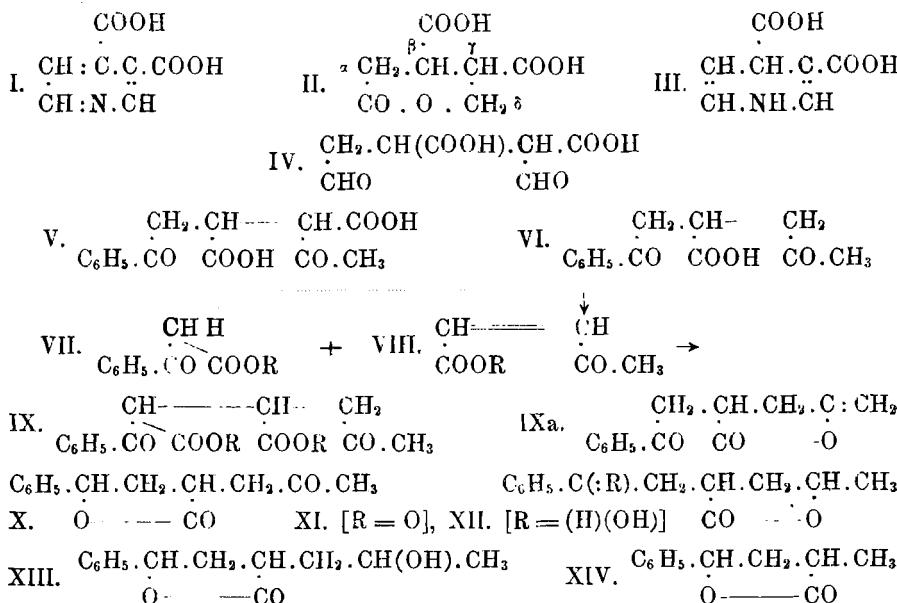


**393. Otto Mumm und Karl Brodersen:**  
**Über den Verlauf der Reduktion von Pyridin-carbonsäuren**  
**zu stickstoff-freien Produkten.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. September 1923.)

Zu den merkwürdigsten Erscheinungen in der Pyridin-Chemie gehört die große Leichtigkeit, mit der Pyridin-carbonsäuren durch Natrium-amalgam in stickstoff-freie Stoffe umgewandelt werden. Nach Weidel<sup>1)</sup>, der diese Reaktion zuerst an der Cinchomeronsäure beobachtet und dann auch an anderen Säuren eingehend studiert hat, verläuft die Umsetzung allgemein so, daß die Gruppe  $\cdot\text{CH}:\text{N}(\text{H})\text{CH}_2$  in den Komplex  $\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$  übergeht. Aus Cinchomeronsäure (I) entsteht z. B. ein Stoff von der Formel  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ , der den Namen Cinchonsäure (II) erhalten hat, und der durch genauere Untersuchung seiner chemischen Eigenschaften als [ $\delta$ -Oxy-n-butan- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -tricarbonsäure]- $\delta$ -lacton erkannt worden ist.



Wenn es auch naheliegt, als primäres Produkt der Einwirkung von Natrium-amalgam die zugehörige Dihydroverbindung (III) und als weiteres Zwischenprodukt einen daraus durch Natronlauge entstehenden Di-aldehyd mit offener Kette (IV) anzunehmen, so war doch diese Reaktionsfolge durch nichts gestützt. Es erschien deshalb erwünscht, um Klarheit in den Verlauf dieser eigenartlichen Reaktion zu bringen, Zwischenprodukte zu isolieren. Daß dies bisher nicht gelungen war, wird verständlich, wenn man die große Reaktionsfähigkeit der Aldehyde berücksichtigt.

