

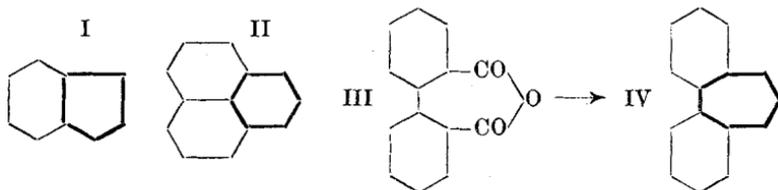
Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der
Universität Lettlands in Riga

Die Kondensation von Diphensäure-anhydrid mit Methyl-pyridinen und Methyl-chinolinen

Von Alfred Taurinš

(Eingegangen am 25. April 1939)

Sowohl bei der Kondensation von Phthalsäure- als auch Naphthalsäure - anhydrid mit Methyl-pyridinen und Methyl-chinolinen¹⁾ wird das Lactonsauerstoffatom des Anhydrids gegen ein Kohlenstoffatom ausgetauscht, wobei ein neuer Kohlenstoffring entsteht. Phthalsäure-anhydrid liefert einen 5-gliedrigen Kohlenstoff-atomring unter Bildung einer Indangruppierung (I). Naphthalsäure - anhydrid erzeugt dagegen einen 6-gliedrigen Kohlenstoffring, wobei die Gruppierung von Peri-naphthindan (II) auftritt.



Es schien interessant, diese Bildung von 5- und 6-gliedrigen Ringen mit der eines 7-gliedrigen Ringes in einer ähnlichen Reaktion zu vergleichen. Dazu ist Diphensäure-anhydrid (III) geeignet. Dabei muß man Verbindungen, die Phthalonen und Naphthalonen ähnlich sind, und die sich von einem unbekanntem hypothetischen Kohlenwasserstoff 3, 4, 5, 6-Dibenzo-cycloheptan (IV) ableiten lassen, erhalten.

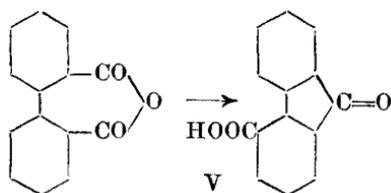
¹⁾ Vgl. die voranstehende Abhandlung.

Diphensäure-anhydrid wurde mit folgenden Basen kondensiert: 2-Methylchinolin, 2,6-Dimethyl-chinolin, 2-Methyl-pyridin, 2,4-Dimethyl-pyridin, 2,6-Dimethyl-pyridin und 2,4,6-Trimethyl-pyridin.

Die ersten zwei Basen (Chinaldin und Toluchinaldin) kondensieren sich leicht mit Diphensäure-anhydrid. Die Reaktion vollzieht sich bei 160—175° sogar ohne Zugabe von Zinkchlorid. Die Reaktionsprodukte sind hellgelbe, krystallinische Substanzen. Die optimale Ausbeute kann man mit einem kleinen Zusatz von Zinkchlorid erhalten (0,02 Mol Zinkchlorid auf 1 Mol Diphensäure-anhydrid). Wird dagegen der Zusatz von Zinkchlorid auf 0,075 Mol Diphensäure-anhydrid vergrößert, so vermindert sich die Ausbeute.

Die vier Methyl-pyridine reagieren mit Diphensäure-anhydrid viel schwerer als die Methylchinoline. Es ist immer ein Zusatz von wasserfreiem Zinkchlorid, höhere Temperatur und längeres Erhitzen erforderlich. Die Reaktionsprodukte sind blaßgelbe, krystallinische Substanzen.

Es ist aber bekannt, daß sich Diphensäure-anhydrid unter gewissen Umständen, z. B. beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und wasserfreiem Zinkchlorid (oberhalb 300°) in Fluorenon-carbonsäure-(4) verwandelt (V)¹⁾.



