

Die obigen und ähnliche Untersuchungen können Aufschluß geben über die Natur des »Protein-Teils« der Saccharase, welcher Teil für die amphoteren und kolloiden Eigenschaften des Enzyms verantwortlich ist. Dagegen sagen sie nichts über die Natur des von uns als spez. substratbindende Gruppe besonders bezeichneten Teiles des Enzyms. Über die Natur desselben wissen wir zurzeit nichts. Hier müssen besondere, eingehende Studien über die Konstitution und Konfiguration der Substrate und anderer Zuckerarten, welche eine Affinität zum Enzym zeigen, vorgenommen werden. Die Auffindung diesbezüglicher Regelmäßigkeiten ist von um so größerer Bedeutung, als solche Regelmäßigkeiten geeignet sind, zur Lösung der Frage nach der Spezifität der Enzyme beizutragen¹³⁾.

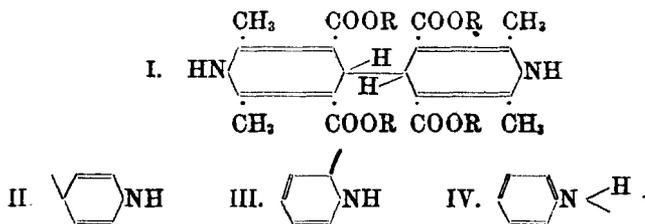
175. Otto Mumm, Oskar Roder und Hans Ludwig: Zur Kenntnis der *N,N'*-Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle].

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

(Eingegangen am 9. April 1924.)

In Gemeinschaft mit W. Beth¹⁾ hat der eine von uns (Mumm) gezeigt, daß bei der Reduktion von Lutidin-dicarbon säure-ester in alkohol. Lösung durch aktiviertes Aluminium zwei Moleküle unter Aufnahme von 2 H-Atomen zu einem Tetrahydro- γ, γ' -dipyridyl-Derivat (I) miteinander verknüpft werden. Dieses Tetrahydro-dipyridyl ist besonders dadurch interessant, daß die C-C-Bindung zwischen den beiden Kernen außerordentlich leicht wieder gesprengt wird. So zerfällt es schon beim Stehen an der Luft unter Dehydrierung in 2 Mol. Lutidin-dicarbon säure-ester, $C_{26}H_{36}O_8N_2 + O = 2C_{13}H_{17}O_4N + H_2O$, und beim Erhitzen unter Luftabschluß wandelt es sich in gleiche Teile Lutidin-dicarbon säure-ester und dessen Dihydro-Verbindung um: $C_{26}H_{36}O_8N_2 = C_{13}H_{17}O_4N + C_{13}H_{19}O_4N$.

Ähnliches ist von anderer Seite²⁾ auch an anderen Tetrahydro-dipyridylen beobachtet worden, und vielfach hat man die Ursache für die große Reaktionsfähigkeit in einer Radikal-Dissoziation gesucht. Dabei kann es dahingestellt bleiben, ob die freie Valenz am γ - (II) oder α -Kohlenstoff (III) oder am Stickstoff (IV) sitzt.



¹³⁾ Willstätter und Kuhn, H. 127, 234 [1923], 129, 57 [1923]; Euler und Josephson, H. 132, 301 [1924]; Josephson, H. 134, 50 [1924], 136 [im Druck]; Kuhn, H. 135, 1 [1924].

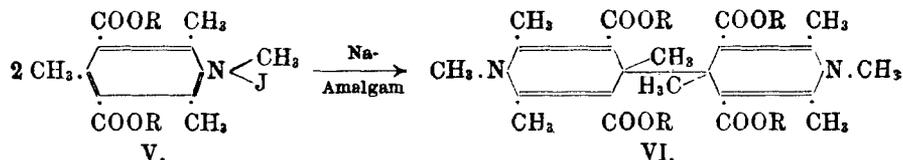
¹⁾ Mumm und Beth, B. 54, 1591 [1921].

²⁾ Emmert und Mitarbeiter, z. B. B. 55, 2322 [1922]; Weitz und Mitarbeiter, z. B. B. 57, 153 [1924]; Dimroth und Heene, B. 54, 2934 [1921].

Wenn diese Erklärung richtig war, konnte durch Einführung geeigneter Substituenten in γ -Stellung zu den N-Atomen die Bindefestigkeit zwischen den beiden Kernen verringert, und folglich die Neigung zur Radikalbildung vergrößert werden. Wir haben deshalb versucht, solche in γ -Stellung substituierte, im übrigen dem vorhin erwähnten aber möglichst ähnlich gebaute Tetrahydro-dipyridyle herzustellen, um so mehr als die gesuchten Stoffe sich von allen bisher bekannten Tetrahydro-dipyridylen durch eine starke Beladung beider Pyridin-Kerne durch Substituenten unterscheiden, was auf ihre Reaktionsfähigkeit von Einfluß sein konnte. Versuche, solche in γ -Stellung substituierte Dipyridyle durch Verallgemeinerung unserer beim Lutidin-dicarbon säure-ester angewendeten Methode herzustellen, schlugen jedoch fehl. Die Reaktion führte vielmehr unter Aufnahme zweier H-Atome pro Molekül, und ohne daß eine Verknüpfung zweier Pyridin-Kerne eintrat, zu den entsprechenden Dihydro-pyridin-Derivaten.

Wollten wir diesen Gedanken weiter verfolgen, so mußte also ein anderer Weg eingeschlagen werden, um die gesuchten Verbindungen zu erhalten. Dafür bot sich die alte Methode von A. W. Hofmann³⁾, die auf der Umsetzung von Pyridin-Jodalkylaten mit Na-Amalgam beruht und auf die auch Emmert sowohl wie Weitz bei ihren Versuchen zurückgegriffen haben. Der Umstand, daß sie, im Gegensatz zu unserer früheren Methode, zu am Stickstoff alkylierten Tetrahydro-dipyridylen führt, war für unser Problem um so weniger von Bedeutung, als bei den schon bekannten Stoffen dieser Körperklasse fast immer die gleiche geringe Festigkeit der C-C-Bindung zwischen den beiden Kernen beobachtet worden war, wie wenn am Stickstoff Wasserstoff sitzt.

Die Einwirkung von Na-Amalgam auf Kollidin-dicarbon säure-ester-Jodmethylat (V), das als erstes zur Untersuchung kam, nahm den erwarteten Verlauf, indem sich der Oktamethyl-[tetrahydro-dipyridyl]-tetracarbonsäure-ester (VI) bildete:



Daß die γ -C-Atome die Bindung zwischen den beiden Kernen vermitteln, nehmen wir nicht nur aus Analogiegründen an, sondern auch deshalb, weil die Bildung eines bimolekularen Produktes ausbleibt, wenn sich in γ -Stellung zum Stickstoff ein höhermolekularer Rest, der Furan-Rest, befindet, dagegen durch Ersatz der γ -ständigen Methylgruppe durch Wasserstoff nicht verhindert wird⁴⁾. Im letzten Falle ist die Festigkeit, mit welcher die beiden Kerne aneinander gebunden sind, viel größer als bei dem methylierten Produkte, was auch wieder für γ -Bindung spricht.

Ebenso wie das Jodmethylat reagiert das Anlagerungsprodukt von Methylsulfat an Kollidin-dicarbon säure-ester, das, wie unlängst gezeigt wurde⁵⁾, im Gegensatz zu jenem außerordentlich leicht

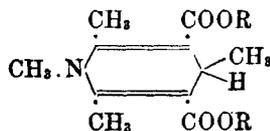
³⁾ B. 14, 1503 [1881]. ⁴⁾ nach noch nicht veröffentlichten Versuchen.

⁵⁾ Mumm und Hingst, B. 56, 2301 [1923].