<sup>1)</sup> Weidel, A. 173, 103 [1874]; Weidel und v. Schmidt, B. 12, 2001 [1879]; Weidel und Brix, M. 3, 603 [1882]; Bischoff und Rach, A. 234, 85 [1886]; Weidel, M. 11, 501 [1890], 13, 578 [1892]; Perlmutter, M. 13, 840 [1892].

die in allen früher untersuchten Fällen als wahrscheinliche Zwischenprodukte angenommen werden mußten. Das Studium der Umsetzung von solchen Pyridin-carbonsäuren, in welchen die beiden  $\alpha$ -H-Atome durch Kohlenwasserstoff-Reste ersetzt sind, konnte viel eher Aufschluß geben, weil als Zwischenprodukte an Stelle von Aldehyden hier viel weniger reaktionsfähige Diketone zu erwarten waren.

Diese Überlegungen gaben den Anlaß, die Einwirkung von Na-Amalgam auf 2-Methyl-6-phenyl-cinchomeron-säure, für die kürzlich Mumm und Böhme<sup>2)</sup> eine bequeme Darstellungsmethode beschrieben haben, zu untersuchen. Wenn die oben über den Verlauf der Reduktion geäußerte Vermutung richtig war, mußte in diesem Falle als wichtiges Zwischenprodukt der Reaktion die  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -benzoylmethyl-bernsteinsäure (V) und daraus infolge von durch Natronlauge bewirkter Keton-Spaltung  $\alpha$ -Acetonyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure (VI) erwartet werden.

Letztere Verbindung entstand in der Tat, wenn unter geeigneten Bedingungen mit der für 2 g-At. Na berechneten Menge Amalgam reduziert wurde. Unsere Vermutung hat sich also als zutreffend erwiesen. Als Beweis für die Richtigkeit der dieser Säure beigelegten Formel mag angeführt werden, daß dieselbe gleichzeitig von Hrn. Miethke<sup>3)</sup> aus  $\beta$ -Acetacrylsäure-ester (VIII) und Benzoyl-essigester (VII) über den zugehörigen Dicarbonsäure-ester IX hinweg synthetisiert worden ist. Die Säure VI geht außerordentlich leicht unter Abspaltung von  $1\text{H}_2\text{O}$  in ein ungesättigtes Lacton IXa über, das seinerseits unter Aufnahme von Wasser die Säure leicht wieder zurückbildet. In dieser leichten wechselseitigen Umwandlung der beiden Stoffe ineinander liegt zugleich auch der Beweis dafür, daß in dem wasser-ärmeren Produkt statt eines Lactons nicht etwa eine Cyclohexenon-carbonsäure vorliegt, was wegen der großen Neigung der 1,5-Diketone in Glieder dieser Körperklasse überzugehen, von vornherein nicht unwahrscheinlich war.

Wenn die Reduktion mit doppelt soviel Na-Amalgam wie bei dem eben beschriebenen Versuch durchgeführt wird, so wird gleichzeitig eine der beiden Ketongruppen zur sekundären Alkoholgruppe reduziert, und als Reaktionsprodukt das zugehörige gesättigte Lacton isoliert, bei dem es dahingestellt bleiben mag, ob es als  $\alpha$ -Acetonyl- $\gamma$ -phenyl- $\gamma$ -butyrolacton (X) oder als  $\alpha$ -Benzoylmethyl- $\gamma$ -valerolacton (XI) anzusprechen ist.

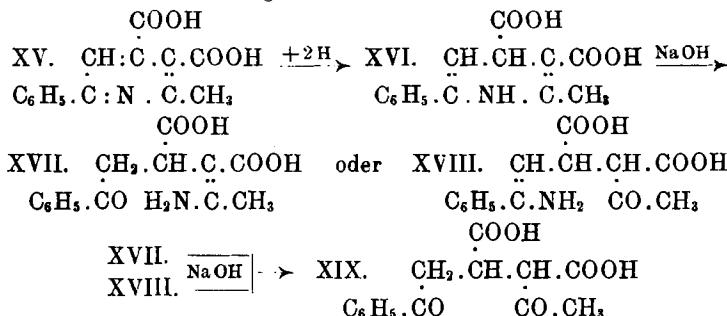
Gelangt die 3-fache Menge Amalgam zur Einwirkung, so wird auch die zweite Keton- zur Alkoholgruppe reduziert unter Bildung von  $\alpha$ -[ $\beta'$ -Oxypropyl] $\gamma$ -phenyl- $\gamma$ -butyrolacton (XIII), das durch alkohol. HCl leicht in das isomere  $\alpha$ -[ $\beta'$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]- $\gamma$ -valerolacton (XII) umgelagert wird. Die Isomerie verschwindet mit der Salzbildung, ein Zeichen, daß sie, wie in den Formeln angenommen wird, lediglich darauf beruht, daß an der Lacton-Bildung mit der Carboxylgruppe einmal die dem Phenylrest, das andere Mal die der Methylgruppe benachbarte Alkoholgruppe beteiligt ist. Das primäre Produkt erleidet im Gegensatz zu dem durch Umlagerung daraus entstehenden Isomeren, das im Vakuum unzersetzt siedet,

