

verd. Salzsäure angesäuert und längere Zeit in Eis stehen gelassen. Man erhält ein lehmfarbenes, mikrokristallines Pulver, aus Wasser kleine, rhombische Nadeln vom Zers.-Pkt. 230—235°. Ausbeute mindestens 80% d. Th.

Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform, Ligroin, leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig.

0.1530 g Sbst.: 10.3 ccm N (21°, 764 mm, 50-proz. KOH).

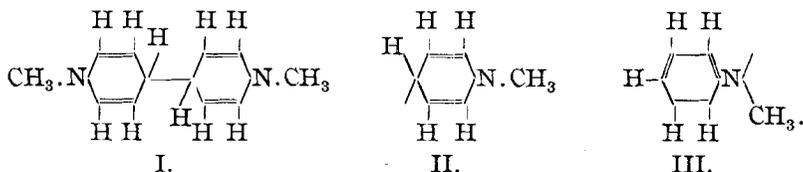
$C_{10}H_7O_3N$  (189.1). Ber. N 7.91. Gef. N 7.85.

## 254. Otto Mumm und Hans Ludwig: Zur Kenntnis der *N,N'*-Di-alkyl-[tetrahydro-dipyridyle]<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 3. Juni 1926.)

Die zuerst von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Natrium-amalgam auf Alkyl-pyridinium-halogenide erhaltenen *N,N'*-Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle] (I) haben bei der Prüfung der Frage nach der Existenz freier Ammonium-Radikale eine bedeutende Rolle gespielt. Da ihre Lösungen ähnliche Farberscheinungen zeigten, wie das in Triphenyl-methyl zerfallende Hexaphenyl-äthan, suchte man anfangs auch hier die Erklärung in einer einfachen Radikal-Dissoziation, wobei es dahingestellt bleiben konnte, ob die freie Valenz sich am Kohlenstoff (II) oder am Stickstoff (III) befindet.



Später ist dann aber der Nachweis erbracht worden, daß diese Annahme nicht zutrifft, daß das „Triphenyl-methyl-Phänomen“ vielmehr auf höher molekulare Verbindungen zurückzuführen ist, die durch Weg-oxydation der beiden  $\gamma$ -Wasserstoffatome in den Tetrahydro-dipyridylen (I) entstanden sind, und nach Emmert und Varenkamp<sup>3)</sup>, sowie Dimroth und Frister<sup>4)</sup> der Klasse der Chinhydrone angehören, während E. Weitz und K. Fischer<sup>5)</sup> sie als Subhalogenide von Di-pyridinium-Radikalen auffassen.

Viel durchsichtigerer Verhältnisse ließen sich schaffen, wenn durch Ersatz wenigstens der  $\gamma$ - und  $\alpha$ -, möglichst aber aller Wasserstoffatome durch geeignete Substituenten derartige Komplikationen ausgeschlossen wurden. Diese Bedingungen erfüllte der früher von uns in Gemeinschaft mit O. Roder<sup>6)</sup> hergestellte und seinen Eigenschaften nach erforschte Oktamethyl - [tetrahydro - dipyridyl] - tetracarbonsäure - ester (V, R =  $CH_3$ ).

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: O. Mumm, O. Roder und H. Ludwig, B. 57, 865 [1924].

<sup>2)</sup> B. 14, 1503 [1881].

<sup>3)</sup> B. 55, 2322 [1922], 56, 491 [1923].

<sup>4)</sup> B. 55, 3693 [1922].

<sup>5)</sup> B. 59, 432 [1926].

<sup>6)</sup> loc. cit.