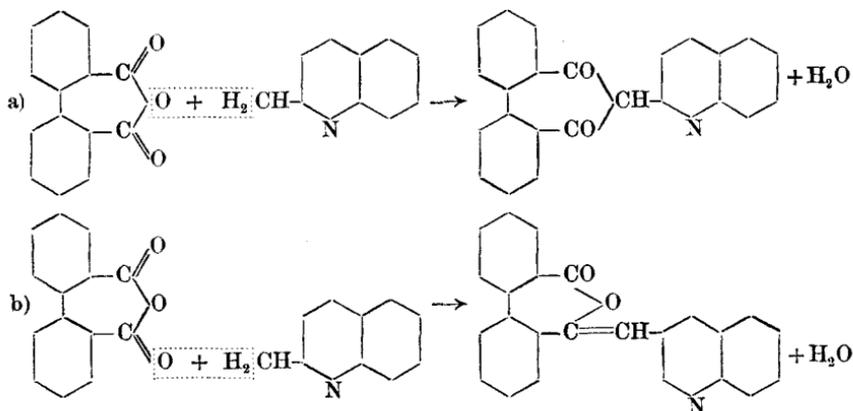
Es tauchte die Frage auf, ob eine solche Umgruppierung auch bei der Kondensation der obengenannten Basen mit Diphensäure-anhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid, bei Temperaturen bis 230°, stattfände. Um dieses aufzuklären wurden Chinaldin und Diphensäure-anhydrid mit und ohne Zinkchlorid kondensiert. Es erwies sich, daß die Anwesenheit von Zinkchlorid nicht unentbehrlich für das Eintreten der Kondensation ist, und daß in beiden Fällen ein und dasselbe Produkt ent-

¹⁾ Graebe u. Aubin, Liebigs Ann. Chem. 247, 261 (1888); Götz, Mh. Chem. 23, 29.

steht. Die Ausbeute ohne Zinkchlorid ist jedoch geringer. Hiermit ist gezeigt, daß Diphensäure-anhydrid unter diesen Reaktionsverhältnissen sich nicht in Fluorenon-carbonsäure-(4) umgruppiert, sondern daß sich Chinaldin mit Diphensäure-anhydrid kondensiert. Dasselbe wurde durch Abbau des Reaktionsproduktes bestätigt (vgl. unten).

Die Elementaranalyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes der Reaktionsprodukte zeigten, daß bei dieser Kondensation immer ein Molekül Diphensäure-anhydrid mit einem Molekül Chinaldin reagiert unter Abspaltung von einem Molekül Wasser.

Theoretisch sind zwei Kondensationsmöglichkeiten vorauszusehen:

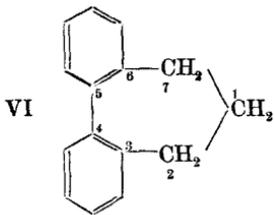


Es erwies sich von diesen zwei Möglichkeiten die erste als richtig, in welcher das Lactonsauerstoffatom des Diphensäure-anhydrids mit der Methylgruppe des Chinaldins reagiert. Diese Verbindungsklasse entspricht der Struktur der von Phthalonen und Naphthalonen, und es wird in Analogie zu jenen Substanzen als Trivialname zur Benennung dieser Verbindungen „Diphenone“ vorgeschlagen. Die Wurzel „Diphen-“ dient zur Bezeichnung des 2,2'-Diphenylen-radikals.

Diphenone enthalten ein neues, bisher unbekanntes¹⁾ dreigliedriges kondensiertes isocyclisches Ringsystem, welches aus zwei 6-gliedrigen und einem 7-gliedrigen Ring besteht. Als

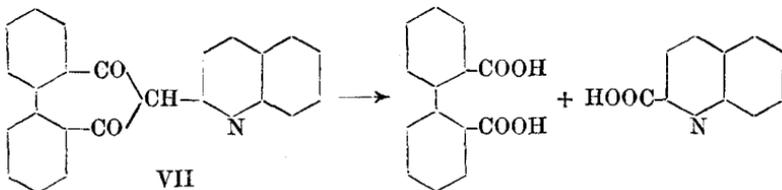
¹⁾ Ring Index, Chemical Abstracts 31, 9489—9495 (1937).

Grundkörper des neuen Ringsystems sei Cycloheptan angenommen, woraus sich für den neuen hypothetischen Kohlenwasserstoff die Bezeichnung 3,4,5,6-Dibenzo-cycloheptan ergibt.



