

Verbindung $C_{17}H_{12}O_4$.

Diese Verbindung entsteht neben der [4-Methyl-2-oxyl-benzoyl]-ameisensäure durch 5-stündiges Erhitzen des Methyl-oxindigos mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Rohr auf 100° . Sie entspricht dem aus Oxindigo unter den gleichen Bedingungen entstehenden Reaktionsprodukt $C_{16}H_{10}O_4$ ¹⁾ und wird wie dieses über das prächtig krystallisierende Natriumsalz gereinigt.

Läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Hellrote, derbe Kryställchen, die bei 225° zu sintern beginnen und bei 245° unter Zersetzung schmelzen.

0.0986 g Sbst.: 0.2618 g CO_2 , 0.0399 g H_2O .

$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.83, H 4.32. Gef. 72.41, H 4.52.

In ihren sonstigen Eigenschaften gleicht sie ganz der oben genannten Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$.

330. Otto Dimroth und Richard Heene: Reduktion von Pyridin mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. September 1921.)

Als bei Ausführung der Reduktion von Anthrachinon mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid²⁾ gelegentlich statt Natriumacetat, das man hierbei zuzusetzen pflegt, Pyridin zugegeben wurde, zeigte sich, daß dies ebenso wie Natriumacetat die Reaktion in Gang bringt, daß sich aber dabei die Lösung intensiv gelb färbt. Ein blinder Versuch ergab, daß auch Pyridin allein mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid gelbe Färbung erzeugt, also offenbar unter diesen milden Bedingungen reduziert wird. Bei geeigneter Ausführung des Versuches erhält man in sehr reichlicher Ausbeute schöne citronengelbe Krystalle. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung wiesen auf die Formel $C_{14}H_{16}O_2N_2$.

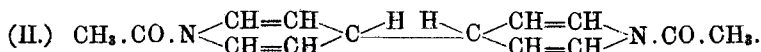
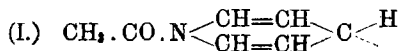
An feuchter Luft verändern sich die Krystalle langsam, riechen nach Essigsäure und verwandeln sich in eine weißgraue Substanz, die aus Wasser in schönen Nadeln krystallisierte und sich als γ, γ' -Dipyridyl erwies³⁾.

¹⁾ A: 405, 360 [1914].

²⁾ C. Liebermann, B. 21, 435, 1172 [1888].

³⁾ Die Methode ist zur Darstellung des γ, γ' -Dipyridyls sehr zu empfehlen, da sie bequemer ist als der Weg über das unangenehme Pyridin-Natrium.

Daraus folgt für das gelbe Reduktionsprodukt die Konstitution eines *N,N'*-Diacetyl-tetrahydro- γ,γ' -dipyridyls, dessen Bildung aus Pyridin so zu verstehen ist, daß die acetylierende Reduktion am Stickstoff einsetzt unter Bildung des Radikals I, durch dessen Verdopplung das Dipyridylderivat II. entsteht.

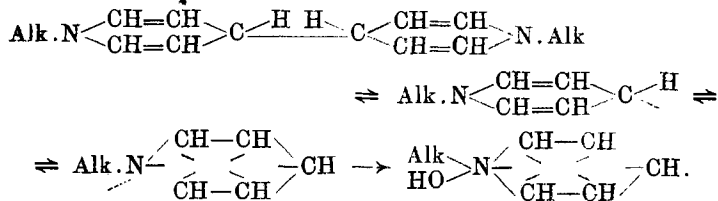


Die Entacetylierung und Oxydation desselben zum γ,γ' -Dipyridyl erfolgt auch in essigsaurer Lösung mit Mangandioxyd oder Bleidioxyd, sowie wenn man durch die alkoholische Lösung Luft oder nitrose Gase leitet. Auch Jod in Benzol-Lösung führt zum γ,γ' -Dipyridyl, das dabei als Perjodid ausfällt. Läßt man aber Jod in Jodkalium-Lösung auf die Eisessig-Lösung des Diacetyl-tetrahydro-dipyridyls einwirken, so erhält man neben wenig Dipyridyl als Hauptprodukt Pyridin. Dies tritt bei den anderen Oxydationsmethoden nur in untergeordnetem Maße auf.

