23}H_{17}ON$ (323.4) Ber. C 85.41 H 5.30 Gef. C 85.46 H 5.28

5-Pyridyl-(2')-5-benzoyl-pentanon-(2) (VIIb): 4.6 g 2-Phenacyl-pyridin-hydrochlorid (entspr. *Ib*) (0.02 Mol) werden mit 1.5 g Kaliumhydroxyd (0.03 Mol) und 1.5 g Methylvinyl-

keton (0.021 Mol) versetzt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung eingedampft. Der ausgefallene Niederschlag wird aus wäbr. Äthanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 166°.

$C_{17}H_{17}O_2N$ (267.3) Ber. N 5.24 Gef. N 5.30

5-Pyridyl-(2')-5-pyridoyl-(2'')-pentanon-(2) (VIIc): 4 g Ic (0.02 Mol) werden mit 3.5 g Methylvinylketon (0.05 Mol) umgesetzt. Beim Eingießen der Reaktionslösung in Eiswasser scheidet sich ein braunrotes Öl ab, das nach einigen Stdn. fest wird. Rohausb. 3.5 g (65% d. Th.). Man digeriert mit eiskaltem Äthanol, saugt ab und extrahiert den Rückstand im Soxhlet mit Äther. Bereits in der Wärme fallen farblose Rhomben aus, Schmp. 151°.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268.3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44 Gef. C 71.40 H 5.88 N 10.60

β -Phenyl- γ -pyridyl-(2)- γ -benzoyl-butyrophenon (VIIIb): 11.7 g Hydrochlorid von Ib (0.05 Mol) werden in 50 ccm Äthanol suspendiert, 5 g Kaliumhydroxyd (0.1 Mol) zugesetzt und 10.4 g Benzalacetophenon (0.05 Mol) in 50 ccm Äthanol tropfenweise zugefügt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, Ausb. 14 g (69% d. Th.). Beim Umkristallisieren aus Pyridin erhält man farblose Nadeln, Schmp. 188°.

$C_{28}H_{23}O_2N$ (405.5) Ber. C 82.94 H 5.72 N 3.46 Gef. C 83.06 H 5.61 N 3.32

β -Phenyl- γ -pyridyl-(2)- γ -pyridoyl-(2')-butyrophenon (VIIIc): 3.2 g Ic (0.016 Mol) werden mit 3.35 g Benzalacetophenon (0.016 Mol) umgesetzt. Beim Abkühlen der Lösung auf 0° scheidet sich ein krist. Niederschlag ab, der nach dem Umlösen aus Äthanol farblose Nadeln ergibt, Schmp. 196–197°. Ausb. 4.6 g (71% d. Th.).

$C_{27}H_{22}O_2N_2$ (406.5) Ber. C 79.77 H 5.46 N 6.89 Gef. C 79.71 H 5.34 N 7.01

FRIEDRICH NERDEL und JOACHIM KLEINWÄCHTER

ÜBER GEMISCHTE ANHYDRIDE VON CARBONSÄUREN UND SAUERSTOFFSÄUREN DER 5. GRUPPE DES PERIODISCHEN SYSTEMS

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 25. Januar 1957)

Es wird über Darstellung und Eigenschaften von Arsen(III)- und Antimon(III)-acetat und -benzoat berichtet.

Eine Arbeit von H. GUTBIER und H.-G. PLUST¹⁾ „Über die Reaktion des Acetylchlorids mit Arsen(III)-oxyd und die Bildung des Methylen-bis-dichlorarsins“ veranlaßt uns, einige Ergebnisse auf diesem Gebiet zu veröffentlichen. Wir beschäftigen uns mit der Darstellung und den Reaktionen der gemischten Anhydride von Carbonsäuren und Sauerstoffsäuren der 5. Gruppe des periodischen Systems. Wie schon an anderer Stelle berichtet²⁾, haben wir die Untersuchungen auch auf die Selenige Säure ausgedehnt.

¹⁾ Chem. Ber. **88**, 1777 [1955].

²⁾ F. NERDEL und J. KLEINWÄCHTER, Naturwissenschaften **42**, 577 [1955].