Im Gegensatz zu den Phthalonen und Naphthalonen zeigen die Diphenone besondere chemische Eigentümlichkeiten, was durch den 7-gliedrigen Kohlenstoffatomring erklärt werden kann.

Als erste Reaktion zur Aufklärung der Konstitution der Diphenone sei der oxydative Abbau erwähnt. Dabei entstehen, z. B. aus Chinodiphenon (VII) Diphensäure und Chinolin-carbonsäure-(2).



Die Tatsache, daß bei der Oxydation von Diphenonen Diphensäure entsteht, spricht dafür, daß bei der Kondensation keine Umgruppierung von Diphensäure zur Fluoren-carbonsäure-(4) stattgefunden hat.

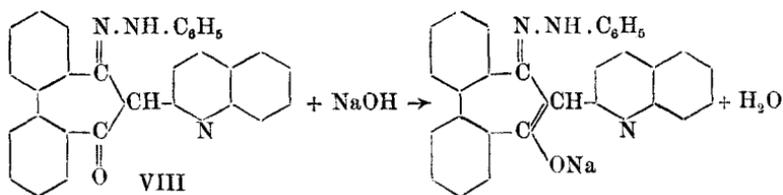
Eine charakteristische Reaktion von Diphenonen ist die Umsetzung mit Natriumalkoholat. Diphenone sind sehr wenig löslich in wäßrigem Natriumhydroxyd, dagegen lösen sie sich sehr leicht in Natrium- oder Kaliumalkoholat. Beim Auflösen ist keine Farbvertiefung zu beobachten und die Lösungen bleiben hellgelb. In diesem Verhalten unterscheiden sich Diphenone von Phthalonen und Naphthalonen, welche starke Farbvertiefung beim Auflösen in Natrium- oder Kaliumalkoholat zeigen. Dabei findet auch keine Umgruppierung von Diphenonen statt, was zu erwarten gewesen wäre, wenn das Reaktionsprodukt die unsymmetrische Formel b) hätte. Aus den Lösungen von Diphenonen in Alkoholaten kann man unveränderte Diphenone zurückerhalten. Die Lösung von Chinodiphenon in Natriumalkoholat hydrolysiert beim stärkeren Verdünnen mit Wasser leicht, während die Pyrido-diphenone nicht so leicht hydrolysieren, sondern nur durch Zugabe von verdünnten Säuren ausfallen.

Die Natrium- und Kaliumsalze der Diphenone sind sehr leicht löslich in Alkohol und nicht in krystallinischer Form erhältlich. Wenn man eine Lösung von Diphenonen in Alkoholat zur Trockne verdampft, bildet sich eine gelbe, nichtkrystallinische Masse, die einen Überschuß von Natriumalkoholat enthält.

Als dritte wichtige Reaktion der Diphenone sei die Umsetzung mit Phenylhydrazinen genannt. Die Carbonylgruppen der Pyrido-naphthalonen kann man nicht mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und anderen Carbonylgruppe-reagenzien in Reaktion bringen. Bei Diphenonen reagiert dagegen eine Carbonylgruppe mit Phenylhydrazin und 2,4-Dinitro-phenylhydrazin. Die Phenylhydrazone der Diphenone zeigen eigentümliche Reaktion: sie lösen sich leicht in Natronlauge mit Farbvertiefung.

Das Phenylhydrazon des Chinodiphenons löst sich in Natronlauge mit goldgelber Farbe, das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon dagegen mit violetter Farbe. Aus diesen Lösungen sind die Phenylhydrazone mit verdünnten Säuren fällbar, und man kann feststellen, daß beim Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Säuren keine chemische Umwandlung stattgefunden hat.

Die goldgelbe Farbe der Lösung von Chinodiphenon-phenylhydrazon (VIII) in Natronlauge ist dadurch zu erklären, daß die eine freie Carbonylgruppe von Diphenon sich enolisiert und unter Salzbildung in Natronlauge auflöst.