<sup>2)</sup> B. 54, 726 [1921]. <sup>3)</sup> Inaug.-Dissertat., Kiel 1922.

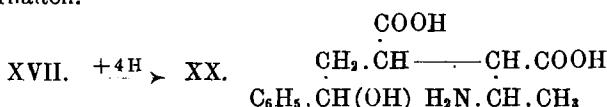
<sup>1)</sup> In geringem Umfange tritt auch noch ein Zerfall in anderer Richtung ein, der für die Frage nach der Konstitution des Lactones weniger Bedeutung hat.

bei der Destillation unter stark verminderter Druck einen eigentümlichen Abbau der Seitenkette zu  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ :phenyl-butyrat (XIV)<sup>4</sup>), woraus sich seine und damit zugleich auch seines Isomeren Strukturformel deutlich erkennen läßt.

Die Umwandlung unserer Pyridin-carbonsäure in eine aliphatische 1,5-Diketo-säure und die zugehörigen Oxy-säuren bzw. Lactone ließ sich kaum anders deuten als durch folgende Formelreihe:



Dennoch mußte es, um sie weiter zu stützen, von besonderem Interesse erscheinen, solche Zwischenprodukte zu isolieren, welche den Stickstoff noch enthielten. Dies gelang, wenn mit einem großen Überschuß von Na-Amalgam unter Eiskühlung gearbeitet wurde. Unter diesen Bedingungen wird das an sich sehr unbeständige ungesättigte N-haltige Zwischenprodukt mit offener Kette, bevor es Ammoniak abspaltet, vollkommen hydriert und bleibt so erhalten.



Von dem Reaktionsprodukt konnten (allerdings nur in schlechter Ausbeute) 2 Isomere isoliert werden, was darauf hindeutet, daß die Aufspaltung des Pyridin-Ringes nach beiden oben formulierten Richtungen erfolgt. Die Isomeren unterscheiden sich dadurch, daß das eine leicht  $1\text{H}_2\text{O}$  abspaltet, wahrscheinlich unter Rückbildung des Ringes, und dann ein gut krystallisierendes Hydrochlorid liefert, welche Eigenschaften dem anderen fehlen, das seinerseits wiederum viel stärker sauer ist als jenes.

Nach diesen Erfahrungen mit der Methyl-phenyl-cinchomeronsäure muß angenommen werden, daß der Verlauf der Reduktion bei denjenigen Pyridin-carbonsäuren, deren  $\alpha$ -H-Atome nicht substituiert sind, dem eben geschilderten durchaus entspricht. Es besteht nur der eine Unterschied, daß bei den dort als Zwischenprodukte zu erwartenden 1,5-Dialdehyden die eine Aldehydgruppe auf Kosten der anderen nach Art der Cannizzaroschen Reaktion zur primären Alkoholgruppe reduziert wird, während die andere in die Carboxylgruppe übergeht. Die Alkoholgruppe bildet dann weiter mit einer der vorhandenen Carboxylgruppen ein Lacton.

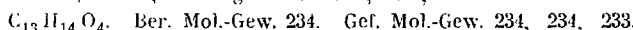
#### Beschreibung der Versuche.

##### 1. $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure ( $\beta$ -Acetyl- $\beta$ '-benzoyl- $\alpha$ -buttersäure) (VI).