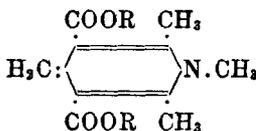
zugänglich, und deshalb das beste Ausgangsmaterial zur Darstellung des Tetrahydro-dipyridyls ist. Bei geeigneter Arbeitsweise ist das Rohprodukt schon nahezu rein. Zur völligen Reinigung wird seine Lösung in kaltem Methylalkohol vorsichtig mit Wasser versetzt, worauf es in schönen, hellgelben, stark verfilzten Nadelchen vom Schmp. 80—82° auskristallisiert. Die Verbindung ist an der Luft äußerst unbeständig und wird am besten in Kohlendioxyd-Atmosphäre aufbewahrt.

Die Mol.-Gew.-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol als Lösungsmittel lieferte bei schnellem Arbeiten Werte, die auf die oben angegebene bimolekulare Formel (VI) stimmen. Wird nach kurzen Intervallen der Gefrierpunkt von neuem bestimmt, so beobachtet man eine deutliche Zunahme der Depression, was auf einen Zerfall des bimolekularen Produktes in kleinere Spaltstücke hindeutet. Der gleiche Zerfall tritt auch ein, wenn die alkohol. Lösung unter Luftabschluß längere Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen bleibt, oder kurze Zeit im Sieden gehalten wird, und wenn man die Substanz über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Das letzte Verfahren eignet sich am besten, die Spaltstücke zu isolieren. Zu diesem Zwecke wird die Schmelze nach dem Erkalten mit Äther und 0.5-n. HCl durchgeschüttelt und nach dem Trennen beider Schichten der Äther mit Wasser bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen. Beide Lösungen werden im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand aus der ätherischen Lösung, der seiner Menge nach die Hälfte des angewandten Ausgangsmaterials ausmacht, bildet nach dem Umkristallisieren dicke, weiße, rhombische, fluoreszierende Täfelchen vom Schmp. 85°, die sich als *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbon säure-ester* (VII) erwiesen haben. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung bleibt die andere Hälfte des Ausgangsmaterials als Kollidin-dicarbon säure-ester-Chlormethylat, entstanden durch die Einwirkung der Salzsäure auf das zweite Spaltungsprodukt, den Trimethyl-pyridon-methid-dicarbon säure-ester (VIII oder IX), zurück.

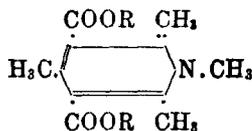
Wie dieser Versuch lehrt, wird unser Dipyridyl (VI) also in ähnlicher Weise disproportioniert, wie das oben erwähnte, durch Reduktion von Lutidin-dicarbon säure-ester erhaltene Dipyridyl, indem die eine Molekülhälfte der anderen ein H-Atom entreißt und damit die betreffende Dihydropyridin-Verbindung (VII) bildet. Der Unterschied besteht nur darin, daß es sich dort um ein H-Atom aus dem Kern handelt, während es hier aus einer Seitenkette stammt.



VII.



VIII.



IX.

Infolgedessen entsteht hier als zweites Spaltprodukt der kürzlich von Mumm und Hingst⁷⁾ beschriebene Trimethyl-pyridon-methid-dicarbon säure-ester (VIII oder IX). Der gleiche Zerfall tritt auch ein beim Schütteln des Dipyridyls mit stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß wegen der großen Empfindlichkeit auch

6) Kuckert, B. 18, 620 [1885].

7) loc. cit.

des Pyridon-methids die Aufklärung der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche kaum möglich gewesen wäre, ohne die gelegentlich der eben zitierten Arbeit gesammelten Erfahrungen.

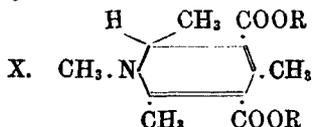
Unser Dipyridyl entfärbt in alkohol. Lösung Jod, und zwar werden von einem Molekül, wie maßanalytische Bestimmungen zeigten, zwei Atome Jod verbraucht. Wegen der großen Luft-Empfindlichkeit muß in Kohlendioxyd-Atmosphäre gearbeitet werden. Als Reaktionsprodukt entsteht das Jodmethylat des Kollidin-dicarbonensäure-esters (V). Als Zwischenprodukte oder Nebenprodukte treten dabei in kleiner Menge zwei gut krystallisierende Perjodide auf. Das eine derselben, das feine, braunrote Prismen vom Schmp. 102—103° bildet, ist durch Anlagerung von zwei J-Atomen an 1 Mol. des Jodmethylates entstanden zu denken, also als *N*-Methyl-kollidinium-dicarbonsäureester-trijodid aufzufassen. Das andere, in gelblich roten Nadelchen vom Schmp. 114° krystallisierende, enthält auf 1 Mol. Jodmethylat nur ein Atom Jod. Beide Stoffe können auch aus dem Jodmethylat des Kollidin-dicarbonensäure-esters durch Einwirkung von alkohol. Jodlösung erhalten werden. Das perjodidartig gebundene Jod läßt sich maßanalytisch quantitativ bestimmen. Das Interessante an diesen Perjodiden ist, und deshalb soll weiter unten noch wieder von ihnen die Rede sein, daß sie bimolekular sind. Das soeben als Dijodid aufgefaßte Produkt kann demnach, auch eine Doppelverbindung aus je einem Molekül Jodmethylat und Trijodid sein.

Besonders auffallend zeigt sich die große Reaktionsfähigkeit unseres Dipyridyls, wenn auf seine Lösungen Sauerstoff einwirkt. So verbrauchten bei einem quantitativ durchgeführten Versuch 14 g Dipyridyl in Benzol-Lösung bei Zimmertemperatur innerhalb 10 Min. 593 ccm, was etwa 2 O-Atomen pro Molekül entspricht. Bei weitem der größte Teil des Reaktionsproduktes ist in verd. Salzsäure löslich und hat sich als der oben schon erwähnte Trimethyl-pyridon-methid-dicarbonensäure-ester (VIII oder IX) erwiesen. In kleiner Menge entsteht der auch schon genannte *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonensäure-ester (VII) vom Schmp. 85°, der offenbar einer Nebenreaktion, auf die wir weiter unten zurückkommen werden, seine Entstehung verdankt. Wegen der Luft-Empfindlichkeit des Pyridon-methids kommt der Sauerstoffverbrauch nach der Aufnahme von 2 Atomen zwar nicht ganz zum Stillstand, er verläuft jetzt aber so sehr viel langsamer, daß der Endpunkt der Hauptreaktion leicht zu erkennen ist.

Bei Gegenwart von kolloidalem Pd als Katalysator nimmt unser Dipyridyl (VI) in alkohol. Lösung auch begierig Wasserstoff auf, und zwar werden zwei Atome verbraucht. Dabei wird wieder das Molekül an der Stelle der C-C-Bindung zwischen den beiden Kernen gesprengt. Merkwürdigerweise ist aber der entstehende *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonensäure-ester nicht mit dem bei der Diproportionierung auftretenden (VII) identisch, sondern isomer im Sinne der Formel X. Er ist ölig und siedet unter 0.3 mm Druck bei 145—152°. Die gleiche Verbindung hatten Mumm und Hingst⁸⁾ durch Hydrierung von Trimethyl-pyridon-methid-dicarbonensäure-ester (IX) erhalten und in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, daß sie im Gegensatz zu dem festen Isomeren (VII) vom Schmp. 85° unsymmetrisch gebaut ist. Beide Isomeren unter-

⁸⁾ loc. cit.

scheiden sich außer in den physikalischen Eigenschaften besonders, wenn sie in Eisessig-Lösung mit Platinmohr als Katalysator weiter hydriert werden. Beim öligen Isomeren bleibt die Reaktion, obgleich der Wasserstoffverbrauch sehr schnell erfolgt, auf der Stufe der Tetrahydro-Verbindung stehen. Das feste Isomere wird zwar schwerer, aber dann gleich zur Hexahydro-Verbindung hydriert.