Die Oxydation kann also nach zwei ganz verschiedenen Richtungen verlaufen. Umgekehrt wird nicht nur Pyridin, sondern auch γ,γ' -Dipyridyl durch Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid zum *N,N'*-Diacetyl-tetrahydro- γ,γ' -dipyridyl reduziert.

Solche Beziehungen zwischen Pyridin und Tetrahydro-dipyridyl sind schon in den schönen Arbeiten Emmerts zutage getreten. Dieser hat gezeigt¹⁾, daß das Monopyridin-Natrium, das durch Addition von Natrium an Pyridin entsteht, sich mit Wasser in ein Gemenge von Tetrahydro-dipyridylen verwandelt, aus dem durch Oxydation γ,γ' -Dipyridyl direkt und α,α' -Dipyridyl indirekt isoliert werden konnte.

Emmert hat ferner gefunden²⁾, daß die durch Reduktion der Alkyl-pyridiniumjodide entstehenden *N,N'*-Dialkyl-tetrahydro- γ,γ' -dipyridyle leicht eine Radikal-Dissoziation erleiden, und daß die so entstehenden blau gefärbten Lösungen durch Oxydation oder durch Einwirkung von Jod in die Alkyl-pyridiniumhydroxyde bzw. -jodide übergehen:



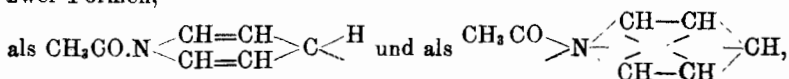
¹⁾ B. 47, 2598 [1914]; 49, 1060 [1916]; 50, 31 [1917]; 54, 204 [1921].

²⁾ B. 52, 1351 [1919]; 53, 370 [1920].

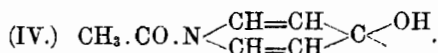
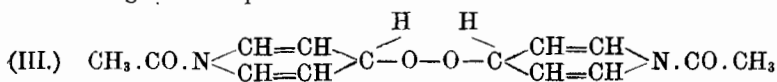
Ganz kürzlich haben Mumm und Beth¹⁾ den Lutidin-dicarbon-säure-ester durch Aluminium in alkoholischer Lösung zu einer Substanz reduziert, welche sie wohl mit Recht als Tetrahydro-dipyridyl-Derivat betrachten, und die durch Sauerstoff wieder zu Lutidin-dicarbon-säure-ester zurückoxydiert wird.

Wie die *N,N'*-Dialkyl-tetrahydro-dipyridyle erleidet auch das *N,N'*-Diacetyl-tetrahydro-dipyridyl eine Radikal-Dissoziation. Die Lösung dieser Substanz in Eisessig wird bei gelindem Erwärmen tief blau, die blaue Farbe läßt sich durch Luft wegschütteln, erscheint dann wieder, und das Spiel läßt sich, genau wie beim Triphenyl-methyl wiederholen, bis die ganze Menge oxydiert ist. Dabei werden nahezu 2 Atome Sauerstoff verbraucht, und es entsteht γ,γ' -Dipyridyl, daneben etwas Pyridin. Mit Jod in verdünnt-essigsaurer Lösung wird, wie oben erwähnt, Pyridin das Hauptprodukt, γ,γ' -Dipyridyl das Nebenprodukt.

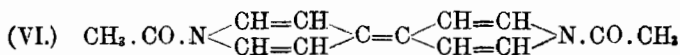
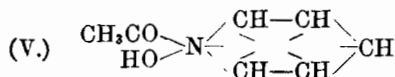
Ich nehme, indem ich mich den Ausführungen Emmerts anschließe, an, daß auch in diesem Falle ein Radikal auftritt, das in zwei Formen,



reagieren kann. Die erste Form sollte mit Sauerstoff ein Super-oxyd (III.) geben, das, vielleicht nach vorheriger Umwandlung in (IV.), leicht Essigsäure abspaltet.



Zwei so entstandene Reste treten sofort zu γ,γ' -Dipyridyl zusammen. Die zweite Form aber wird am Stickstoff-Jod bzw. Hydroxyl zu V.



addieren und unter Abspaltung von Essigsäure Pyridin bilden.

¹⁾ B. 54, 1591 [1921] — Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen ist eine Arbeit von Weitz, Roth und Nelken erschienen (A. 425, 161 [1921]), in welcher eine durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Zinkstaub auf Pyridin erhaltene braune Substanz beschrieben und als Benzoyl-pyridinium angesprochen wird. Sie wird leicht in Dipyridyl umgewandelt.