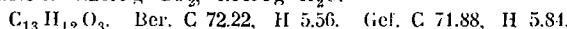
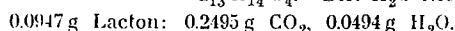
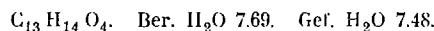
10 g Methyl-phenyl-cinchomeronsäure wurden in Natronlauge gelöst und bei Siedehitze unter Einleiten von Kohlendioxyd 75 g 2,5-proz.

Na-Amalgam (2 Mol.) allmählich eingetragen. Nach beendetem Eintragen und Erkalten wurde mit Salzsäure im Überschusse versetzt, um unverändertes Ausgangsmaterial als Chlorhydrat in Lösung zu halten (es wurden 2.5 g zurückgewonnen), und das ausgefallene Öl mit Äther mehrfach extrahiert. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine goldgelbe, halbfeste Masse. Aus ihrer Lösung in heißem Wasser schied sie sich beim Erkalten als weiße Emulsion, die allmählich krystallinisch wurde, wieder ab. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 25-proz. Alkohol wurde der Körper in schön ausgebildeten, zum Teil sehr langen flachen Rhomboedern erhalten. Er erwies sich als leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform und Eisessig, als mittelschwer löslich in Wasser und Benzol und als schwer löslich in Petroläther. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 2.5 g. Beim Erhitzen in der Capillare schmolz die Substanz bei 83°, wurde aber bei weiterem Erwärmen wieder fest und schmolz dann zum zweiten Male bei 135°.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurde die lufttrockne Substanz in der Hitze mit 0.1-n. Natronlauge und Phenol-phthalein als Indicator titriert. Es verbrauchten 0.0927, 0.1604, 0.2742 g Sbst.: 3.96, 6.86, 11.79 ccm.



Die Umwandlung in das Lacton beginnt bereits beim Stehen an der Luft. Zur vollständigen Überführung in dasselbe wurde bis zur Konstanz im Vakuum auf 60° erhitzt. Dabei gaben 0.3782 g Sbst. 0.0283 g Wasser ab. Schmelzpunkt des Lactons 135°.



**Phenyl-hydrazone:** Gleiche Teile frisch destillierten Phenyl-hydrazins und 50-proz. Essigsäure werden gemischt, mit der 3-fachen Menge Wasser verdünnt und heiß im Überschuß zu einer siedenden Lösung der Diketo-säure in 50-proz. Essigsäure hinzugegeben. Es wurde noch kurze Zeit im Sieden erhalten. Besonders beim Erkalten schied sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag des Phenyl-hydrazons ab, der abgesaugt, mit Essigsäure und Wasser gewaschen und dann aus 70-proz. Essigsäure umkrystallisiert wurde. Das Phenyl-hydrazone ist leicht löslich in Aceton und Essigester, mittelschwer in Alkohol, Eisessig und Chloroform und schwer in Äther, Benzol, Petroläther und Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 204°.

Die Identität der  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure mit dem von Miethke<sup>5)</sup> durch Verseifen von  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -benzoyl-bernsteinsäure-ester (IX) erhaltenen Körper wurde durch Schmelzpunkte und Misch-Schmelzpunkte erwiesen.

	Miethke	Misch-Schmelzpunkt
Schmelzpunkt der freien Säure . . .	83°	83°
des Lactons . . . . 135°	135°	135°
>     > Phenyl-hydrazons 204°	204°	204°

## 2. $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ -phenyl-butyrolacton (X) [ $\alpha$ -Benzoylmethyl- $\gamma$ -valerolacton (XI)].

5 g Methyl-phenyl-cinchomeronsäure wurden in Natronlauge gelöst und mit 75 g 2.5 proz. Na-Amalgam (4 Mol.) in der Siedehitze allmählich versetzt. Nach beendetem Reaktion und Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde im Hoch-

<sup>5)</sup> Inaug.-Dissertat., Kiel 1922. Dasselbst finden sich auch die Analysenwerte für das Phenyl-hydrazone.

vakuum fraktioniert. Bei 0.5—0.6 mm Druck ging das Reaktionsprodukt zwischen 198 und 220° als ein äußerst zähes, nahezu farbloses Öl über, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich war, bis auf Wasser und Petroläther, die es nur in der Hitze lösten. Die Ausbeute betrug 3.2 g.