Die Tetrahydro-Verbindung läßt sich nach Versuchen von W. Neuhaus⁹⁾ viel einfacher herstellen durch Hydrierung des Kollidindicarbonsäure-ester-Methylsulfats in wäßriger Lösung mit Wasserstoff unter Überdruck. Sie bildet ein für sie charakteristisches, in gelben Rhomboedern krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 130—131°. Bei diesem Verfahren entsteht auch die Hexahydro-Verbindung in kleiner Menge als Nebenprodukt. Ihr Pikrat bildet gelbe, rhombische Tafeln vom Schmp. 153°.

Die Ursache für die große Reaktionsfähigkeit unseres Dipyridyls kann, wie es in ähnlichen Fällen vielfach und früher auch von uns geschehen ist, in einem teilweisen Zerfall desselben in freie Radikale gesucht werden, wie es oben erläutert wurde. Diese Annahme vermag in der Tat fast alle Versuchsergebnisse ohne Zwang zu deuten, besonders wenn man das Radikal weder als reines Pyridinium-Radikal (IV) noch als solches mit 3-wertigem C (II oder III) auffaßt, sondern, wie es auch schon E. Weitz und A. Nelken¹⁰⁾ getan haben, die verfügbare freie Valenz als auf die einzelnen besonders reaktionsfähigen Stellen im Molekül verteilt ansieht (XI), wobei der Anteil, der auf jede Stelle entfällt, je nach den Substituenten im Molekül sehr verschieden groß sein kann. Bei ein und demselben Radikal kann die Valenz an jeder dieser Stellen voll wirksam werden, sie ist also, etwa im Sinne H. Kauffmanns¹¹⁾, nicht an einen bestimmten Ort im Molekül gebunden. Wo sie sich betätigt, hängt von der Natur desjenigen Atoms ab, das eine Verbindung mit dem Radikal eingeht. Hat dieses z. B. große Verwandtschaft zum Stickstoff, so wird es sich dort anlagern und die Valenz sozusagen zu sich herüberziehen, während den anderen Stellen nur ein mehr oder minder kleiner Rest an Partialvalenz verbleibt.

So liegen die Verhältnisse beim Jod (XI → XII). Ist bei dem hinzutretenden Atom die Verwandtschaft zu einem der beiden Kohlenstoffatome größer, so wird die freie Valenz des Radikals dort wirksam werden, mit der Folge, daß dem Kern von den 3 Ring-Doppelbindungen nur 2 verbleiben. Dies trifft für Wasserstoff zu (XI → XIII).



Mit der Annahme einer Radikal-Dissoziation steht vor allem die wenig intensive Farbe der Lösungen unseres Tetrahydro-dipyridyls, die sich kaum

⁹⁾ Inaug.-Dissertat., Kiel 1923. ¹⁰⁾ A. 425, 195 [1921].

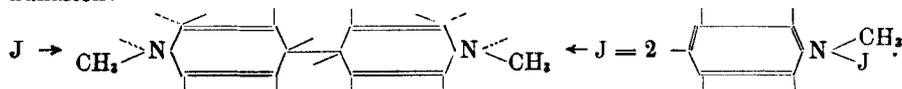
¹¹⁾ vergl. z. B. Henrich, Theorien der organ. Chemie, 4. Aufl., S. 380 [1921].

von der Farbe der festen Substanz unterscheidet und sich auch beim Verdünnen nicht ändert, im Widerspruch.

Die Eigenschaften unseres Dipyridyls lassen sich aber auch, und, wie uns scheint, noch besser verstehen, ohne freie Radikale als Zwischenprodukte bei den Reaktionen anzunehmen, besonders wenn man die Möglichkeit einer Valenz-Zersplitterung in dem vorhin geschilderten Sinne zugeht. Wie einschaltend bemerkt sei, hat auch Dimroth¹²⁾ seine frühere Ansicht, daß dem Zerfall seines *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyls] eine Radikal-Dissoziation vorangehe, inzwischen aufgegeben.

Seine große Reaktionsfähigkeit verdankt das Tetrahydro-dipyridyl hier nach den Partialvalenzen am N- und α -C-Atom. Diese sind bei dem in dieser Arbeit behandelten Dipyridyl offenbar viel stärker und folglich die Binfestigkeit zwischen den Kernen viel geringer als bei dem früher von uns untersuchten Dipyridyl ohne Substituenten in γ -Stellung.

Wirkt nun auf das Tetrahydro-dipyridyl Jod ein, so beansprucht dieses am Stickstoff so viel von der zersplitterten Valenz, daß der am γ -C-Atom übrig bleibende Valenzbetrag nicht mehr ausreicht, die Kerne zusammenzuhalten:



Ähnlich wirkt Wasserstoff, mit dem einzigen Unterschiede, daß der Angriffspunkt für ihn das α -C-Atom ist. Der unsymmetrische Bau der entstehenden Dihydro-Verbindung (XIII) wird so ohne weiteres verständlich.

Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf das Tetrahydro-dipyridyl muß aus dem Verbrauch von 2 Atomen pro Molekül auf die intermediäre Bildung eines superoxyd-artigen Produktes geschlossen werden¹³⁾. Wegen der großen Neigung der Verbindungen mit 3-wertigem C, derartige Superoxyde zu bilden, wird man annehmen müssen, daß, ebenso wie beim Wasserstoff, auch hier das α -C-Atom den Angriffspunkt bildet. Das als Zwischenprodukt entstehende Superoxyd wandelt sich dann unter Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd, das nachgewiesen wurde, ähnlich wie die Pseudo-ammoniumbase unter Wasserabspaltung, weiter in den Trimethyl-pyridon-methid-dicarbon säure-ester um:



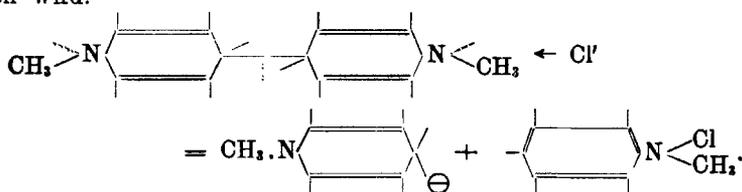
Wenn das Pyridon-methid in dieser Gleichung die Methylengruppe in α -Stellung enthält, während wir sie weiter oben in γ -Stellung geschrieben haben, so ist dies ohne Bedeutung, da nach unseren früheren Versuchen beide Formen außerordentlich leicht ineinander umwandelbar sind.

Um die Einwirkung von verd. Salzsäure auf das Tetrahydro-dipyridyl zu verstehen, muß mit wenigen Worten auf die Natur der Valenz, welche die beiden Pyridin-Kerne miteinander verbindet, eingegangen werden. Nach allem, was wir heute über das Valenzproblem wissen, dürfte das Eine wohl

¹²⁾ O. Dimroth und F. Frister, B. 55, 1226 [1922].

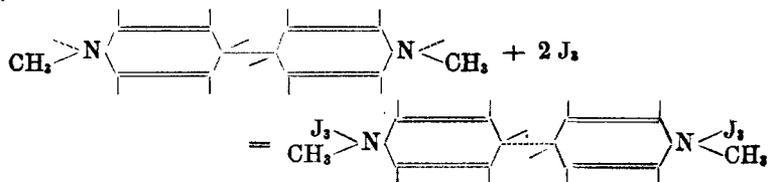
¹³⁾ vergl. hierzu Cone, Am. Soc. 34, 1695 [1912] und 36, 2101 [1914].

mit ziemlicher Sicherheit feststehen, daß ein Elektronen-Austausch zwischen den beiden γ -C-Atomen dabei eine wichtige Rolle spielt. Trifft nun 1 Mol. Dipyridyl mit 1 Chlor-Ion, statt mit elementarem Halogen, zusammen, so wird dieses durch die Partialvalenz eines der beiden N-Atome gebunden. Da nun nach unseren früheren Betrachtungen diese Partialvalenz nur einen Teil darstellt von derjenigen Valenz, welche beide Kerne miteinander verbindet, so ist klar, daß infolge der Vereinigung des N-Atoms mit dem negativen Chlor-Ion zugleich auch das γ -C-Atom sein an den zweiten Kern abgegebenes Elektron ersetzt erhält. Dies hat aber zur Folge, daß es nicht mehr imstande ist, den zweiten Kern zu binden. Dieser fällt unter Mitnahme des fremden Elektrons, also als negatives Ion aus dem Molekül-verbände heraus, während die andere Molekülhälfte als Kollidin-dicarbon-säure-ester-Chlormethylat zurückbleibt. Dieses negative Ion ist mit dem positiv geladenen Pyridinium-Ion, dessen Ladung am N sitzt, isomer, und es ist ohne weiteres verständlich, daß sein Elektron sich seinen Platz im Molekül möglichst fern vom positiven N-Atom, also am γ -C-Atom, suchen wird.