Noch eine andere bemerkenswerte, aber noch nicht aufgeklärte Eigentümlichkeit des Diacetyl-tetrahydro-dipyridyls ist zu erwähnen: Diese Substanz, die aus Essigsäure-anhydrid oder Eisessig in intensiv citronengelben Krystallen auftritt, kann auch rein weiß erhalten werden, am besten durch Erwärmen mit alkoholischem Kali. Die Acetylgruppe, die bei der Oxydation selbst in Eisessig-Lösung so spielend leicht abgespalten wird, ist gegen alkoholisches Kali auffallend beständig. Da die gelben und weißen Krystalle sich im chemischen Verhalten nicht unterscheiden, auch bei derselben Temperatur schmelzen, kann man vermuten, daß den gelben Krystallen, trotzdem sie völlig einheitlich erscheinen, eine färbende Verunreinigung hartnäckig anhaftet. Dagegen könnte aber sprechen, daß die Lösung der weißen Krystalle in Essigsäure-anhydrid beim Erwärmen gelb wird und beim Erkalten gelbe Krystalle ausscheidet. Es sind Versuche im Gange, um zu entscheiden, ob vielleicht zwei verschiedene, wechselseitig umwandelbare Formen vorliegen.

Bei der Reduktion von γ, γ' -Dipyridyl mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid sollte man als erste Stufe ein chinoid gebautes N' -Diacetyl-dihydro- γ, γ' -dipyridylen (VI.) erwarten, das aber offenbar sofort weiter reduziert wird. Ganz anders verhält sich das γ, γ' -Dipyridyl bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure. Man erhält dabei in konzentrierter Lösung eine tief blaue, in verdünnter eine mehr violette Lösung, die durch Luft sofort entfärbt und zu Dipyridyl zurückoxydiert wird. Durch mehr Zinkstaub wird sie dauernd entfärbt. Weidel und Russo¹⁾ haben sich schon mit der Reduktion des γ, γ' -Dipyridyls befaßt und, ohne die Sache aufzuklären, beobachtet, daß mit Aluminium und Salzsäure eine tief blaue, leicht weiter reduzierbare Lösung entsteht. Da die Untersuchung über das Natriumpyridin meinen Kollegen Emmert in dieselbe Richtung geführt hat, werde ich diese Versuche nicht fortsetzen. Ich beabsichtige nur, die Reduktion organischer Basen mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid, die auf Beobachtungen zurückgeht, die ich schon vor Jahren in Greifswald gemacht habe, weiter zu studieren.

Versuche.

Darstellung von N, N' -Diacetyl-tetrahydro- γ, γ' -dipyridyl.

In ein Gemisch von 50 ccm Pyridin mit 200—250 ccm Essigsäure-anhydrid, das sich in einer mit Wasser gekühlten Pulverflasche befindet, trägt man unter Rühren mittels der Turbine langsam in kleinen Portionen 50 g gut wirksamen Zinkstaub ein. Die Lösung

¹⁾ M. 3, 850 [1882].

färbt sich gelb, nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung gelber Krystalle, die sich allmählich so vermehrt, daß die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Man stellt dann in heißes Wasser, rührt so lange, bis die Krystalle sich wieder gelöst haben, saugt die heiße Lösung vom unveränderten Zinkstaub und vom Zinkacetat ab und wäscht mit wenig warmem Essigsäure-anhydrid nach. Die nach dem Wiedererkalten abgeschiedenen Krystalle (lange, gelbe Nadeln) braucht man nur abzusaugen, mit etwas kaltem Wasser zu waschen und möglichst rasch im Exsiccator zu trocknen, sie sind dann zu allen Verwendungszwecken von genügender Reinheit. Die Ausbeute beträgt 25—30 g. Aus der vom Zinkstaub abgesaugten Lösung erhält man durch Eingießen in Wasser nach längerem Stehen noch eine geringe Menge derselben Substanz, meist in blaßgelben Krystallen.

Die Verbindung ist in Essigsäure-anhydrid und Eisessig in der Kälte mäßig, in der Hitze sehr leicht löslich; die Löslichkeit in Alkohol, Benzol und Essigäther ist geringer; in Äther ist sie schwer, in Petroläther sehr schwer löslich. Man kann sie bequem aus Alkohol, Benzol oder Eisessig umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 124—125°.

