

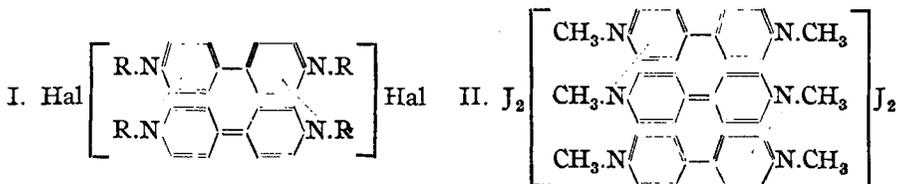
Substituenten		α $C_6H_5.C.CH_2.NH.R$ N.NH.R'		β $C_6H_5.C.CH_2.NH.R$ R'.HN.N	
R	R'	Menge %	Schmp. 0	Menge %	Schmp. 0
Phenyl	Phenyl		106.5	—	—
<i>p</i> -Tolyl	„	80	140	20	95
„	<i>o</i> -Tolyl	90	160—162	10	96—97
Phenyl	„	90	148.5	10	95—96
<i>o</i> -Tolyl	„		147—148	—	—
<i>o</i> -Anisyl	„	60	127—128	40	115—117
<i>p</i> -Anisyl	„	50	146	50	95—96
<i>p</i> -Chlor-phenyl	„		102—104	—	—
<i>as. m</i> -Xyllyl	„	50	137—138	50	75—77
<i>p</i> -Tolyl	<i>as. m</i> -Xyllyl		149—150	—	—
<i>o</i> -Tolyl	„		118—120	—	—
<i>p</i> -Tolyl	<i>o</i> -Anisyl		136—137	—	—
„	<i>o</i> -Chlor-phenyl	50	142	50	96
„	<i>m</i> - „		92	—	—
„	<i>p</i> - „		138	—	—
„	α -Naphthyl	60	147—158	40	84

**350. Bruno Emmert, Gerhard Jungck und Heinz Häffner:
Über chinhydron-artige Verbindungen des Dihydro- γ, γ' -dipyridyls.**

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

(Eingegangen am 8. September 1924.)

Vor einiger Zeit¹⁾ konnte gezeigt werden, daß Dipyridyl-Dihalogenbenzylate durch eine Reihe von Reduktionsmitteln, darunter auch durch Dimethyl-[tetrahydro-dikollidyl], in das halb-chinoide Tetrabenzyl-dipyridylviolett-halogenid (I) übergeführt werden. Als wir nun Dimethyl-



[tetrahydro-dikollidyl] auch auf Dipyridyl-Dijodmethylat zur Einwirkung brachten, entstand eine Substanz, die sich durch die Gestalt der Krystalle und deren dunkle, annähernd schwarze Farbe von den bisher bekannten Dipyridylviolett-halogeniden unterschied. In andern Eigenschaften ähnelt sie aber wieder dieser Körperklasse. So sind ihre Lösungen blau gefärbt. Diese Farbe verschwindet beim Schütteln mit Luft, und zwar rasch in wäßriger oder alkohol. Lösung, langsamer in Aceton und recht langsam in Pyridin²⁾.

¹⁾ B. 55, 2322 [1922], 56, 491 2068 [1923].

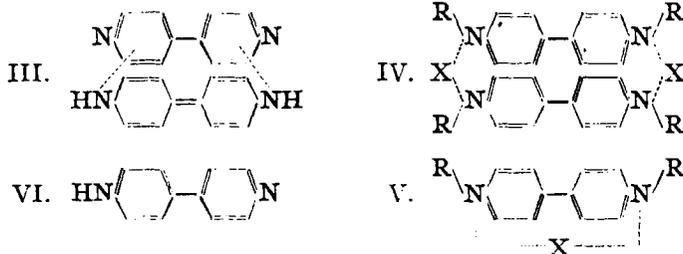
²⁾ vergl. Emmert u. Varenkamp, B. 55, 2326 [1922], 56, 496 [1923].