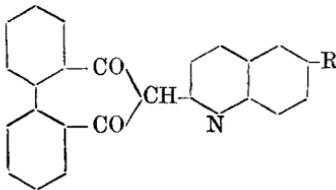
Die violette Farbe der Lösungen von 2,4-Dinitrophenylhydrazon in Natronlauge ist mit der Bildung der aci-Form der Nitro-Verbindung zu erklären. Die gleiche Erscheinung — das Auflösen von manchen p-Nitrophenylhydrazonen in Laugen mit intensiver tiefroter oder tiefblauer Farbe ist auch schon von anderen Forschern beobachtet worden ¹⁾.

¹⁾ Zusammenstellung der Literatur: H. Meyer, Analyse und Konstitutionsaufklärung der organischen Verbindungen. S. 792. (5. Aufl.).

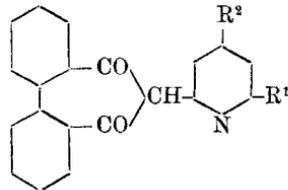
Die Tatsache, daß die Phenylhydrazone von Diphenonen sich in Natriumhydroxyd lösen, spricht für die symmetrische Formel a) von Diphenonen.

Auf Grund der beschriebenen Versuche wird für die neue Gruppe dieser Verbindungen der Diphenonen die symmetrische Formel vorgeschlagen (IX und X), die den Formeln von Phthalonen im Sinne von A. Eibner entsprechen¹⁾.

Doch ist es möglich, daß die Eigenschaften von Diphenonen am besten durch die von R. Kuhn und F. Bär²⁾ für Chinophthalon und Pyrophthalon bewiesene Iminformeln erklärt werden können.



IX Chinodiphenone



X Pyrido-diphenone

Beschreibung der Versuche

1. Chinodiphenon;

1-[Chinoly1-(2)]-3,4,5,6-dibenzo-cycloheptan-dion-(2,7)
(Formel IX: R = H)

a) Die Kondensation von Diphensäure-anhydrid und Chinaldin
ohne Zugabe von Zinkchlorid

Eine Mischung von 11,2 g Diphensäure-anhydrid (0,05 Mol) und 7,2 g Chinaldin (0,05 Mol) wird in einem Kölbchen in einem Metallbad erhitzt. Die Reaktion beginnt schon nach 5 Minuten langem Erwärmen auf 160°: es kommt eine goldgelbe Färbung zum Vorschein, die immer tiefer wird. Nach 3-stündigem Erhitzen auf 160—175° wird die dickflüssige, rotbraune Masse in eine Reibschale gegossen, worin sie zu einer braunen glasartigen Substanz erstarrt. Diese ist spröde und leicht zu einem braunen Pulver zerreibbar, das in 200 ccm Alkohol eingetragen weich wird und sich bald mit gelbbrauner Farbe auflöst. Aus der Lösung krystallisiert rasch eine gelbe Substanz, die abgesaugt und getrocknet wird. Ausbeute 5,7 g (32,6% d. Th.). Sie wird aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 231°.

¹⁾ Vgl. die voranstehende Abhandlung.

²⁾ R. Kuhn und F. Bär, Liebigs Ann. Chem. 516, 155 (1935).

b) *Die Kondensation von Diphensäure-anhydrid und Chinaldin
mit kleiner Zugabe von Zinkchlorid*

11,2 g Diphensäure-anhydrid (0,05 Mol), 7,2 g Chinaldin (0,05 Mol) und 3 g frisch geschmolzenes wasserfreies Zinkchlorid werden 2 $\frac{1}{2}$ Stunden lang bei 170—180° erhitzt. Die Reaktion beginnt schon bei 160° leicht. Nach dem Erhitzen wird das Reaktionsprodukt sofort aus dem Kölbchen gegossen. Nach dem Erkalten wird die Masse zerrieben, mit Wasser und verd. Salzsäure übergossen (um das Zinkchlorid und Überschuß von Chinaldin zu entfernen) und erwärmt. Die Substanz sintert zu einer weichen Masse, die beim Erkalten wieder hart wird. Dann wird die Substanz zerrieben, mit Wasser angewaschen und abgesaugt. Das Rohprodukt wird in 150 ccm heißem Eisessig gelöst, vom ungelösten Teil abfiltriert. Es krystallisiert beim Erkalten des Filtrates ein voluminöser Niederschlag aus. Er wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 8,5 g (48,6% d. Th.).