Die Substanz ist schwer verbrennlich, bei Verbrennung mit Kupferoxyd bekommt man stets zu niedrige Werte, man muß mit Bleichromat oder nach Hilpert¹⁾ verbrennen (Durchleiten feuchten Sauerstoffs nach erfolgter Verbrennung und nach Wechsel des Chlorcalcium-Rohres).

0.1447 g Sbst.: 0.8656 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — 0.1562 g Sbst.: 0.3956 g CO₂, 0.0947 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 745 mm). — 0.1650 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 745 mm).

C₁₄H₁₆O₂N₂. Ber. C 68.85, H 6.54, N 11.48.

Gef. » 68.90, 68.96, » 6.57, 6.68, » 11.60, 11.68.

Molekulargewichts-Bestimmung, durch Ermittlung der Gefrierpunkts-Erniedrigung im Beckmannschen Apparat unter stetem Durchleiten eines trocknen Wasserstoff-Stroms: 0.3890 g Sbst., gelöst in 17.59 g Eisessig, gaben Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0.371°.

Mol.-Gew. Ber. 244. Gef. 227.

Die weiße Form des Reduktionsproduktes wird erhalten, wenn man 3 g der gelben Krystalle in 15 ccm Methylalkohol suspendiert, und nach Zusatz von 2 Mol. methylalkoholischem Kali erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten krystallisieren rein weiße Krystalle aus, die in der Form und in den Löslichkeitsverhältnissen sich nicht von den gelben Krystallen unterscheiden. Beim Erhitzen, auch in einer Kohlensäure-Atmosphäre, beginnen sie über 100° gelb zu werden, erweichen bei 123° und schmelzen bei 125° zu

¹⁾ B. 46, 949 [1913].

einer klaren, gelben Flüssigkeit. Aus heißer Essigsäure-anhydrid-Lösung krystallisieren sie wieder gelb aus. Die Zusammensetzung der weißen Krystalle ist dieselbe wie die der gelben. Auch aus alkoholischer oder Eisessig-Lösung durch Ausspritzen mit Wasser oder aus Benzol-Ligroin erhält man blaßgelbe bis weiße Krystalle.

0.0867 g Sbst.: 0.2186 g CO₂, 0.0513 g H₂O. — 0.1453 g Sbst.: 0.3653 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 741 mm).

C₁₄H₁₆O₂N₂. Ber. C 68.85, H 6.54, N 11.48.

Gef. » 68.76, 68.58, » 6.62, 6.59, » 11.20.

Orangerote Krystalle: Erwärmt man die gelben Krystalle mit einer kleinen Menge Essigsäure-anhydrid oder Eisessig, z. B. 2 g Substanz mit 3 ccm Essigsäure-anhydrid, 5–10 Min. auf dem Wasserbad, so scheiden sich schon in der Wärme schöne, nadelförmige, orangerote Krystalle ab. Die Menge derselben ist sehr klein, 0.1–0.2 g, sie vermehrt sich auch nicht bei längerem Erhitzen. Luftzutritt spielt bei der Bildung dieser Verbindung keine Rolle, denn sie entsteht in derselben Menge auch in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Es ist vorläufig noch nicht festgestellt, ob die Substanz schon im Ausgangsmaterial enthalten ist oder erst aus ihm entsteht; sie ist in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt sehr hoch, bei etwa 248°, doch unscharf, die Krystalle sintern schon weit unter dem Schmelzpunkt zusammen.

Verhalten des Diacetyl-tetrahydro-dipyridyls gegen Säuren: In verd. Mineralsäuren, am besten in verd. Salpetersäure, löst sich die Substanz bei gelinder Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit, die Brom entfärbt und Kaliumpermanganat-Lösung reduziert. Mit Natronlauge oder Ammoniak fällt nichts aus, beim Eindampfen erfolgt Zersetzung. Diese Reaktion muß noch näher untersucht werden.

Oxydation des Diacetyl-tetrahydro-dipyridyls.