Bei längerem Schütteln der blauen alkohol. Lösung mit Natrium-amalgam tritt die rote Farbe des Dimethyl-[dihydro-dipyridyls] auf. Nach der Analyse besteht die Verbindung aus 1 Mol. Dimethyl-[dihydro-dipyridyl] und 2 Mol. Dipyridyl-Dijodmethylat. Auf eine derartige $\frac{1}{3}$ -chinoide Konstitution (II) läßt auch die Sauerstoffmenge schließen, welche von der Substanz in Eisessig-Lösung unter völliger Umwandlung in den benzoiden Bestandteil absorbiert wird.

Die neue Substanz unterscheidet sich also von den schon vorher bekannten Vertretern dieser Körperklasse nur durch ein anderes Verhältnis der chinoiden zur benzoiden Komponente. Auch bei anderen Chinhydronen sind derartige Varianten keine Seltenheit. Wir erinnern an das von Willstätter und Piccard³⁾ untersuchte $\frac{1}{3}$ -chinoide Wurstersche Blau. Dieselben Autoren haben auch $\frac{1}{4}$ - und $\frac{1}{5}$ -chinoide Substanzen beschrieben.

Wegen der blauen Farbe ihrer Lösungen sei die neue Substanz als Hexamethyl-dipyridylblau-jodid bezeichnet⁴⁾.

Bisher fehlte noch die den Dipyridylviolett-halogeniden zugrunde liegende Iminbase, also das meri-chinoide Dihydro-dipyridyl (III). Solche



Verbindungen konnten möglicherweise bei der Reduktion des Dipyridyls entstehen. Weidel und Russo⁵⁾ haben schon vor vielen Jahren beobachtet, daß Natrium-amalgam eine wäßrige Lösung von Dipyridyl grün färbt. Bei längerer Reduktion in der Wärme tritt wieder Entfärbung ein, worauf schließlich Zersetzung und Verharzung erfolgt. Nach unserer Beobachtung färbt sich die Lösung nicht eigentlich grün, sondern es scheidet sich eine fein verteilte grüne Substanz aus. Vorteilhaft kann die Reduktion auch in Methylalkohol vorgenommen werden. Die Substanz ist schon in feuchtem Zustand sehr empfindlich gegen Luft-Sauerstoff. In trockenem Zustand oxydiert sie sich unter starker Erwärmung⁶⁾. Bei einer derartig energischen Reaktion entstehen neben Dipyridyl noch andere, bis jetzt nicht identifizierte Produkte.

Das von Dimroth und Frister⁷⁾ dargestellte Dipyridylviolett-chlorid ist das Chlorhydrat der zu erwartenden Iminbase. In Übereinstimmung damit löst sich die neue Substanz in verd. Salzsäure mit der violetten Farbe dieser Verbindung. Eine solche Lösung nimmt pro Mol. Substanz (III) ein Atom

³⁾ B. 41, 1474, 3245 [1908].

⁴⁾ Arbeiten, um auch andere derartige teil-chinoide Substanzen herzustellen und ihre Entstehungsbedingungen zu ermitteln, sind im Gang.

⁵⁾ M. 3, 867 [1882].

⁶⁾ Trotzdem dauert es einige Zeit, bis die grüne Farbe völlig verschwunden ist, da sich eingeschlossene Partikelchen nur langsam oxydieren.

⁷⁾ B. 55, 3693 [1922].

sauerstoff auf, wobei Dipyridyl entsteht⁸⁾). Dadurch ist die neue Verbindung als halb-chinoides Dihydro-dipyridyl gekennzeichnet.

Weitz, König und v. Wistinghausen⁹⁾ geben den von Emmert und Varenkamp aufgefundenen Tetrabenzyl-dipyridylviolett-halogeniden nicht die von uns gebrauchte meri-chinoide Formel I, sondern sie nehmen Formeln IV und V an, die nur benzoide, radikal-artige Reste enthalten und in denen jedes Halogenatom durch zwei „halbe Haupt- (Elektro-)Valenzen“¹⁰⁾ gebunden ist. Diese Formeln scheinen eine unmittelbare Stütze zu finden durch die von den genannten Autoren mit dem Chlorid in siedendem Methylalkohol ausgeführten Mol.-Gew.-Bestimmungen, deren Werte (im Mittel 189) mit den obigen Formeln IV und V unter der Voraussetzung sehr gut übereinstimmen, daß die Substanz nahezu völlig ionisiert ist. Als wir ebenfalls solche Bestimmungen nach einer etwas anderen Methode mit allen Vorsichtsmaßregeln ausführten, fanden wir Werte, welche zwischen 227 und 302 (Mittel 255) schwankten und somit, wenn man mit Weitz nahezu völlige Ionisation annimmt, mit dem scheinbaren, aus unserer Chinhydron-Formel (I) berechneten Mol.-Gew. 249 übereinstimmen. Wir glauben übrigens, daß die ganze Methode wenig geeignet ist, eine Entscheidung zu treffen, da Mol.-Gew.-Bestimmungen in Methylalkohol, insbesondere wenn unter dem Druck einer indifferenten Atmosphäre gearbeitet werden muß, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind¹¹⁾, und da ferner über die Ionisation der Substanz nichts ausgesagt werden kann.