c) *Die Kondensation von Diphensäure-anhydrid und Chinaldin
mit großer Zugabe von Zinkchlorid*

11,2 g Diphensäure-anhydrid, 7,2 g Chinaldin und 10,3 g (0,075 Mol) Zinkchlorid werden 3 Stunden lang bei 190—200° erhitzt. Das Rohprodukt wird in unter b) beschriebener Weise gewonnen und in 50 ccm warmem Eisessig gelöst. Es krystallisiert beim Erkalten aus dem Filtrat ein gelber Niederschlag aus. Ausbeute 2,0 g (11,4% d. Th.).

Die Reinigung von Chinodiphenon. Chinodiphenon wird in einer Lösung von Natriumäthylat gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird mit der 10-fachen Menge Wasser verd., wobei durch Hydrolyse freies Chinodiphenon wieder ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus einer Mischung von Eisessig und Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 231°.

Chinodiphenon ist sehr schwer löslich in Äther, Benzin und Alkohol, gut löslich in heißem Eisessig, Chloroform und Benzol.

5,760 mg Subst.: 0,194 ccm N₂ (22°, 756 mm).

C₂₄H₁₅O₂N (349,36) Ber. N 4,01 Gef. N 3,88

0,0124 g Subst. + 0,2440 g Campher: $\Delta = 6^\circ$.

C₂₄H₁₅O₂N Ber. Mol.-Gew. 349,36 Gef. Mol.-Gew. 339

Phenylhydrazon des Chinodiphenons. 0,5 g Chinodiphenon, 1 g Phenylhydrazin und 50 ccm Eisessig werden 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Es erfolgt beim Abkühlen keine Krystallisation, auch bei Zugabe von Alkohol, Äther oder Benzol. Nur bei Zugabe von Wasser fällt ein gelber Niederschlag. Dieser wird in wäßriger Natronlauge gelöst, von ungelösten Anteilen abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Der ausgeschiedene Niederschlag wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Substanz. Schmp. 184°. Löst sich in Alkalien mit goldgelber Farbe.

4,740 mg Subst.: 0,370 ccm N₂ (22°, 762 mm).

C₃₀H₂₃O₂N₃ (457,51) Ber. N 9,18 Gef. N 9,04

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von Chinodiphenon. 0,5 g Chinodiphenon, 0,7 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 60 ccm Eisessig werden 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei zuerst Lösung eintritt. Allmählich aber fällt das 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus, das beim Erkalten an Menge zunimmt. Gelbbraune Krystalle. Schmp. ~ 300°.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon löst sich in Natronlauge mit violetter Farbe. Beim Ansäuern dieser Lösung verschwindet die Farbe, und es fällt wieder Phenylhydrazon aus.

5,900 mg Subst.: 0,662 ccm N₂ (22°, 762 mm).

C₃₀H₁₉O₅N₅ (529,48) Ber. N 13,22 Gef. N 13,03

Der Abbau von Chinodiphenon durch Oxydation. 1,0 g Chinodiphenon wird mit 10 ccm Eisessig und 5 ccm 30%-igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und zu gelindem Sieden erhitzt. Die gelbe Substanz löst sich allmählich auf, und die Lösung wird blaßgelb; nach dem Erkalten wird mit 30 ccm Wasser versetzt, wobei sich eine weiße Trübung bildet. Diese wird mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und Äther abdestilliert. Es bleibt eine weiße, feste Substanz, die als Diphensäure charakterisiert wurde, zurück. Sie löst sich nicht in Wasser, sondern in Natronlauge, woraus sie beim Ansäuern wieder ausfällt. Die Mischprobe mit reiner Diphensäure zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

Die wäßrige Lösung, aus welcher die Diphensäure mit Äther ausgeschüttelt wurde, wird auf dem Wasserbade zur

Trockne eingedampft. Es bleibt eine weiße, krystallinische Substanz zurück, die als Chinaldinsäure charakterisiert wurde. Sie löst sich leicht in Natronlauge, fällt beim Neutralisieren mit verd. Salzsäure aus, geht aber bei geringem Überschuß von Säure wieder in Lösung. Mit Eisen-II-sulfat entsteht eine rotgelbe Farbe, mit Silbernitrat ein weißer, amorpher Niederschlag. Schmp. 156—157°, unter CO₂-Abspaltung.

