

Bei 125° entwässertes Salz: 0.3782 g Subst.: 0.1193 g BaSO<sub>4</sub>.

Ba(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Sb)<sub>2</sub>. Ber. Ba 18.62. Gef. Ba 18.57.

Aus der oben mitgetheilten Analyse des Natriumsalzes geht hervor, dass die Fällung des Antimons durch Schwefelwasserstoff eine praktisch genommen vollständige ist.

Die von Rosenheim und Davidsohn<sup>1)</sup> beschriebene Verbindung Sb(S.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H)<sub>3</sub> + 12H<sub>2</sub>O habe ich nicht erhalten.

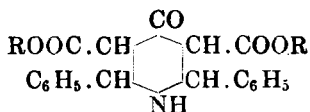
Lund, Universitätslaboratorium, März 1906.

**201. P. Petrenko-Kritschenko und N. Zoneff:**  
**Ueber die Condensation von Aceton-dicarbonssäureestern mit**  
**Benzaldehyd unter Anwendung von Ammoniak.**

(Eingegangen am 22. März 1906.)

Vor einigen Jahren erhielt der Eine von uns, in Gemeinschaft mit E. Eltschaninoff, unter Anwendung von Ammoniak Condensationsproducte von Acetondicarbonssäureestern mit Benzaldehyd. Da die procentualen Werthe der erhaltenen Verbindungen an Kohlenstoff und Wasserstoff sich denen der Hydropyronverbindungen näherten, haben wir diese Körper als substituirte Tetrahydropyrone beschrieben<sup>2)</sup>.

Der Zweck der vorliegenden Mittheilung ist, den früheren Fehler zu corrigiren und festzustellen, dass bei der obigen Condensation  $\gamma$ -Piperidonderivate von der allgemeinen Formel:



erhalten werden.

Wir beeilen uns mit der vorläufigen Mittheilung, da die von uns in Untersuchung genommene Reaction auch andere Forscher anzulocken beginnt<sup>3)</sup>.

**Diphenyl-piperidon-dicarbonssäuredimethylester.**

Eine Mischung von 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Acetondicarbonssäuredimethylester wurde unter Eiskühlung mit trockenem Ammoniak gesättigt. Die nach einem Tage auskrystallisirte Verbindung wurde

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 41, 246 [1904].

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 1899, 906.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 33, 498.

aus Alkohol resp. aus einer Chloroform-Alkohol-Mischung umkrystallisiert. Die Schmelzpunktbestimmung ergab 144—148°; Eisenchlorid ruft eine intensive Rothfärbung hervor. Das erhaltene Product verhält sich zu den Lösungsmitteln wie folgt: leicht löslich in Chloroform und Benzol, besonders im Ersteren; leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem; unlöslich in Wasser und ziemlich leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure. Die Ausbeute ist gut.

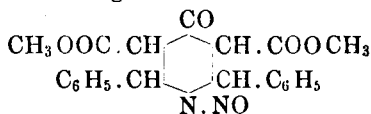
0.2120 g Sbst.: 0.5330 g CO<sub>2</sub>, 0.1170 g H<sub>2</sub>O. — 0.1788 g Sbst.: 6.20 ccm N (16.3°, 769 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 68.66, H 5.72, N 3.81.

Gef. » 68.57, » 6.10, » 4.10.

Nitroso-Diphenyl-piperidon-dicarbonssäuredimethylester.

Das Diphenylpiperidondicarbonssäureester muss als Piperidonderivat einen Nitrosoabkömmling



geben, den wir auch in der That erhielten. Er bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure resp. von Stickoxyd auf die alkoholische Lösung des Esters; die Krystallbildung beginnt sofort, und nach dem Umkrystallisiren hat die Verbindung den Schmp. 148—149°. Das Product ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem; Eisenchlorid liefert eine Rothfärbung.

0.1152 g Sbst.: 7.3 ccm N (22°, 766 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 7.10. Gef. N 7.20.

Zum Nachweis der Nitrosogruppe bedienen wir uns der Liebermann'schen Reaction, bei welcher eine intensive Blaufärbung eintrat.

Diphenyl-piperidon-dicarbonssäuredimethylesterhydrochlorid.

Die Fällung des Salzes tritt sofort beim Sättigen einer Benzollösung des Esters mit Chlorwasserstoff ein. Die Reaction wird in der Kälte ausgeführt. Die Ausbeute betrug 80 pCt. Das Salz wurde abfiltrirt und auf einem Thonplättchen abgedrückt.

Die Titration mit Alkali ergab Folgendes:

Angewandt 0.1030 g Sbst., verbraucht 2.7 ccm 0.099-n. Ba(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>NCl. Ber. HCl 9.06. Gef. HCl 9.30.

Diphenyl-piperidon-dicarbonssäurediäthylester.

Die Condensationsbedingungen beim Acetondicarbonssäurediäthylester sind die gleichen wie beim Dimethylester. Schmelzpunkt des Con-

densationsproductes 116—119°. Das Product ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Im allgemeinen ist die Löslichkeit des Diäthylesters grösser als die des Dimethylesters. Eisenchlorid giebt eine Rothfärbung.