Will man wie Weitz unsere Tetraalkyl-dipyridylviolette als Radikale auffassen, so muß man konsequenter Weise auch der Iminbase die Ammoniumformel VI zuschreiben. Eine Substanz dieser Formulierung müßte aber voraussichtlich ebenso wie das Ammonium wenigstens bei Zimmertemperatur spontan Wasserstoff abspalten und in das tertiäre Amin (Dipyridyl) übergehen¹²⁾.

Durch die in dieser Arbeit neu beschriebenen Substanzen II und III wird die Analogie der besprochenen Körperklasse zu den Chinonen und Chinhydronen eine vollkommene, und wir sind der Ansicht, daß dieses auch durch die Wahl der Nomenklatur in vollem Maße betont werden muß.

Auf die von Weitz aus der Zersetzungsspannung der Dipyridyl-Dihalogenalkylate gezogenen Schlüsse wollen wir erst später eingehen, da die von Weitz angekündigte Abhandlung „Über die Elektroaffinität ringförmiger Ammonium-Radikale“ noch nicht erschienen ist.

⁸⁾ In Methylalkohol und besonders in Wasser werden wechselnde und häufig größere Sauerstoff-Absorptionen beobachtet. Die Oxydationswirkung kann also in neutraler Lösung gelegentlich teilweise weitergehen. Über eine ähnliche Beobachtung bei den Tetraalkyl-dipyridylvioletten vergl. B. 56, 499 [1923].

⁹⁾ B. 57, 159 [1924].

¹⁰⁾ loc. cit., Anm. 30.

¹¹⁾ Wie schwierig Mol.-Gew.-Bestimmungen in siedendem Methylalkohol sind, geht schon daraus hervor, daß dessen Konstante von verschiedenen Autoren mit Werten zwischen 0.84 und 0.93 bestimmt wurde. Literatur vergl. Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 798. Weitz rechnet mit der Konstante 0.93; wir haben, um vergleichbare Werte zu erhalten, die gleiche Konstante benutzt.

¹²⁾ Formal läßt sich natürlich auch für das Hexamethyl-dipyridylblau eine Radikalformel denken.

Beschreibung der Versuche.

Hexamethyl-dipyridylblau-jodid.

Das als Reduktionsmittel verwendete Dimethyl-[tetrahydro-dikollidyl] wurde nach den Angaben von Emmert und Werb¹³⁾ hergestellt, nur wurde das Reaktionsgemisch aus Methyl-kollidiniumjodid-Lösung und Natrium-amalgam von vornherein mit dem gleichen Volumen Äther überschichtet. Nach 36 Stdn. wurde die Einwirkung unterbrochen.

Unter der schon früher¹⁴⁾ beschriebenen Versuchsanordnung zum Ausschluß von Luft wurden 1 bis 1.6 g Dimethyl-[tetrahydro-dikollidyl] in 500 ccm siedenden Alkohol gegeben; dann wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und die äquimolekulare Menge Dipyridyl-Dijodmethylat, gelöst in 80—100 ccm Wasser, langsam zugegeben. Die nunmehr tiefblaue Lösung wurde innerhalb von 2 Stdn. auf ca. 100 ccm abdestilliert und möglichst langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Hexamethyl-dipyridylblau-jodid scheidet sich in oft 1 cm langen, dünnen Prismen von rhombenförmigem Querschnitt aus. Es wurde (bei Luftzutritt) abgesaugt und mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0.4—0.8 g.