Während sich die Substanz auch im nicht evakuierten Exsiccator lange Zeit unverändert hält, verändert sie sich an feuchter Luft langsam, zuweilen auch ohne ersichtliche Ursache plötzlich, färbt sich etwas bräunlich, riecht nach Essigsäure und schwach nach Pyridin, wird klebrig, nach längerer Zeit dann wieder fest. Zieht man dann mit wenig heißem Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure oder Salzsäure aus, so hinterbleibt etwas unverändertes Ausgangsmaterial; aus dem Filtrat krystallisieren nach dem Neutralisieren die charakteristischen Nadeln des γ, γ' -Dipyridyl-Hydrates aus. Die Ausbeute ist befriedigend. Das Dipyridyl wurde durch den Schmp. 73° des Hydrates, den Schmp. 111–112° der wasserfreien Substanz und obendrein durch die Analyse identifiziert.

Auch wenn man das Diacetyl-tetrahydro-dipyridyl in warmem Alkohol löst und längere Zeit Luft durchleitet, bis die Lösung stark

eingengt ist, erhält man das Dipyridyl; ebenso, wenn man in 50-proz. Essigsäure mit Mangansuperoxyd oder Bleisuperoxyd-Paste oxydiert, das Filtrat eindunstet und neutralisiert.

Suspendiert man 3 g des Reduktionsproduktes in 10 ccm Alkohol und leitet unter Kühlung N_2 , O_2 -Dämpfe ein, so wird der gelbe Brei farblos. Nach einiger Zeit löst sich eine herausgenommene Probe klar in kaltem Wasser. Aus dieser Lösung, welche das Dipyridyl als Nitrat enthält, fällt die freie Base mit Alkali aus. Doch entstehen hierbei Nebenprodukte, die im Alkohol gelöst bleiben, und die Ausbeute ist weniger gut als bei der Autoxydation.

Am charakteristischsten treten die Erscheinungen der Radikal-Dissoziation und Autoxydation in Eisessig-Lösung hervor. Während die alkoholische Lösung nur vorübergehend einen grünlichen Ton annimmt und die Lösungen in Benzol, Xylol oder Essigsäure-anhydrid keine Spur einer solchen Umfärbung zeigen, färbt sich die in der Kälte gelbe Lösung der gelben Krystalle und ebenso die farblose Lösung der weißen Krystalle in Eisessig bei gelindem Erwärmen von unten aus tiefblau, und diese Lösung zeigt, wie schon im theoretischen Teil erwähnt, in schönster Weise das Triphenylmethyl-Phänomen.

In einem mit Azotometer verbundenen und mit Sauerstoff gefüllten Kolben wurde die Sauerstoff-Menge bestimmt, die zur Oxydation verbraucht wurde. Die Absorption beginnt bei gelindem Erwärmen, schreitet zuerst rasch fort, um allmählich zu erlahmen. Nach 3-stündigem Schütteln ist die Sauerstoff-Absorption beendet.

0.2374 g Sbst. verbrauchten 19.6 ccm (0° , 760 mm), berechnet für 1 Mol. Sauerstoff 21.8 ccm.

Eine größere Menge Diacetyl-tetrahydro-dipyridyl (1.8 g) wurde in Eisessig-Lösung mit Luft völlig oxydiert, dann mit etwas Salzsäure versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Auf Zusatz von Natronlauge erhielt man einen dicken Brei der Nadeln des Dipyridyl-hydrates. Dies wurde abgesaugt und das Filtrat mit Pikrinsäure gefällt. Durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser konnte man neben dem schwer löslichen Dipyridyl-Pikrat, das bei 257° schmilzt, eine kleine Menge Pyridin-Pikrat (Schmp. 164°) isolieren.

Einwirkung von Jod.

Gibt man zu einer kalt gesättigten Lösung der gelben oder weißen Form des Diacetyl-tetrahydro-dipyridyls benzolische Jodlösung, so wird dies verbraucht, und es fällt schließlich aus beiden ein und dasselbe Perjodid als dunkelbraunes Pulver aus, das mit einem

größeren Überschuß von Jod klebrig wird. Das Perjodid löst sich leicht in schwefliger Säure. Mit Natriumsulfit verrieben, erhält man die nadelförmigen Krystalle des γ, γ' -Dipyridyls.