0.1293 g Sbst.: 0.3405 g CO<sub>2</sub>, 0.0767 g H<sub>2</sub>O. — 0.1219 g Sbst. verbr. 5.61 ccm 0.1 n-Na OH (Phenol-phthalein).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.56, H 6.42, Mol.-Gew. 218. Gef. C 71.84, H 6.64, Mol.-Gew. 217.

### 3. α-[β'-Oxy-propyl]-γ-phenyl-γ-butyrolacton (XIII).

In eine Lösung von 10 g Methyl-phenyl-cinchomeronsäure in Natronlauge wurden bei Siedehitze und unter Einleiten von Kohlendioxyd 300 g 2.5-proz. Na-Amalgam allmählich eingetragen. Nach etwa 2 Stdn. war die Umsetzung beendet. Die abgekühlte Lösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert und das ausgefallene ölige Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb das Reaktionsprodukt als gelbliche, halbfeste, glasige Masse zurück, die in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Wasser und Petroläther mittelschwer löslich war. Da der Stoff nicht krystallisierte und durch Destillation im Hochvakuum auch nicht zu reinigen war, wurde er als Rohprodukt analysiert; und zwar wurden 1. zwei getrennt hergestellte Portionen (1. und 2. Analyse) und 2. ein über das Bariumsalz der Oxy-säure gereinigtes, völlig farbloses Präparat (3. Analyse) verbrannt.

0.1546 g Sbst.: 0.3977 g CO<sub>2</sub>, 0.1031 g H<sub>2</sub>O. — 0.1470 g Sbst.: 0.3842 g CO<sub>2</sub>, 0.0924 g H<sub>2</sub>O. — 0.1987 g Sbst.: 0.5128 g CO<sub>2</sub>, 0.1276 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.91, H 7.27. Gef. C 70.18, 71.30, 70.41, H 7.46, 7.03, 7.19.

**Bariumsalz:** Das Lacton wurde mit Barytwasser anhaltend gekocht, der Überschuß mit Kohlendioxyd als Bariumcarbonat gefällt, filtriert und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Dann wurde nochmals mit Wasser aufgenommen, wieder mit Kohlendioxyd behandelt und nach abermaligem Filtrieren völlig eingedunstet. Das Bariumsalz bildete eine glasige, spröde Masse und konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

0.1610, 0.8599 g Sbst.: 0.0622, 0.3331 g Ba SO<sub>4</sub>.

(C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 22.73, 22.80.

**Silbersalz:** Die wäßrige Lösung des Ba-Salzes wurde mit Ag-Nitrat versetzt. Es fiel ein weißer, flockiger Niederschlag des Silbersalzes, der sich am Licht bräunte. Er wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Das Salz schmolz bei 185° (unt. Zers.).

0.2104 g Sbst.: 0.0666 g Ag.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Ag. Ber. Ag 31.28. Gef. Ag 31.65.

### 4. α-[β'-Oxy-β'-phenyl-äthyl]-γ-valerolacton (XII).

3 g α-[β'-Oxy-propyl]-γ-phenyl-butyrolacton wurden in absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung 2 Stdn. auf dem Wasserbade trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 36-stdg. Stehen wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther gelöst, mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende noch schwach halogen-haltige Öl wurde im Vakuum destilliert und siedete unter 13 mm Druck bei 180—183°. Das so erhaltene schwach gelbliche Öl erwies sich als leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln bis auf Wasser und Petroläther, die es nur in der Hitze lösten.

0.3339, 0.2432 g Sbst.: 0.8673, 0.6314 g CO<sub>2</sub>, 0.2270, 0.1676 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.91, H 7.27. Gef. C 70.86, 70.83, H 7.61, 7.71.