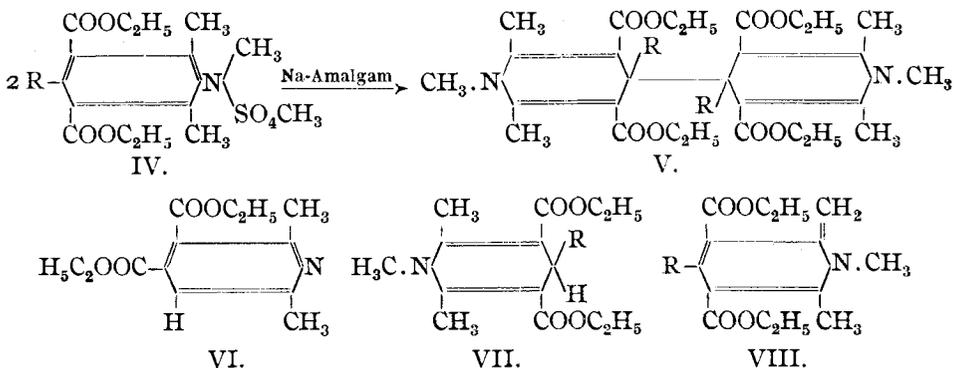
Bei der Fortsetzung unserer Untersuchung kam es uns vor allen Dingen darauf an, zu prüfen, welchen Einfluß die Natur der  $\gamma$ -Substituenten auf die Festigkeit der C-C-Bindung zwischen den beiden Kernen, bzw. auf den Verlauf der Hofmannschen Reaktion (IV  $\rightarrow$  V) überhaupt, ausübt. Um Vergleiche ziehen zu können, durfte dabei natürlich an dem Gesamtbau des Moleküls sonst nichts geändert werden.

Als für unsere Versuche sehr geeignetes Ausgangsmaterial standen uns die nach der Hantzschschen Synthese leicht zugänglichen  $\gamma$ -substituierten Lutidin-dicarbonensäure-ester zur Verfügung. Hatten wir uns früher auf das Studium der Methyl-Verbindung, des Kollidin-dicarbonensäure-esters, beschränkt, so zogen wir jetzt die entsprechenden  $\gamma$ -Äthyl-,  $\gamma$ -*i*-Butyl-,  $\gamma$ -Furyl- und  $\gamma$ -Phenyl-lutidin-dicarbonensäure-ester mit in den Kreis unserer Untersuchung und im Anschluß daran auch noch den in  $\gamma$ -Stellung eine Carboxäthylgruppe enthaltenden, sonst allerdings etwas anders gebauten Dimethyl-cinchomeronsäure-ester (VI).

Ihre Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukte (IV) wurden in schwach essigsaurer Lösung unter guter Kühlung mit Natrium-amalgam behandelt mit dem Erfolge, daß die Reaktion bei den beiden aliphatisch substituierten im großen und ganzen den gleichen Verlauf nahm, wie bei dem früher untersuchten Kollidin-dicarbonensäure-ester. Es entstanden Tetrahydro-dipyridyle (V), die, wie zu erwarten war, das „Triphenylmethyl-Phänomen“ nicht zeigen, in Bezug auf die Leichtigkeit, mit der die Bindung zwischen den beiden Pyridin-Kernen gesprengt wird, aber allen bisher untersuchten Vertretern dieser Körperklasse, und zwar auch der Methyl-Verbindung, weit überlegen sind. Das bis jetzt vorliegende experimentelle Material läßt schon deutlich den starken Einfluß erkennen, den die Natur der  $\gamma$ -Substituenten ausübt. Sind diese Methylgruppen, so ist die Bindung zwischen den beiden Kernen viel weniger fest, als wenn sie Wasserstoffatome sind, wie bei dem durch Reduktion von Lutidin-dicarbonensäure-ester erhaltenen Tetrahydro-dipyridyl<sup>7)</sup>, und fester als bei Äthyl und *i*-Butyl, welch letzteres von allen bisher zur Untersuchung gekommenen Radikalen die stärkste auflockernde Wirkung ausübt. Es scheint also die Haftfestigkeit der Kerne aneinander unter sonst gleichen Bedingungen mit wachsender Molekulargröße der  $\gamma$ -Substituenten abzunehmen.

Bei dem  $\gamma, \gamma'$ -Di-*i*-butyl-[tetrahydro-dipyridyl] (V, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) könnte man aus den Ergebnissen der Molekulargewichts-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol als Lösungsmittel wegen der viel zu niedrigen Werte sogar auf einen sehr weitgehenden Zerfall in freie Radikale schließen, wenn nicht die wenig intensive Farbe der Lösung, die Abhängigkeit der gefundenen Molekulargewichte von der Dauer der Bestimmung und die Unmöglichkeit der Rückgewinnung des Tetrahydro-dipyridyls aus der Lösung dagegen sprächen. Die Radikal-Dissoziation ist hier also nur vorgetäuscht. In Wirklichkeit tritt ein Zerfall in je ein Molekül *N*-Methyl-dihydro-*i*-butyl-lutidin-dicarbonensäure-ester (VII) und  $\alpha$ -*i*-Butyl-pyridon-methid (VIII) ein, der um so weiter fortschreitet, je länger der Versuch dauert, und dem vielleicht allerdings ein Zerfall des Tetrahydro-dipyridyls in freie Radikale vorausgeht.