Vereinigt sich nun dieses Ion, was natürlich sofort nach seiner Abspaltung eintritt, mit einem H-Ion, woran die Lösung ja reich ist, so wird auch dieses an das γ -C-Atom treten und mithin ein symmetrisch gebautes Dihydro-pyridin-Derivat entstehen. Daß bei der Disproportionierung in der Schmelze oder in Lösung dasselbe symmetrische Dihydro-Produkt erhalten wird, dürfte sich in ähnlicher Weise erklären lassen.

Nach unseren Überlegungen bricht das Dipyridyl nur dann in zwei Hälften auseinander, wenn an anderer Stelle im Molekül ein so großer Valenzbetrag beansprucht wird, daß der am γ -C-Atom verbleibende Rest nicht mehr ausreicht, die Kerne zusammen zu halten. Ist der dort in Anspruch genommene Valenzanteil nur gering, so besteht demnach die Möglichkeit, daß der Zerfall des bimolekularen Produktes ausbleibt. Dies scheint der Fall zu sein, wenn statt eines einzelnen J-Atoms der Komplex J_3 , in dem ein beträchtlicher Teil der Valenz des zentralen J-Atoms durch die addierten weiteren J-Atome beansprucht wird, an den Stickstoff tritt, was ja, wie wir gesehen haben, in der Tat zu einer bimolekularen Verbindung führt:



Natürlich ist der Zusammenhalt der beiden Kerne in dieser Verbindung sehr viel lockerer als in dem Dipyridyl selbst, da er nur noch durch Partialvalenzen vermittelt wird. Daher fällt das Molekül auch sofort ausein-

ander, sobald man dem Produkt, z. B. mit Thiosulfat, das überschüssige Jod wegnimmt.

Um das Dipyridyl (VI) aus dem Jodmethylat (V) entstehen zu lassen, ist es nach diesen Betrachtungen auch nicht unbedingt erforderlich, ihm das J-Atom vollkommen zu entziehen und dadurch eine freie Valenz zu schaffen. Es muß vielmehr genügen, den Valenzbetrag, der das Jod an den Stickstoff bindet, möglichst zu verringern, um die Partialvalenz in γ -Stellung stark genug zu machen, zwei Kerne aneinander zu ketten. Hierin dürfte die Erklärung dafür liegen, daß das monomolekulare Jodmethylat bimolekular wird, wenn man an das J-Atom noch zwei weitere J-Atome addiert. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem oben erwähnten Dijodid. Gerade der hier bei den Perjodiden vorliegenden Verhältnisse wegen, die bei der Annahme einer Radikal-Dissoziation als Vorläufer der Umsetzungen kaum zu erklären wären, geben wir der soeben entwickelten Auffassung den Vorzug.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Oktamethyl-[tetrahydro-dipyridyl]-tetracarbonsäure-esters (VI).

15 g Kollidin-dicarbonsäure-ester-Dimethylsulfat, hergestellt nach Mumm und Hingst¹⁴⁾, werden in 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung in ein weites Reagensglas gebracht, an welches unten ein enges Rohr mit Hahn angeschmolzen ist. Unter beständigem Einleiten von Kohlensäure werden nun nach und nach 90 g 3-proz. Na-Amalgam (die 3-fache Menge der theoretisch nötigen) eingetragen. Die angewendete Wassermenge ist ausreichend, um das gebildete Bicarbonat in Lösung zu halten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich anfangs ölig ab, erstarrt allmählich und steigt dann an die Oberfläche. Nach $1\frac{1}{2}$ —2 Tagen ist die Umsetzung beendet. Das Quecksilber und die wäßrige Lösung werden durch den Glashahn abgelassen, das Reaktionsprodukt auf die Nutsche gebracht und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Alsdann wird in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator, am besten im Hochvakuum, über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute beträgt 90—100 % der Theorie. Da das Rohprodukt schon an und für sich recht rein ist, konnte es für die meisten Versuche direkt verwendet werden. Zur völligen Reinigung wird es in wenig Methylalkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz zur Krystallisation gebracht. Diese Reinigung ist aber, wenn man nicht äußerst schnell arbeitet, recht verlustreich. Das Tetrahydro-dipyridyl bildet seideglänzende, stark verfilzte Nadelchen von schöner, hellgelber Farbe und dem Schmp. 80—82°. Es ist an der Luft sehr unbeständig und verwandelt sich bald in eine dunkle Schmiere. Man bewahrt es deshalb am besten im zugeschmolzenen Glas in Kohlensäure-Atmosphäre auf. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist es löslich. Es besitzt weder saure noch basische Eigenschaften.

0.1430, 0.1090 g Sbst.: 0.3325, 0.2534 g CO₂, 0.1060, 0.0788 g H₂O. — 0.1498 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 769 mm).

C₃₀H₄₄O₈N₂. Ber. C 64.2, H 7.9, N 5.0. Gef. C 63.4, 63.4, H 8.3, 8.1, N 5.0.

Das Mol.-Gew. wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol als Lösungsmittel bestimmt. Nur die Bestimmungen, welche unmittelbar nach dem Auflösen der Substanz gemacht wurden, lieferten Werte, die der angenommenen Formel entsprachen. Schon nach kurzer Zeit nahm die Depression beträchtlich zu.

¹⁴⁾ B. 56, 2308 [1923].

0.1656, 0.1530 g Sbst. in 12.75, 11.54 g Benzol: 0.113⁰, 0.127⁰ Depression.

$C_{30}H_{44}O_8N_2$. Ber. Mol.-Gew. 560. Gef. Mol.-Gew. 575, 522.

(Beim ersten Versuch betrug nach 10 Min. die Depression 0.142⁰. Gef. Mol.-Gew. 457.)

Zum Vergleich wurde auch das nach Hantzsch hergestellte Jodmethylat des Kollidin-dicarbonsäure-esters (V) unter denselben Bedingungen, wie das Methylsulfat-Anlagerungsprodukt, mit Na-Amalgam behandelt. Als Reaktionsprodukt wurde das gleiche Tetrahydro-dipyridyl (VI) erhalten.

Spaltung des Tetrahydro-dipyridyls (VI) in Trimethyl-pyridon-methid-dicarbonsäure-ester (VIII od. IX) und *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester (VII).

2.7 g reines Tetrahydro-dipyridyl (VI) wurden ohne Lösungsmittel 1 Stde. im Wasserbade auf 95⁰ erhitzt. Die Luft war durch trocknes Wasserstoffgas verdrängt. Um festzustellen, in welchem Mengenverhältnis die in der Überschrift genannten Spaltstücke entstanden waren, wurde nach dem Erkalten mit Äther und 0.5-n. HCl geschüttelt, bis alles gelöst war, die Lösungen im Scheidetrichter getrennt und jede für sich in einer gewogenen Schale eingedunstet. Da das Pyridon-methid (VIII) als Base in die wäßrige Lösung geht, während der *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester (VII), der keine basischen Eigenschaften besitzt, im Äther bleibt, ist die Trennung vollständig. An Salzsäure-löslichem wurden 1.5 g, an Äther-löslichem 1.3 g erhalten, was einem hälftigen Zerfall in die angegebenen Spaltstücke entspricht.