Die nunmehr braungefärbte Mutterlauge der Krystalle wurde zur Trockene verdampft. Beim Extrahieren des Rückstands mit kaltem Alkohol hinterblieb unverbrauchtes Dipyridyl-Dijodmethylat in reichlicher Menge. Die alkohol. Lösung enthielt nur harzige Massen. Methyl-kollidiniumjodid¹⁵⁾ konnte in ihr nicht nachgewiesen werden. Die Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle] vermögen also das Halogen des Dipyridyl-Halogenalkylats noch an anderer Stelle als am Stickstoffatom aufzunehmen.

Der obige Versuch verlief immer in derselben Weise, gleichgültig, ob in der Kälte oder in der Wärme gearbeitet wurde, ob zu Beginn des Versuches alles Dimethyl-[tetrahydro-dikollidyl] gelöst war oder nicht.

Jede der zu den folgenden Analysen verwendeten Substanzproben des Hexamethyl-dipyridylblau-jodids entstammt einem besonderen Versuch.

0.3668 g Stbst.: 0.5328 g CO₂, 0.1232 g H₂O. — 0.2950 g Stbst.: 0.4283 g CO₂, 0.1070 g H₂O. — 0.2514 g Stbst.: 0.2246 g AgJ.

C₃₆H₄₂N₆J₄. Ber. C 40.54, H 3.97, J 47.63. Gef. C 39.63, 39.61, H 3.75, 4.07, J 48.21.

Das Hexamethyl-dipyridylblau-jodid ist in trockner Luft sehr beständig. Erst nach Wochen färbt es sich bräunlich. Die Substanz löst sich bei Zimmertemperatur schwer in Wasser und Alkohol, leichter in der Hitze. Auch in Aceton, Chloroform, Pyridin und Anilin ist die Löslichkeit nur gering.

Die quantitative Oxydation der Substanz mit Luft-Sauerstoff wurde in der früher¹⁶⁾ angegebenen Weise ausgeführt. Wohl infolge der Schwerlöslichkeit nimmt die Oxydation viel Zeit (etwa 24 Stdn.) in Anspruch, wodurch die Genauigkeit der Werte etwas leiden muß. Während der Oxydation scheidet die Substanz schwer lösliches, rotes Dipyridyl-Dijodmethylat und sehr wenig amorphe Substanz aus. Auch aus dem Eisessig konnte durch Eindampfen mit Jodwasserstoffsäure fast reines Dipyridyl-Dijodmethylat erhalten werden.

0.6524 g Stbst. verbrauchten 8.90 ccm O₂ (21.8°, 751 mm). — 0.8400 g Stbst. verbrauchten 10.0 ccm O₂ (22.5°, 748 mm). Das heißt: 1 Mol. C₃₆H₄₂N₆J₄ verbrauchte 1.15 bzw. 1.0 Grammatome O₂.

¹³⁾ B. 55, 1356 [1922].

¹⁴⁾ B. 55, 2324 [1922].

¹⁵⁾ vergl. B. 56, 500 [1923].

¹⁶⁾ B. 56, 498 [1923].

$\frac{1}{2}$ -chinoid. Dihydro- γ, γ' -dipyridyl.

Die Reduktion des Dipyridyls wurde in einer Saugflasche von ca. 200 ccm Inhalt vorgenommen, deren Ansatzrohr durch eine kurze Schlauchverbindung mit dem von Schlenk, Weidel und Herzenstein¹⁷⁾ beschriebenen Filtrierapparat verbunden war. 4 g Dipyridyl-Hydrat wurden in 50 ccm Methylalkohol des Handels gelöst und unter ständigem Durchleiten von luftfreiem Wasserstoff eine Stde. mit 1 $\frac{1}{2}$ -proz. Natrium-amalgam behandelt. Das Chinhydron scheidet sich als grüne lockere Masse aus, die nach dem Aufschütteln nur langsam zu Boden sinkt. Sie wurde durch entsprechendes Neigen des Reaktionsgefäßes auf das Filter gebracht und dort mit luftfreiem absol. Methylalkohol gewaschen und unter Erwärmen auf ca. 30° im Wasserstoffstrom getrocknet. Da die Substanz am Filter haftet, muß sie zunächst durch vorsichtiges Einführen eines Glasstabes aufgelockert werden. Dann ließ sie sich leicht in ein von Wasserstoff durchströmtes (gewogenes) Kugelhörnchen überführen, welches alsbald auf beiden Seiten zugeschmolzen wurde. Die Substanz bildet so tiefgrüne Blättchen, deren Krystallstruktur sich jedoch nicht mit voller Sicherheit feststellen ließ. Ausbeute ca. 0.25 g.