**Silbersalz:** Das Silbersalz wurde auf dieselbe Art erhalten, wie das aus dem isomeren Lacton. Es schmolz wie dieses bei 185°, wo auch der Misch-Schmelzpunkt beider Substanzen lag.

### 5. $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl-butyrolacton (XIV).

5 g  $\alpha$ -[ $\beta'$ -Oxy-propyl]- $\gamma$ -phenyl-butyrolacton wurden im Hochvakuum bei 0.6 mm Druck 2-mal fraktioniert. Das von 180—210° übergehende, nahezu farblose, nach dem Erkalten fast feste Destillat, von dem 2.8 g erhalten wurden, zeigte nach mehrmonatigem Stehen Ansatz zur Kry stallisation. Es gelang jedoch nicht, die Krystalle, die bei ungefähr 60° schmolzen, ganz rein zu erhalten. Die Substanz wurde unmittelbar nach der Destillation analysiert.

0.1222, 0.2088 g Sbst.: 0.5833, 0.5743 g CO<sub>2</sub>, 0.1305, 0.1315 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 6.82. Gef. C 74.99, 75.04, H 6.88, 7.04.

Das Bariumsalz wurde in derselben Weise erhalten, wie dasjenige des  $\alpha$ -[ $\beta'$ -Oxy-propyl]- $\gamma$ -phenyl-butyrolactons. Beim Stehen der stark eingegangenen Lösung in Eis schieden sich kurze, derbe Krystalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser unscharf zwischen 236 und 250° (unt. Zers.) schmolzen.

0.1080 g Sbst.: 0.0484 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ba. Ber. Ba 26.25. Gef. Ba 26.37.

Das Silbersalz fiel aus der wäßrigen Lösung des Ba-Salzes mit Ag-Nitrat als weißer, lichtempfindlicher Niederschlag. Nach dem Absaugen wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

0.1496 g Sbst.: 0.0539 g Ag.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> Ag. Ber. Ag 35.86. Gef. Ag 36.03.

### 6. 1-Phenyl-1-oxy-5-amino-hexan-3,4-dicarbonsäure und ihr Isomeres (XX).

10 g Methyl-phenyl-cinchomeronsäure wurden in Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung und Einleiten von Kohlendioxyd mit 600 g 2.5-proz. Na-Amalgam versetzt. Die anfangs lebhafte Reaktion wurde alsbald träge. Daher wurde noch 24 Stdn. unter den gleichen Bedingungen geschüttelt. Die Lösung wurde vom Quecksilber und vom abgeschiedenen Natriumbicarbonat getrennt und mit Salzsäure angesäuert, wobei keine Fällung auftrat. Alsdann wurde im Extraktionsapparat 6 Stdn. ausgeäthert, aber hierdurch der Lösung nur 0.5 g eines stickstoff-freien Körpers entzogen. Die salzaure Lösung wurde daher im Vakuum zur Trockne gedampft und der Rückstand durch Aufnehmen in absol. Alkohol vom Kochsalz getrennt. Der beim Abdunsten des Alkohols verbleibende Rückstand wurde, um ihn zu entchloren, nochmals in Wasser gelöst und mit Silberoxyd geschüttelt. Die nunmehr halogen- und silber-freie Lösung wurde abermals im Vakuum völlig eingedampft, wobei eine hellgelbe, spröde, glasige Masse zurückblieb. Dieselbe ging beim Behandeln mit absol. Alkohol nur zum Teil in Lösung, während in geringer Menge eine weiße, krystallinische Substanz zurückblieb. Es wurde abgesaugt und mit absol. Alkohol gewaschen. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig und in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Aus Methylalkohol scheidet er sich beim Eindunsten in Krusten weißer Nadeln wieder ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 260°. Das Ausbleiben der Reaktion mit Neßlers Reagens zeigt, daß kein Ammoniumsalz vorliegt, der Stickstoff vielmehr organisch gebunden ist.

0.1461 g Sbst.: 0.3226 g CO<sub>2</sub>, 0.0919 g H<sub>2</sub>O. — 0.0912 g Sbst.: 4.08 ccm N (18°, 755.5 mm, 33-proz. KOH). — 0.1258 g Sbst.: 0.0080 g H<sub>2</sub>O (im Vakuum bei 100°).