Um das Pyridon-methid als solches zu identifizieren, wurde aus einem Teil des salzsauren Salzes mittels Natronlauge die Base freigemacht. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Hexan gelbrote Tafeln vom Schmp. 72—73⁰ und stimmt in jeder Hinsicht mit dem früher von Mumm und Hingst¹⁵⁾ beschriebenen Trimethyl-pyridon-methid-3,5-dicarbonsäure-ester (VIII oder IX) überein. Andere Teile des Chlorhydrates wurden in das Perchlorat (Schmp. 140—142⁰) und das Pikrat (Schmp. 131⁰) übergeführt, die ebenfalls in sämtlichen Eigenschaften mit den früher beschriebenen Salzen übereinstimmten. Bei allen drei Stoffen zeigten auch die Misch-Schmelzpunkte keine Depression.

Der beim Verdunsten der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand bildet große, schwach gelbliche Krystalle, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Hexan etwas schwerer löslich sind. Aus letzterem Mittel läßt sich der Stoff umkrystallisieren und wird so in Form dicker, rhombischer, fluoreszierender Täfelchen vom Schmp. 85⁰ erhalten. Er hat weder saure noch basische Eigenschaften. Durch Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen wurde er als *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester (VII) erkannt.

0.1901, 0.1510, 0.1058 g Sbst.: 0.4468, 0.3580, 0.2498 g CO₂, 0.1402, 0.1120, 0.0750 g H₂O. — 0.1412 g Sbst.: 6.6 ccm N (23⁰, 745 mm). — 0.0822, 0.1658, 0.0818 g Sbst. in 10.25, 10.25, 16.20 g Benzol: 0.151⁰, 0.302⁰, 0.090⁰ Depression.

$C_{15}H_{23}O_4N$. Ber. C 64.1, H 8.3, N 5.0, Mol.-Gew. 281.

Gef. » 64.2, 64.7, 64.4, » 8.3, 8.3, 7.9, » 5.2, » 266, 268, 280.

Das Tetrahydro-dipyridyl (VI) wird nicht nur durch Erwärmen ohne Lösungsmittel, sondern auch durch Kochen und sogar schon durch längeres Stehenlassen seiner alkohol. Lösung bei Zimmertemperatur in der angegebenen Weise gespalten. Die Aufarbeitung der Versuche geschah, nachdem der Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum abdestilliert worden war, in der gleichen Weise wie oben. Ein Unterschied bestand nur insofern, als der *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester (VII) zunächst stets als Öl erhalten wurde, das auch beim Animpfen nicht erstarrte. Erst nach der Destillation im Hochvakuum (Sdp._{0.3} 140—155⁰) wurde es nach

¹⁵⁾ loc. cit., S. 2309.

Impfen und längerem Stehen in Kältemischung fest und zeigte dann nach einmaligem Umkrystallisieren aus Hexan den Schmp. 85°.

Spaltung des Tetrahydro-dipyridyls (VI) durch Schütteln mit verd. Salzsäure.

2g Tetrahydro-dipyridyl (VI) werden in 50ccm Äther, der durch Waschen mit Permanganat-Lösung und Destillation über festem Permanganat peroxyd-frei gemacht worden war, gelöst, 100ccm 0.5-n. HCl hinzugegeben und nun die Luft aus dem Reaktionsgefäß durch Kohlendioxyd vollständig verdrängt. Alsdann wurde 6 Stdn. geschüttelt. Die Aufarbeitung geschah in der Weise, daß zunächst die Ätherlösung von der wäßrigen Lösung getrennt wurde.

Die wäßrige Lösung, im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne gebracht, hinterließ Kollidin-dicarbonsäure-ester-Chlormethylat, das zur Bestimmung der Ausbeute in wenig Salzsäure aufgenommen und mit 20-proz. Perchlorsäure versetzt wurde. Es wurden 1.5g Perchlorat erhalten, das durch Schmp.(141°) und Misch-Schmp. mit dem Perchlorat des Pyridon-methids (VIII) identifiziert wurde. Wenn die Spaltung des Tetrahydro-dipyridyls genau zur Hälfte in Kollidin-dicarbonsäure-ester-Chlormethylat und *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester (VII) eintrat, hätten 1.35g Perchlorat und 1.0g der Dihydro-Verbindung entstehen müssen. Daß das Mengenverhältnis etwas zugunsten des Chlormethylats verschoben ist, hat seine Ursache darin, daß trotz aller Vorsichtsmaßregeln der Ausschluß von Sauerstoff nicht ganz gelungen war. Im Destillat der ursprünglichen wäßrigen Lösung ließ sich nämlich deutlich, wenn auch schwach, Wasserstoffsperoxyd nachweisen. Sauerstoff wandelt aber, wie weiter unten zu beschreibende Versuche gezeigt haben, das Tetrahydro-dipyridyl nahezu quantitativ in das zugehörige Pyridon-methid um.

Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und hier-nach der Äther im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieben 0.8g (statt der ber. 1.0g) eines in rhombischen Tafeln krystallisierten Stoffes vom Roh-Schmp. 80°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Hexan schmolz der Körper bei 84–85°. Der Misch-Schmelzpunkt mit *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester (VII), auf den auch die übrigen Eigenschaften stimmten, zeigte keine Depression.

Einwirkung von Jod auf das Tetrahydro-dipyridyl (VI).

Nachdem festgestellt worden war, daß eine alkohol. Lösung des Tetrahydro-dipyridyls (VI) eine alkohol. Jodlösung entfärbt, wurde versucht, den Jodverbrauch quantitativ zu ermitteln. Erschwert wurden diese Versuche durch die erst später beobachtete große Empfindlichkeit der Lösungen des Ausgangsmaterials gegen Luftsauerstoff. Es wurde deshalb schließlich wie folgt verfahren:

Die abgewogene Substanz wurde unter dauerndem Einleiten von Kohlendioxyd in das Gefäß in möglichst wenig Alkohol von 0° gelöst. Darauf wurde alkohol. Jodlösung bekannten Gehaltes im Überschuß hinzugegeben und etwa 1 Stde. auf Eis stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde mit kaltem Wasser auf 300–500ccm verdünnt und sodann unter Verwendung von Stärke als Indicator mit 0.1-n. Thiosulfatlösung der Jod-Überschuß zurücktitriert. Von den zahlreichen Bestimmungen sollen nur einige angeführt werden. Sie haben übereinstimmend das Resultat ergeben, daß auf 1 Mol. Tetrahydro-dipyridyl 2 Atome Jod verbraucht werden.

0.4082, 0.2510, 0.1400, 0.7210g Sbst. verbr. 0.1690, 0.1230, 0.0583, 0.3578g Jod.

Jodverbrauch pro Mol. Tetrahydro-dipyridyl: 1.8, 2.2, 1.8, 2.2, statt der ber. 2.0 Atome.