Die Sauerstoff-Absorption wurde in der schon beschriebenen Apparatur unter Verwendung von 50 ccm verd. Salzsäure als Lösungsmittel vorgenommen. Die Substanz geht allmählich mit blauvioletter Farbe in Lösung. Nach wenigen Minuten war bei kräftigem Schütteln dauernde Entfärbung eingetreten.

Versuche in n_{20} - bis n_{10} -Salzsäure. 0.2410 g Sbst. verbrauchten 10.6 ccm O₂ (23°, 751 mm). — 0.2405 g Sbst.: 9.3 ccm O₂ (18°, 751 mm). — 0.2252 g Sbst.: 8.7 ccm O₂ (19°, 749 mm). — 0.2834 g Sbst.: 12.1 ccm O₂ (0°, 752 mm). — 0.2438 g Sbst.: 9.0 ccm O₂ (20°, 746 mm). — 0.2286 g Sbst.: 8.5 ccm O₂ (21°, 742 mm). — 0.2412 g Sbst.: 8.3 ccm O₂ (18°, 754 mm). Das heißt: 1 Mol. C₂₀H₁₈N₄ verbrauchte 1.09, 0.98, 0.98, 1.17, 0.92, 0.92, 0.88 Grammatome Sauerstoff.

Versuch in 5-proz. Salzsäure: 0.1875 g Sbst.: 7.4 ccm O₂ (24°, 753 mm). Das heißt: 1 Mol. C₂₀H₁₈N₄ verbrauchte 0.98 Grammatome Sauerstoff.

Die Lösungen wurden nach Zusatz von etwas konz. Salzsäure zur Trockene gebracht. Der Rückstand entsprach sehr nahe der berechneten Menge Dipyridyl-Chlorhydrat. Er löste sich bis auf einen kleinen amorphen Rest in Wasser. Auf Zusatz von konz. Ammoniak fiel in guter Ausbeute das durch seine haarförmigen Krystalle wohlcharakterisierte Dipyridyl-Hydrat.

Mol.-Gew.-Bestimmungen von Tetrabenzyl-dipyridylviolettchlorid in Methylalkohol.

(Bearbeitet von Rolf Kuhn¹⁸⁾).

Die Versuche wurden in CO₂-Atmosphäre ausgeführt. Auf den Kippschen Apparat folgten nach den üblichen Wasch- und Trocken-Apparaten zwei heiße Kupferspiralen, dann zwei große Flaschen, um kleine momentane Druckschwankungen auszugleichen. Der Boden dieser Flaschen war mit Phosphorpentoxyd bestreut. Die zweite Flasche war mit dem Kühler des Siedeapparates verbunden. Die erste trug eine nach abwärts gebogene Röhre (mit Hahn), die etwa 1 cm tief in Wasser tauchte. Aus ihr entwich überschüssiges Gas, sobald der Druck 1 cm über Atmosphärendruck stieg. War der Kippsche Apparat vorsichtig geöffnet, der Siedeapparat geschlossen, so stellte sich durch diese einfache Vorrichtung während der ganzen Mol.-Gew.-Bestimmung der Druck so konstant ein, daß ein mit der zweiten Flasche verbundenes Wassersäulen-Manometer nur Schwankungen von 1 mm ausführte. Als Siedeapparat benutzten wir den von Beck-

¹⁷⁾ A. 372, 1 [1910], Fig. Ia.

¹⁸⁾ in Gemeinschaft mit Hrn. Ernst Diefenbach.

mann für Heizung durch strömenden Dampf konstruieren¹⁹⁾. Da wir fanden, daß ein gleichmäßiges Laufen des Kühlers für einen konstanten Siedepunkt wesentlich ist, wurde er aus einem Kasten mit Wasserüberlauf gespeist. Die Substanz befand sich zunächst in einem sehr dünnwandigen Kügelchen unter der Thermometerkugel. Nachdem sich im Siederaum Konstanz der Temperatur während einiger Minuten eingestellt hatte, wurde das Kügelchen durch eine kurze Senkung des Thermometers zerbrochen. Sobald für 1—2 Min. wiederum Konstanz eingetreten war²⁰⁾, wurde der Thermometerstand und nach Öffnen des Apparates das Volumen des Methylalkohols abgelesen.