Versetzt man eine kalt bereitete Lösung des Diacetyl-tetrahydrodipyridyls (gelbe oder weiße Form) in der etwa 20-fachen Menge Eisessig mit überschüssiger Jod-jodkalium-Lösung und schüttelt einige Zeit mit der Maschine, so erhält man ein Perjodid von ganz anderem Aussehen, nämlich große, metallglänzende Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol lösen und an Wasser reichlich Jod abgeben, während das γ, γ' -Dipyridyl-perjodid in Alkohol schwer löslich und gegen Wasser sehr beständig ist. Doch ist dies neue Perjodid nicht völlig einheitlich. Mit konz. Natriumsulfit-Lösung verrieben, geht es in Lösung, und beim Abkühlen auf 0° scheiden sich Spuren von γ, γ' -Dipyridyl ab. Das Filtrat enthält neben kleinen Resten von Dipyridyl in der Hauptsache Pyridin. Mit Pikrinsäure fallen beide Basen als Pikrate aus und lassen sich durch deren verschiedene Löslichkeit leicht voneinander trennen.

Reduktion des γ, γ' -Dipyridyls.

Eine Lösung von γ, γ' -Dipyridyl in Eisessig oder verd. Essigsäure wird durch Zinkstaub schon in der Kälte sofort intensiv blau, bezw. blauviolett, durch überschüssigen Zinkstaub weiter reduziert und entfärbt. Aus der zu Ende reduzierten Lösung fällt auf Zusatz von rauchender Salzsäure ein Chlorhydrat als weißer käsiger Niederschlag, der sich in Wasser leicht löst und mit Ammoniak eine flockige, in Äther unlösliche Base gibt, die nicht krystallisiert. Die blaue Lösung oxydiert sich äußerst leicht an der Luft, die so entfärbte Lösung wird durch Zinkstaub wieder blau. Aus der farbigen Lösung fällt Salzsäure ein tief violett gefärbtes Pulver aus, das in Salzsäure viel schwerer löslich ist als das farblose Chlorhydrat und an der Luft rasch entfärbt und zu Dipyridyl zurückoxydiert wird.

Mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid aber wird, wie oben erwähnt, das γ, γ' -Dipyridyl quantitativ zu N, N' -Diacetyl-tetrahydro- γ, γ' -dipyridyl reduziert.

Reduktion von Chinolin.

Chinolin wird unter denselben Bedingungen wie Pyridin von Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid leicht angegriffen. Aus der bräunlich gelb gefärbten Lösung scheiden sich jedoch keine Krystalle ab. Gießt man in Wasser, so erhält man das Reduktionsprodukt erst als halbfeste Masse, aus der nach längerem Digerieren mit Wasser ein braungelbes Pulver wird, das sich in Essigsäure-anhydrid, Eisessig, Chloro-

form und Benzol leicht löst. In Alkohol löst es sich etwas schwerer, fällt aber beim Erkalten nicht krystallinisch, sondern als amorphes Pulver aus, das sehr unscharf bei 190° schmilzt. Die Analyse gab Werte, die annähernd auf die Formel eines *N,N'*-Diacetyl-tetrahydro-dichinolyls stimmen. Diese nicht sehr verlockende Substanz ist einstweilen nicht näher untersucht worden.

331. Kurt H. Meyer und Heinrich Hopff:

Über Dimethyl-vinyl-amin.

(Berichtigung)

(Eingegangen am 24. Oktober 1921.)

In unserer Arbeit¹⁾ ist uns ein bedauerliches Versehen unterlaufen, auf das uns Hr. Geheimrat Prof. Dr. Marckwald aufmerksam macht. Wir schreiben:

»Die früher als »Vinylamin« von Gabriel²⁾ und als »*N*-Methyl-vinylamin« von Marckwald und Frobenius³⁾ beschriebenen Basen sind bekanntlich später als cyclische Imine erkannt worden⁴⁾.«

Wir stellen demgegenüber fest, daß Marckwald und Frobenius die von ihnen neu dargestellte methylierte Base nicht als *N*-Methyl-vinylamin, sondern richtig als cyclisches *N*-Methyl-äthylenimin angesprochen haben; das Gabrielsche »Vinylamin« war schon vorher von Howard und Marckwald als Äthylenimin erkannt worden.

¹⁾ B. 54, 2274 [1921].

²⁾ B. 21, 1049 [1888].

³⁾ B. 34, 3553 [1902].

⁴⁾ B. 32, 2036 [1900].