Um das Reaktionsprodukt zu isolieren, wurde der folgende Versuch an-gesetzt: 6.5g Tetrahydro-dipyridyl werden in 250ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst und unter sehr guter Kühlung mit Kältemischung in CO₂-Atmosphäre

die 2 Atomen Jod entsprechende Menge, nämlich 2.9 g, ebenfalls in alkohol. Lösung, hinzugefügt. Nachdem der größte Teil der Jodlösung zugesetzt war, wurden noch 100 ccm Alkohol hinzugegeben, um einen Ausfall von Schmierem zu verhindern, der stets eintritt, wenn man mit zu konzentrierten oder absol.-alkohol. Lösungen arbeitet. Nunmehr wurde der Rest der Jodlösung zuge- tropft. Hierbei scheidet sich in prachtvoll glitzernden Krystallen ein Körper aus, der, wenn die Lösung nicht zu konzentriert ist, sich nach einiger Zeit wieder vollständig auflöst und von dem weiter unten noch die Rede sein wird. Die Lösung blieb etwa 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann bei einer Badtemperatur von 25—35° eingeeengt, zunächst auf $\frac{1}{4}$ des Gesamtvolumens. Beim Kühlen mit Kältemischung schied sich in feinen, gelb-braunen Nadelchen ein Körper vom Roh-Schmp. 112° aus. Nach dem Einengen der Mutterlauge auf die Hälfte ihres Volumens wurde eine weitere Menge dieses Stoffes erhalten. Die Gesamtausbeute daran betrug 0.7 g. Über ihn wird weiter unten berichtet werden. Beim weiteren teil- weisen Eindampfen der alkohol. Mutterlauge fielen nach guter Kühlung 2.2 g eines Stoffes vom Roh-Schmp. 136° aus. Weitere 3.9 g dieser Substanz wurden erhalten, als man die Lösung vollkommen zur Trockne brachte. Sie ist ihrer Menge nach das Hauptprodukt der Reaktion und wurde als Jodmethylat des Kollidin-dicarbonsäure-esters (V) identi- fiziert. Zur Reinigung wurde sie mehrmals in absol. Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von absol. Äther wieder zur Abscheidung gebracht. Sie bildet dann feine, gelblich-weiße, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 142°.

0.1138, 0.1204 g Sbst.: 0.1812, 0.1926 g CO₂, 0.0598, 0.0660 g H₂O. — 0.1549 g Sbst.: 0.0894 g AgJ. — 0.0134 g Sbst. in 0.1544 g Campher (K = 400): 9° Depression. — 0.1018 g Sbst. in 18.85 g Essigester (K = 26.80): 0.038° Siedepunktserhöhung.

C₁₄H₁₉O₄N, CH₃J. Ber. C 44.2, H 5.5, J 31.2, Mol.-Gew. 407.
Gef. » 43.4, 43.6, » 5.9, 6.1, » 31.2, » 386, 386.

Zur sicheren Identifizierung haben wir unser Jodmethylat auch noch in das zugehörige Perchlorat (Schmp. 141°) und in das Pyridon-methid (VIII) (Schmp 72—73°) verwandelt, und ferner aus Kollidin-dicarbonsäure-ester dessen Jodmethylat als Vergleichssubstanz hergestellt.

Um den oben erwähnten Stoff, der sich bei der Behandlung des Tetra- hydro-dipyridyls mit Sodalösung zuerst in schönen Krystallen ausscheidet, dann aber wieder verschwindet, zu isolieren, wurden bei einem neuen Ver- such, ausgehend von 5.4 g Tetrahydro-dipyridyl und 2.4 g Jod, die Krystalle gleich nach ihrer Abscheidung durch Filtration von der Lösung getrennt. Ausbeute 1.4 g. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essig- ester, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin. Zur Reinigung wurde er mehrmals aus gewöhnlichem Alkohol unter Anwendung von wenig Tierkohle umgelöst. Man erhält ihn so in feinen, braun-roten Prismen, die bei 102—103° schmelzen. Ein Teil wandelt sich dabei allerdings in das Jodmethylat des Kollidin-dicarbonsäure-esters um, das aus' der Mutterlauge leicht gewonnen werden kann.

0.0996, 0.1312, 0.1188 g Sbst.: 0.1000, 0.1360, 0.1222 g CO₂, 0.0406, 0.0460, 0.0428 g H₂O. — 0.1018 g Sbst.: 1.95 ccm N (23°, 745 mm). — 0.2730, 0.2702 g Sbst.: 0.2906, 0.2876 g AgJ.

C₁₄H₁₉O₄N, CH₃J, J₂. Ber. C 27.2, H 3.4, N 2.1, J 57.6.
Gef. » 27.4, 28.3, 28.1, » 4.6, 3.9, 4.0, » 2.1, » 57.5, 57.5.

Das Produkt vom Schmp. 102—103° ist demnach ein Perjodid, aber merkwürdiger Weise nicht von einfacher, sondern doppelter Molekulargröße, wie folgende Bestimmungen zeigen.

0.1264 g Sbst. in 17.22 g Benzol ($K=26.1$): 0.015° Siedepunktserhöhung (nach Beckmann). — 0.1808 g Sbst. in 20.32 g Benzol ($K=26.1$): 0.020° Siedepunktserhöhung (nach Landsberger).

$[C_{14}H_{19}O_4N, CH_3J, J_2]_2$. Ber. Mol.-Gew. 1322. Gef. Mol.-Gew. 1288, 1161.

Trotz der wegen der Schwerlöslichkeit und des hohen Mol.-Gew. geringen Siedepunktserhöhung ist an der doppelten Molekulargröße kaum zu zweifeln.

Das perjodid-artig gebundene Jod läßt sich mit Thiosulfat titrieren. 0.1344 g Sbst. wurden in Alkohol gelöst und so weit mit Wasser verdünnt, daß gerade noch alles in Lösung blieb. Alsdann wurde Stärkelösung hinzugefügt und mit 0.1-n. Thiosulfatlösung auf farblos titriert. Verbrauch: 3.60 ccm 0.1-n. Thiosulfatlösung, entsprechend 0.0457 g oder 34% freiem Jod, statt der berechneten 38%.

Mit dieser Auffassung unseres Stoffes als Perjodid steht im besten Einklang, daß er auch, wenngleich nicht quantitativ, erhalten wird, wenn man auf das Jodmethylat des Kollidin-dicarbonsäure-esters freies Jod einwirken läßt.

Endlich sei noch das Ergebnis der Untersuchung des früher erwähnten Körpers vom Roh-Schmp. 112°, der als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Jod auf das Tetrahydro-dipyridyl erhalten wurde, mitgeteilt. Er entsteht auch in ganz kleiner Menge bei der Umsetzung des Jodmethylates mit Jod zum Perjodid. Zur Reinigung wurde er mehrmals aus absolutem Alkohol umgelöst und bildete dann feine, gelb-rote Nadelchen, die bei 114° schmolzen.

0.1032, 0.1114 g Sbst.: 0.1256, 0.1354 g CO_2 , 0.0426, — g H_2O . — 0.2186, 0.1066 g Sbst.: 5.9 ccm N (23°, 762 mm), 2.5 ccm N (23°, 767 mm). — 0.1072 g Sbst.: 0.0936 g AgJ. $C_{14}H_{19}O_4N, CH_3J \dots C_{14}H_{19}O_4N, CH_3J, J_2$. Ber. C 33.7, H 4.2, N 2.6, J 47.5. Gef. » 33.2, 33.2, » 4.6, —, » 3.1, 2.7, » 47.2.

Nach den Analysen enthält das Produkt auf 1 Mol. Jodmethylat noch 1 Atom Jod perjodid-artig gebunden. Es kann aber auch, was wir vorziehen, als Doppelverbindung aufgefaßt werden, entstanden durch Zusammenlagerung je eines Mol. Jodmethylat und Trijodid. In diese beiden Stoffe zerfällt es beim Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol. Das Trijodid fällt dabei aus, während das Jodmethylat in Lösung bleibt.

Spaltung des Tetrahydro-dipyridyls (VI) durch Sauerstoff.

14 g Tetrahydro-dipyridyl (VI) wurden in 100 ccm Benzol gelöst und die Lösung in einer Schüttelbirne mit Sauerstoff geschüttelt. Es wurde sogleich Sauerstoff in großer Menge absorbiert. Nachdem die 2 Atomen Sauerstoff pro Mol. Tetrahydro-dipyridyl entsprechende Menge von 593 ccm (16°, 760 mm) aufgenommen war, was nach 10 Min. der Fall war, wurde der Versuch unterbrochen. Vorversuche hatten gezeigt, daß zwar darüber hinaus auch weiterhin noch Sauerstoff aufgenommen wird, aber mit viel geringerer Geschwindigkeit. Die klare, bräunliche Benzol-Lösung wurde mit 1-n. HCl durchgeschüttelt und beide Lösungen getrennt.