Verwendet wurde Methylalkohol „Kahlbaum“, der nach der Methode von Bjerrum²¹⁾ getrocknet war. Die Versuche wurden mit 5 verschiedenen Substanzproben ausgeführt.

0.2963 g Subst., 11.30 ccm²²⁾ Lösungsmittel: $\Delta = 0.122^\circ$. — 0.3074 g Subst., 11.90 ccm Lösungsmittel: $\Delta = 0.124^\circ$. — 0.2659 g Subst., 13.3 ccm Lösungsmittel: $\Delta = 0.082^\circ$. — 0.2793 g Subst., 13.9 ccm Lösungsmittel: $\Delta = 0.110^\circ$. — 0.3113 g Subst., 11.5 ccm Lösungsmittel: $\Delta = 0.140^\circ$. — 0.2495 g Subst., 11.5 ccm Lösungsmittel: $\Delta = 0.112^\circ$. — 0.2983 g Subst., 11.5 ccm Lösungsmittel: $\Delta = 0.133^\circ$. — 0.3091 g Subst., 14.4 ccm Lösungsmittel: $\Delta = 0.100^\circ$.

$C_{18}H_{44}N_4Cl_2$. Ber. Mol.-Gew. 747. Gef. Mol.-Gew. 267, 258, 302, 227, 240, 240, 242, 266.

Bei der Prüfung der Methode durch Mol.-Gew.-Bestimmungen anderer Substanzen, nämlich Acetanilid und Campher, fanden wir:

C_8H_9ON . Ber. Mol.-Gew. 135. Gef. Mol.-Gew. 149, 131, 138.

$C_{11}H_{14}O$. Ber. Mol.-Gew. 152. Gef. Mol.-Gew. 170, 159.

351. C. N. Riiber: Lösungsvolumen und Refraktionskonstante des α - und β -Methylglykosids. (IV.¹⁾ Mitteilung über Mutarotation.)

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Drontheim.]

(Eingegangen am 20. September 1924.)

Bekanntlich sind zwei in kristallisiertem Zustande gewinnbare, wohldefinierte Mono-methylglykoside bekannt. Die eine, als α -Methylglykosid bezeichnete Verbindung (Schmp. 165—166⁰, $[\alpha]_D = +157.5^\circ$) wurde von Emil Fischer dargestellt²⁾, die zweite Verbindung, das β -Methylglykosid (Schmp. 104—105⁰, $[\alpha]_D = \div 31.85^\circ$), wurde von A. van Ekenstein aufgefunden³⁾.

Die erste Verbindung wird von Invertin, die andere von Emulsin hydrolytisch in Glucose und Methylalkohol gespalten. E. F. Armstrong⁴⁾ nimmt an, daß das α -Methylglykosid der α -Glucose entspricht, weil es während seiner enzymatischen Spaltung eine schnelle Abnahme des Drehungsvermögens erleidet, wenn Alkali zugesetzt wird (wie es bekanntlich bei frischen

¹⁹⁾ Ph. Ch. 40, 144 [1902].

²⁰⁾ Da sich das Flüssigkeits-Volumen im Siederaum langsam vermehrt, müßte nach einiger Zeit ein sehr langsames Fallen der Temperatur eintreten. Wie besondere Versuche zeigten, war dieses innerhalb von 5—10 Min. noch nicht der Fall. Wir vermuten, daß durch eine langsame Zersetzung der Substanz Kompensation eintritt. Übrigens fand auch Weitz, B. 57, 165 [1924], entsprechend seiner Apparatur, daß nach dem ersten Stillstand des Thermometers die Temperatur noch etwas anstieg.

²¹⁾ B. 56, 894 [1923].

²²⁾ Bei der Berechnung wurde das spez. Gew. des heißen Methylalkohols zu 0.75 angenommen.

¹⁾ III. Mitteilung: B. 57, 1599 [1924]. ²⁾ B. 26, 2405 [1893].

³⁾ R. 13, 184 [1894]. ⁴⁾ Soc. 83, 1307 [1903].