2. Toluchinodiphenon; 1-[6-Methyl-chinoly(2)]-3,4,5,6-dibenzo-cycloheptan-dion-(2,7)
(Formel IX: R = CH₃)

11,2 g Diphensäure-anhydrid, 8,8 g Toluchinaldin (von jeder Substanz je 0,05 Mol) und 5 g Zinkchlorid (0,04 Mol) werden 1½ Stunden im Metallbad bei 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das feste Produkt zerrieben und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen werden die harzigen Produkte durch Kochen mit Eisessig abgetrennt und heiß filtriert. Auf dem Filter bleibt eine gelbe Substanz, die aus Eisessig umkrystallisiert wird (auf 1 g Toluchinodiphenon werden 100 ccm Eisessig genommen). Ausbeute 4 g (11% d. Th.).

Um das Toluchinodiphenon zu reinigen, wird es mit einer Lösung von Natrium-äthylat (aus 1 g Na und 50 ccm abs. Äthanol hergestellt) versetzt und geschüttelt. Es löst sich fast alles auf. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat mit der 10-fachen Wassermenge versetzt, das ausgeschiedene Toluchinodiphenon abgesaugt, getrocknet und nochmals aus Eisessig umkrystallisiert.

Toluchinodiphenon ist eine gelbe Substanz, die sich schwer in Alkohol, Benzol und kaltem Eisessig, leicht aber in Chloroform löst. Schmp. 262°.

5,160 mg Subst.: 15,660 mg CO₂, 2,140 mg H₂O. — 6,200 mg Subst.: 0,210 ccm N₂ (21°, 750 mm).

C ₂₆ H ₁₇ O ₂ N (363,38)	Ber. C 82,62	H 4,72	N 3,85
	Gef. „ 82,77	„ 4,64	„ 3,97

0,0100 g Subst. + 0,2470 g Campher: $\Delta = 4,5^\circ$.

C ₂₅ H ₁₇ O ₂ N	Ber. Mol.-Gew. 363,38	Gef. Mol.-Gew. 360
--	-----------------------	--------------------

3. α -Pyrido-diphenon; 1-[Pyridyl(2)]-3,4,5,6-dibenzo-cycloheptan-dion-(2,7) (Formel X: R¹ = R² = H)

22,4 g Diphensäure-anhydrid (0,1 Mol), 12 g α -Picolin und 6,8 g Zinkchlorid (0,05 Mol) werden in einem Kölbchen unter

Rückfluß erhitzt, wobei die Temperatur sehr langsam und gleichmäßig gesteigert wird. Man erhitzt 4 Stunden bei 170 bis 180°, 2 Stunden bei 180—200°, 2 Stunden bei 200—220° und 2 Stunden bei 220—240°.

Die Reaktion tritt ganz langsam ein und verläuft träge. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Auswaschen mit verd. Salzsäure und Wasser in 50 ccm heißem Eisessig gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird mit 100 ccm Methanol versetzt. Es scheidet sich sofort eine dunkelbraune krystallinische Substanz aus. Ausbeute 7,5 g (25% d. Th.). Sie wird nochmals umkrystallisiert durch Auflösen in 20 ccm kochendem Eisessig und Hinzufügen von 40 ccm Methanol. α -Pyridodiphenon ist eine blaßgelbe krystallinische Substanz. Schmp. 200°. Sie löst sich sehr schwer in Äther und Benzin, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol, und sehr leicht in Chloroform auf.

4,950 g Subst.: 0,205 ccm N₂ (21°, 762 mm).