0.2100 g Sbst.: 0.5350 g CO<sub>2</sub>, 0.1160 g H<sub>2</sub>O. — 0.2000 g Sbst.: 6.60 ccm N (15.3°, 760 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 69.70, H 6.00, N 3.53.

Gef. » 69.50, » 6.10, » 3.70.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Diäthylesters durch Gefrierpunkts-erniedrigung in Benzollösung ergab folgendes Resultat:

0.3200 g Sbst. in 22.0 g Benzol. Gefrierpunktserniedrigung 0.2°.

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. M 395. Gef. M 385.

### Nitroso-Diphenyl-piperidon-dicarbonsäurediäthylester.

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf eine alkoholische Lösung des Esters erhält man die Krystalle der Nitrosoverbindung; sie sind in Alkohol ziemlich schwer löslich; Schmp. 147—150°; Eisenchlorid giebt eine Rothfärbung. Die Liebermann'sche Reaction giebt positive Resultate.

0.1766 g Sbst.: 10.4 ccm N (15°, 766 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 6.60. Gef. N 6.95.

### Diphenyl-piperidon-dicarbonsäurediäthylester-hydrochlorid.

Ein Niederschlag dieses Salzes bildet sich beim Sättigen einer Benzollösung des Esters mit Chlorwasserstoff.

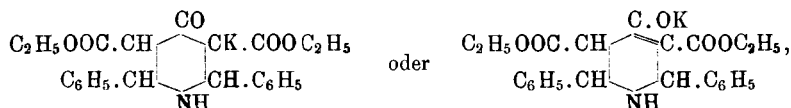
Die Titration des auf einem Thonplättchen abgedruckten Productes ergab Folgendes:

0.1980 g Sbst. verbrauchten 4.6 ccm 0.099-n. Ba(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>NCl. Ber. HCl 8.35. Gef. HCl 8.08.

Kaliumsalz des Diphenyl-piperidon-dicarbonsäurediäthylesters.

Das Kaliumsalz des Diäthylesters, sowie das des Dimethylesters wird erhalten bei der Einwirkung von wässriger resp. alkoholischer Kalilauge. Am bequemsten gelingt die Darstellung des Salzes:



wenn man zu einer kalten, alkoholischen Lösung des Esters alkoholische Kalilauge hinzufügt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag des Salzes aus. Das Product wird mit einer kleinen Menge Alkohol gewaschen, auf einem Thonplättchen abgedrückt und bis zur Constanz bei 100° getrocknet.

0.2116 g Sbst.: 0.0433 g  $K_2SO_4$ .

$C_{23}H_{24}O_5NK$ . Ber. K 9.01. Gef. K 9.18.

Das Kaliumsalz regeneriert, mit Wasser gekocht, den unveränderten Ester mit dem Schmp. 116—119°. Man darf daraus wohl folgern, dass das erhaltene Salz ein Estersalz ist und kein Verseifungsproduct.

Odessa, Universität.

## 202. C. Paal und Franz Hörnstein: Synthetische Versuche mit *d*-Glykonsäure.

[Mittheilung aus dem pharm.-chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. März 1906.)

Die Verlängerung des Kohlenstoffskeletts in den Molekülen der einfachen Zuckerarten durch Anlagerung eines oder mehrerer Kohlenstoffatome ist bekanntlich bisher nur auf dem Wege der Blausäureaddition gelungen, welche E. Fischer zu seinen klassischen Synthesen der Aldo-Heptosen, -Octosen und -Nonosen geführt hat. Eine Anlagerung von Kohlenwasserstoffresten an die Kohlenstoffkette in den Molekülen der Pentosen und Hexosen oder ihrer Derivate ist unseres Wissens bisher nicht ausgeführt worden. Von der Ueberlegung ausgehend, dass sich vielleicht mit Hülfe der so ungemein fruchtbaren Grignard'schen Reaction dieses Ziel würde erreichen lassen, haben wir uns schon seit einiger Zeit mit Versuchen über das Verhalten des Grignard'schen Reagens gegen Derivate des Traubenzuckers beschäftigt, von denen natürlich nur solche anwendbar erschienen, die sich in Aether oder sonstigen gegen das Grignard'sche Reagens indifferenten Medien lösten. Wir haben u. a. die Pentaacetylglykose und die Acetobromglykose in den Kreis der Untersuchung gezogen, sind aber bei unseren Versuchen, die fortgesetzt werden, noch nicht zu sicheren positiven Resultaten gelangt. Die geringe Reactionsfähigkeit der genannten Verbindungen hängt wohl mit der ihnen zugeschriebenen eigenartigen Constitution zusammen, nach welcher das Aldehyd-Sauerstoffatom des Traubenzuckers in seinen vorerwähnten Derivaten nicht als solches, sondern in ätherartiger Bindung enthalten ist.

J. Houben<sup>1)</sup> hat vor einiger Zeit gezeigt, dass das Grignard'sche Reagens auch auf Lactone unter Bildung tertiärer Alkohole einwirkt. Da nun die durch Oxydation der Aldohexosen entstehenden Pentaoxycarbonsäuren ungemein leicht in Lactone übergehen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 489 [1904].