Der in Salzsäure lösliche Teil wurde durch Eindampfen der Lösung im Vakuum isoliert. Er machte die größere Hälfte aus (10.5 g). Um aus dem Chlorhydrat die zugehörige Base freizumachen, wurde es in Wasser aufgenommen, mit 2-n. NaOH versetzt und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein rot-gelbes Produkt, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 72° zeigte, und durch

Misch-Schmelzpunkt und Perchlorat (Schmp. 141°) als Trimethyl-pyridon-methid-dicarbonssäure-ester (VIII oder IX) erkannt wurde.

Die Benzol-Lösung hinterließ beim Eindampfen im Vakuum etwa 3 g einer zähen, braun-schwarzen Schmiere. Sie wurde in Äther gelöst und mit verd. Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Verdampfen des Äthers blieben 2.2 g eines dickflüssigen, gelben Öles zurück, das im Hochvakuum destilliert wurde. Nach wenigen Tropfen Vorlauf ging unter 0.6 mm Druck bei 145—155° ein hellgelbes Öl über, das alsbald in der Vorlage zu rhombischen Täfelchen erstarrte. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Hexan lag der Schmp. bei 85°. Der Körper erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonssäure-ester (VII).

Bei der Behandlung des Tetrahydro-dipyridyls (VI) mit Sauerstoff war also in der Hauptsache Trimethyl-pyridon-methid-dicarbonssäure-ester (VIII) und als Nebenprodukt *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonssäure-ester (VII) entstanden.

Nach diesen Erfahrungen schien es günstiger, den Versuch von vornherein bei Gegenwart von wäßriger Salzsäure anzusetzen, um dadurch das Pyridon-methid sofort nach seiner Entstehung als Chlorhydrat in die wäßrige Lösung zu bringen und vor weiterem Angriff durch Sauerstoff zu schützen.

5 g Tetrahydro-dipyridyl (VI) wurden in 90 ccm Benzol gelöst und die Lösung zusammen mit 75 ccm 1-n.HCl in der Birne mit Sauerstoff geschüttelt. Innerhalb 4 Min. waren bereits 150 ccm Sauerstoff verbraucht. Nach ca. 20 Min. hörte die Sauerstoff-Aufnahme vollständig auf. Es waren dann 210 ccm (0°, 760 mm) verbraucht, statt der für 2 Atome Sauerstoff pro Molekül Tetrahydro-dipyridyl berechneten Menge von 200 ccm (0°, 760 mm). Wäßrige und benzolische Lösung wurden getrennt und jede für sich aufgearbeitet.

Die wäßrige Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gebracht, wobei das Destillat sorgfältig kondensiert wurde. Da sich darin durch Titansulfat deutlich Wasserstoffsperoxyd nachweisen ließ, wurde der Gehalt daran quantitativ bestimmt, und zwar in aliquoten Teilen jodometrisch, sowohl wie manganometrisch. Es wurden 0.0438 g (jodometrisch) bzw. 0.0468 g (manganometrisch) H_2O_2 gefunden. Wenn 1 Mol. Tetrahydro-dipyridyl 2 Atome Sauerstoff aufnimmt, und das entstehende Peroxyd im Sinne der im allgemeinen Teil angegebenen Gleichung (XIV) unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O_2 2 Mol. Pyridon-methid liefert, hätten 0.3035 g H_2O_2 entstehen müssen. Die gefundene Menge bleibt also weit hinter der berechneten zurück, was wegen der unvermeidlichen Verluste nicht überraschen darf.

Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung bleibt ein dickflüssiger gelber Rückstand, der mit wenig Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen und mit 20-proz. Perchlorsäure versetzt wurde. Es wurden so 4.8 g eines Perchlorats vom Roh-Schmp. 130° erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisieren liegt der Schmp. bei 141°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Perchlorat des Pyridon-methids zeigte keine Depression. Es ist also bei der Einwirkung von Sauerstoff das Pyridon-methid (VIII) entstanden, und zwar, wie sich bei der Umrechnung der Perchlorat-Menge ergibt, in einer Ausbeute von 3.6 g (= 75 % der Theorie).

Die Benzol-Lösung wurde mit CaCl_2 getrocknet und alsdann das Benzol im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde mit absol. Äther aufgenommen und die Lösung wiederum verdampft. Es hinterblieben 0.9—1.0 g eines gelblichen Öles, das z. T. zu rhombischen Täfelchen erstarrte. Zur Reinigung wurde es im Hochvakuum destilliert (Sdp._{0.3} 140—155°). Das übergelbende hellgelbe Öl erstarrte in der Vorlage. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Hexan lag der Schmp. bei 85°. Das Produkt erwies sich durch Schmp., Misch-Schmp und seine sonstigen

Eigenschaften als *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonensäure-ester (VII). Die Entstehung dieses Stoffes als Nebenprodukt ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein Teil des zunächst gebildeten bimolekularen Peroxydes, statt gleich vollständig in Wasserstoffsperoxyd und Pyridon-methid zu zerfallen, neben diesem ein monomolekulares Peroxyd liefert, das in der Benzol-Lösung bleibt und beim Aufarbeiten derselben in leicht zu erkennender Weise unter Sauerstoff-Abspaltung die obige Dihydro-Verbindung bildet.

Spaltung des Tetrahydro-dipyridyls (VI) durch Wasserstoff.

0.7410 g Tetrahydro-dipyridyl (VI) wurden in 80 ccm absol. Alkohol gelöst und unter Verwendung von 0.05 g Pd-Kolloid mit elementarem Wasserstoff geschüttelt. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. waren 28.7 ccm (0°, 760 mm) absorbiert, was einer Aufnahme von 2 Atomen (ber. 29.6 ccm) entspricht. Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme wurde die alkohol. Lösung im Vakuum bei niedriger Temperatur zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser und wenig Salzsäure zur Ausflockung des Palladiums versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen 0.6 g eines ziemlich dickflüssigen, hellgelben Öles.

Bei einem neuen Versuch, der in der gleichen Weise angesetzt wurde, verbrauchten 2.25 g Substanz 98.4 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) statt der berechneten 90.0 ccm, und es wurden 1.7 g des gelben Öles erhalten.

Beide Portionen des Reaktionsproduktes wurden vereinigt und im Hochvakuum destilliert. Unter 0.3 mm Druck ging zwischen 145° und 152° ein gelbes Öl über (1.9 g), das, um es analysenrein zu erhalten, nochmals destilliert wurde. Sdp._{0.13} 145—146°.

Das so erhaltene Öl ist an der Luft unbeständig und färbt sich von der Oberfläche aus, wahrscheinlich infolge von Oxydation, dunkel. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Wasser, verd. Salzsäure und verd. Natronlauge.

0.1805 g Sbst.: 0.4246 g CO₂, 0.1374 g H₂O. — 0.1220, 0.0962 g Sbst. in 18.68, 21.29 g Benzol: 0.122°, 0.088° Depression.

C₁₅H₂₃O₄N. Ber. C 64.1, H 8.2, Mol.-Gew. 281. Gef. C 64.2, H 8.5, Mol.-Gew. 268, 257.

Die Analysenzahlen und die Werte der Molekulargewichts-Bestimmungen dieses Körpers stimmen überein mit denen des festen *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonensäure-esters (VII) vom Schmp. 85°. Auch der Siedepunkt ist ungefähr derselbe. Trotzdem sind sie nicht identisch, sondern isomer, wie schon daraus hervorgeht, daß alle Bemühungen, das Öl zur Krystallisation zu bringen, vergeblich waren. Besonders beweist dies aber das ganz verschiedene Verhalten der beiden Stoffe bei ihrer Weiterhydrierung in Eisessig als Lösungsmittel und mit Platinmohr als Katalysator.

Hydrierung des öligen *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonensäure-esters (X).