C₂₀H₁₈O₂N (299,11) Ber. N 4,68 Gef. N 4,80

4. α' -Methyl- α -pyrido-diphenon; 1-[6-Methylpyridyl-(2)]-3,4,5,6-dibenzo-cycloheptan-dion-(2,7)

(Formel X: R¹ = CH₃, R² = H)

11,2 g Diphensäure-anhydrid (0,05 Mol), 6 g 2,6-Dimethylpyridin und 4 g Zinkchlorid (0,03 Mol) werden 3 Stunden bei 200—230° erhitzt. Die Reaktion beginnt schneller als beim 2-Methylpyridin, und verläuft im allgemeinen leichter. Das Reaktionsprodukt nach dem Auskochen mit verd. Salzsäure und Waschen mit Wasser wird aus einer Mischung von 100 ccm Äthanol und 15 ccm Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g (16% d. Th.). Die Substanz wird nochmals umkrystallisiert. Blaßgelbe, krystallinische Substanz. Schmp. 195°.

5,268 mg Subst.: 0,216 ccm N₂ (21°, 762 mm).

C₂₁H₁₈O₂N (313,34) Ber. N 4,47 Gef. N 4,76

5. γ -Methyl- α -pyrido-diphenon; 1-[4-Methylpyridyl-(2)]-3,4,5,6-dibenzo-cycloheptan-dion-(2,7)

(Formel X: R¹ = H, R² = CH₃)

22,4 g Diphensäure-anhydrid, 10,7 g 2,4-Dimethylpyridin (von jeder Substanz 0,1 Mol) und 6,8 g Zinkchlorid (0,05 Mol)

werden 6 Stunden bei 210—220° erhitzt. Das Rohprodukt wird nach dem Auskochen mit verd. Salzsäure und Waschen mit Wasser in 100 ccm kochendem Eisessig gelöst, filtriert, abgekühlt und mit 100 ccm Methanol versetzt. Es scheiden sich 5 g (16% d. Th.) eines gelben krystallinischen Niederschlages aus. Die Substanz wird nochmals aus einer kleineren Menge von Eisessig und Methanol umkrystallisiert.

γ -Methyl- α -pyrido-diphenon bildet blaßgelbe Nadelchen. Schmp. 243—244°. Die Löslichkeit ist annähernd gleich der des α' -Methyl- α -pyrido-diphenons.

5,400 mg Subst.: 0,204 ccm N₂ (20°, 769 mm).

C₂₁H₁₅O₂N (313,34) Ber. N 4,47 Gef. N 4,45

0,0120 g Subst. + 0,2134 g Campher: $\Delta = 7,3^\circ$.

C₂₁H₁₅O₂N Ber. Mol.-Gew. 313,34 Gef. Mol.-Gew. 308

6. α' - γ -Dimethyl- α -pyrido-diphenon; 1-[4,6-Dimethyl-pyridyl-(2)]-3,4,5,6-dibenzo-cycloheptan-dion-(2,7)
(Formel X: R¹ = R² = CH₃)

22,4 g Diphensäure-anhydrid, 12,1 g 2,4,6-Trimethyl-pyridin (von jeder Substanz 0,1 Mol) und 6,8 g Zinkchlorid (0,05 Mol) werden 6 Stunden bei 210—215° erhitzt. Die Reaktion verläuft ziemlich leicht. Das Rohprodukt wird in üblicher Weise behandelt, in 50 ccm heißem Eisessig gelöst, filtriert, mit 50 ccm Äthanol versetzt und 5 Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich eine krystallinische Fällung aus. Ausbeute 3 g (11% d. Th.). Der Niederschlag wird nochmals aus einer Mischung von 20 ccm Eisessig und 20 ccm Äthylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 220°. Die Löslichkeit gleicht der der anderen α -Pyrido-diphenonen.

4,820 mg Subst.: 14,300 mg CO₂, 2,340 mg H₂O. — 5,460 mg Subst.: 0,223 ccm N₂ (21°, 756 mm).

C₂₂H₁₇O₂N (328,36) Ber. C 80,44 H 5,22 N 4,26
Gef. „ 80,91 „ 5,43 „ 4,62

0,0148 g Subst. + 0,2414 Campher: $\Delta = 8,0^\circ$.

C₂₂H₁₇O₂N Ber. Mol.-Gew. 328,36 Gef. Mol.-Gew. 307

Dem Latvijas Kulturas Fonds bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Überlassung von Geldmitteln.