$C_{14}H_{19}O_5N$ . Ber. C 59.79, H 6.76, N 4.98,  $H_2O$  (1 Mol.) 6.41.  
Gef. » 60.21, » 7.04, » 5.14, » 6.36.

0.0948 g des wasser-ärmeren Stoffes: 0.02220 g  $CO_2$ , 0.0552 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{17}O_4N$ . Ber. C 63.88, H 6.46. Gef. C 63.89, H 6.52.

Das Chlorhydrat des wasser-ärmeren Stoffes scheidet sich in guter Ausbeute und in Form langer, prächtig ausgebildeter, weißer Nadeln vom Schmp.  $220^\circ$  aus einer konz. salzauren Lösung des im Vakuum bei  $100^\circ$  entwässerten Produktes ab.

0.0950 g Sbst.: 0.0452 g Ag Cl.

$C_{14}H_{18}O_4NCl$ . Ber. Cl 11.85. Gef. Cl 11.77.

**Isomere Dicarbonsäure.** Das absolut-alkohol. Filtrat des bei  $260^\circ$  schmelzenden Körpers wurde im Vakuum eingedunstet und hinterließ ein gelbes Harz, das in Alkohol und Wasser leicht, in Eisessig mittelschwer und in den anderen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich war. Zur Reinigung wurde es aus einer Lösung in Eisessig durch viel absol. Äther als weißes, äußerst hygrokopisches Pulver gefällt. Der Körper wurde zur Analyse bei  $100^\circ$  im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet.

0.2153 g Sbst.: 0.4737 g  $CO_2$ , 0.1279 g  $H_2O$ . — 0.1013 g Sbst.: 4.28 ccm N (20°, 762.3 mm, 33-proz. KOH).

$C_{14}H_{19}O_5N$ . Ber. C 59.79, H 6.76, N 4.98. Gef. C 60.02, H 6.65, N 4.82.

#### 394. Otto Mumm und Georg Hingst: Über Pyridon-methide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. September 1923.)

Stoffe, die sich vom Chinon durch Ersatz beider O-Atome durch 2-wertige Kohlenwasserstoff-Reste ableiten, sind wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Der einfachste Vertreter dieser Körperklasse (I), den man als Chino-methan, oder auch, um die Beziehungen zu den Chinon-imiden besser zum Ausdruck zu bringen, als Chinon-methid bezeichnet hat, ist noch unbekannt. Hauptsächlich untersucht worden sind solche Abkömmlinge dieses Grundkörpers, bei denen die H-Atome einer oder beider Methylengruppen durch aromatische Reste ersetzt sind. Nach der neuerdings bevorzugten zweiten Benennungsweise hat man sie als Di- und Tetraaryl-chinon-methide anzusprechen. Sie sind von besonderem Interesse wegen der Valenzprobleme, die sich hier bieten. Während nämlich die Tetraaryl-Verbindungen ganz den Charakter richtiger Chinon-methide zeigen, erinnern die Diaryl-Verbindungen<sup>1)</sup> mehr an die Triaryl-methyle, verhalten sich also so, als ob ihnen Formel II mit zwei 3-wertigen C-Atomen zukäme. Sie sind nicht nur im Gegensatz zu der sonst allgemein gültigen Regel, daß Einführung von aromatischen Resten in farbige Verbindungen die Farbe vertieft, erheblich tiefer gefärbt als die Tetraaryl-Verbindungen, sondern liefern auch, wie die Triaryl-methyle schöne Bandenspektren, während die Tetraaryl-Verbindungen kontinuierliche Spektren zeigen. In chemischer Hinsicht sind die Diaryl-Verbindungen, ähnlich wie die Triaryl-methyle und abweichend von den Tetraaryl-Verbindungen äußerst luftempfindlich und aufnahmefähig für Halogene.

<sup>1)</sup> W. Schlenk und E. Meyer, B. 52, 8 [1919].