2.2908 g Substanz wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 0.09 g Platinmohr als Katalysator und elementarem Wasserstoff hydriert. Es wurden 181 ccm (0°, 760 mm) absorbiert, statt der für 2 Atome Wasserstoff berechneten Menge von 183 ccm. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurde der Eisessig verdampft, der Rückstand mit Wasser und Sodälösung aufgenommen und ausgeäthert. Das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wurde im Hochvakuum destilliert. Sdp._{0.02} 110—122°.

0.2272 g Sbst.: 0.5302 g CO₂, 0.1814 g H₂O. — 0.3208 g Sbst. lieferten soviel NH₃, wie 11.96 ccm n_{10}^20 -HCl entspricht.

C₁₅H₂₅O₄N. Ber. C 63.6, H 8.9, N 5.0. Gef. C 63.7, H 8.9, N 5.2.

Den Analysen nach ist das Produkt als *N*-Methyl-tetrahydro-kollidin-dicarbonensäure-ester anzusprechen. In ätherischer Lösung mit ätherischer Pikrinsäure liefert es ein in gelben Rhomboedern kristallisierendes Pikrat, das nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 130—131° schmilzt. Nach Siedepunkten und dem Schmelzpunkte des Pikrates sind unsere Dihydro-Verbindung und die zugehörige Tetrahydro-Verbindung mit den entsprechenden Stoffen identisch, die Mumm und Hingst¹⁶⁾ durch Hydrierung von Trimethyl-pyridon-methid-dicarbonensäure-ester erhalten hatten.

Hydrierung des festen *N*-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonensäure-esters (VII) (Schmp. 85°).

1.5960 g Substanz wurden unter Verwendung von 0.1 g Platinmohr mit elementarem Wasserstoff geschüttelt. Es wurden nur 42.1 ccm aufgenommen, während für 2 Atome Wasserstoff schon 127 ccm berechnet werden. Bei einem anderen Versuch war die verbrauchte Menge etwas größer, blieb aber auch weit hinter der erwarteten zurück.

Die Hydrierung bleibt hier also unvollkommen, und bei der Aufarbeitung der Versuche zeigte sich denn auch, daß eine beträchtliche Menge des Ausgangsmaterials unverändert geblieben war.

Die Eisessig-Lösung wurde nach dem Abfiltrieren des Platinmohrs auf dem Wasserbade eingedampft, das zurückbleibende Öl mit stark verd. Salzsäure aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Dabei geht das unveränderte Ausgangsmaterial in den Äther. Die wäßrige Lösung wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert. Nach dem Verdampfen hinterblieb ein dickflüssiges Öl, das im Hochvakuum bei 0.4 mm Druck zwischen 120—135° überdestillierte. Nach der Analyse ist vollkommene Hydrierung eingetreten.

20.530 mg Sbst.: 47.070 mg CO₂, 16.895 mg H₂O.

C₁₅H₂₇O₄N. Ber. C 63.1, H 9.5. Gef. C 62.6, H 9.2.

Das Pikrat, das in derselben Weise wie oben hergestellt wurde, bildet rhombische Täfelchen von gelber Farbe und schmilzt bei 150°.

Um die Auffassung des Reduktionsproduktes als *N*-Methyl-hexahydro-kollidin-dicarbonensäure-ester ganz sicherzustellen, ist von Hrn. W. Neuhaus¹⁷⁾ versucht worden, diesen Stoff und zugleich auch die zugehörige Tetrahydro-Verbindung auf andere Weise herzustellen. Es gelang dies durch Hydrierung des Methylsulfat-Anlagerungsproduktes an Kollidin-dicarbonensäure-ester nach Skita in wäßriger Lösung.

Hydrierung des Kollidin-dicarbonensäure-ester-Methylsulfats.

19 g Kollidin-dicarbonensäure-ester-Methylsulfat werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm 1-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, die noch 1 g Gummi arabicum enthält, versetzt. Die Hydrierung, die bei 1 Atm. Überdruck ausgeführt wird, ist nach 5—6 Stdn. beendet. Die Reaktionsflüssigkeit wird nun zunächst platinfrei gemacht, dann mit Natriumhydroxyd-Lösung im Überschuß versetzt und ausgeäthert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand stellt ein rotbraunes, leichtflüssiges Öl dar, das zum größten Teil aus *N*-Methyl-tetrahydro-kollidin-dicarbonensäure-ester, zum kleineren Teil aus der entsprechenden Hexahydro-Verbindung besteht. Zur Reinigung und Trennung des Basen-Gemisches wird das Öl in etwas

¹⁶⁾ loc. cit., S. 2310.

¹⁷⁾ Inaug.-Dissertat., Kiel 1923.

mehr als der berechneten Menge Salzsäure gelöst und durch Ausäthern der Lösung alle nicht basischen Produkte und Verunreinigungen beseitigt. Die so vorbereitete Lösung wird mit Natriumcarbonat gerade neutralisiert und die in Freiheit gesetzte Base ausgeäthert. Das nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers übrigbleibende Öl wird im Vakuum destilliert. Es siedet unter 11 mm Druck bei 155—157° und bildet ein gelbliches, leichtflüssiges Öl, das identisch ist mit dem oben beschriebenen *N*-Methyl-tetrahydro-kollidin-dicarbonensäure-ester.

0.1298, 0.1294, 0.1202 g Sbst.: 0.3046, 0.3031, 0.2789 g CO₂, 0.1050, 0.1013, 0.0933 g H₂O. — 0.1719, 0.1608 g Sbst.: 7.5 ccm N (20.5°, 760 mm), 7.2 ccm N (23°, 762 mm).

C₁₅H₂₅O₄N. Ber. C 63.6, H 8.9, N 5.0. Gef. C 64.0, 63.9, 63.3, H 9.0, 8.9, 8.7, N 5.0, 5.1.

Das Pikrat bildet schön ausgebildete, gelbe Rhomboeder vom Schmp. 131°.

0.1282, 0.1141 g Sbst.: 0.2332, 0.2090 g CO₂, 0.0641, 0.0536 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 762 mm).

C₂₁H₂₈O₁₁N₄. Ber. C 49.2, H 5.5, N 10.9. Gef. C 49.6, 49.9, H 5.6, 5.3, N 11.0.

Die durch genaues Neutralisieren mit Natriumcarbonat von der Tetrahydro-Verbindung befreite Lösung wird nunmehr mit Natriumcarbonat im Überschuß versetzt. Dadurch wird der viel stärker basische *N*-Methylhexahydro-kollidin-dicarbonensäure-ester frei gemacht. Er wird mit Äther aufgenommen und destilliert. Man erhält ihn auf diese Weise als gelbliches Öl mit stark basischen Eigenschaften. Sdp.₋₁₁ 162—164°.

0.1319, 0.1439 g Sbst.: 0.3049, 0.3332 g CO₂, 0.1153, 0.1267 g H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 6.48 ccm N (22°, 761 mm).

C₁₅H₂₇O₄N. Ber. C 63.1, H 9.5, N 4.9. Gef. C 63.1, H 9.8, 9.9, N 5.0.

Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in prächtigen, rhombischen Tafeln von kanariengelber Farbe und dem Schmp. 153°.

0.1221, 0.1004 g Sbst.: 0.2191, 0.1811 g CO₂, 0.0647, 0.0544 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 13.6 ccm N (21.5°, 752 mm).

C₂₁H₃₀O₁₁N₄. Ber. C 49.0, H 5.8, N 10.9. Gef. C 48.9, 49.2, H 5.9, 6.1, N 11.1.

Das Hydrochlorid krystallisiert aus Essigester in derben Krystallen vom Schmp. 66°; das Hydrobromid ebenso und schmilzt bei 48°. Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz erhält man aus Wasser in länglichen, weißen Prismen vom Schmp. 147°.

Die Identität mit dem weiter oben als *N*-Methylhexahydro-kollidin-dicarbonensäure-ester angesprochenen Körper wurde besonders durch Vergleich der beiden Pikrate sichergestellt. Sie haben die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, die gleiche Krystallform und den gleichen Schmp. Auch zeigte der Misch-Schmelzpunkt keine Depression.