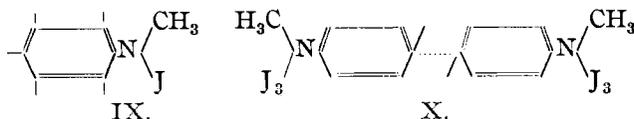
<sup>7)</sup> O. Mumm und W. Beth, B. 54, 1591 [1921].



In gleicher Weise wandelt dieser Stoff, ebenso wie übrigens die entsprechende Äthylverbindung (V,  $R = C_2H_5$ ), sich auch in anderen Lösungsmitteln und sogar schon in trockenem Zustande um, besonders beim Erwärmen. Dieses Verhalten erschwert die Reindarstellung von Verbindungen dieser Art sehr, da sie naturgemäß nur bei sehr tiefer Temperatur umkrystallisiert werden können.

Besonders eingehend haben wir die Eigenschaften des  $\gamma, \gamma'$ -Di-*i*-butyl-[tetrahydro-dipyridyls] (V,  $R = C_4H_9$ ) studiert und sie in jeder Hinsicht mit unserer früher<sup>8)</sup> diskutierten Anschauung, welche die große Reaktions-Fähigkeit dieser Körperklasse den Partialvalenzen am *N*- und  $\alpha$ -C-Atom zuschreibt, in Einklang gefunden. Nur macht sich hier noch eine Zunahme der Reaktions-Fähigkeit bemerkbar, offenbar weil der Ersatz der Methylene in  $\gamma$ -Stellung durch die höher molekularen *i*-Butylgruppen eine Schwächung des an den  $\gamma$ -C-Atomen wirksam werdenden Betrages der zersplitterten Valenz und also eine Stärkung der Partialvalenzen an den anderen beiden Stellen des Moleküls zur Folge hat.

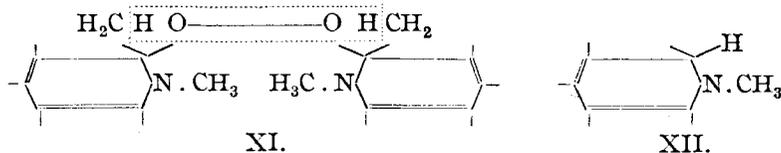
Jod greift am Stickstoff an und spaltet die Verbindung in zwei Moleküle *i*-Butyl-lutidin-dicarbonsäure-ester-Jodmethylat (IX). Kommt es im Überschuß zur Einwirkung, so entsteht ein bimolekulares Perjodid (X). Hier reicht offenbar der an den  $\gamma$ -C-Atomen übrig bleibende Valenzbetrag noch aus, um die beiden Kerne durch eine Partialvalenz miteinander zu verknüpfen. Beim Wegtitrieren des perjodid-artig gebundenen Jods erfolgt natürlich sofort die Spaltung.



Kommen elementarer Sauerstoff oder Wasserstoff, die stürmisch reagieren, zur Einwirkung, so tritt die Partialvalenz am  $\alpha$ -C-Atom in Funktion, ebenfalls mit dem Erfolge, daß das Molekül des Tetrahydro-dipyridyls zwischen den beiden Kernen auseinanderbricht. Die Reaktion mit Sauerstoff führt über ein Peroxyd (XI) unter Abspaltung von Wasserstoff-superoxyd, das nachgewiesen wurde, zu dem  $\gamma$ -*i*-Butyl-pyridon-

<sup>8)</sup> O. Mumm, O. Roder und H. Ludwig, B. 57, 870 [1924].

methid (VIII,  $R = C_4H_9$ ). Wasserstoff liefert den mit der beim Selbstzerfall entstehenden Dihydro-Verbindung (VII) isomeren *N*-Methyl- $\gamma$ -*i*-butyl- $\alpha$ -dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester (XII).



Nach allen beim Studium der Tetrahydro-dipyridyle gesammelten Erfahrungen war mit Sicherheit vorauszusehen, daß die Einführung von Phenyl oder Furyl ( $V$ ,  $R = C_6H_5$  oder  $C_4H_3O$ ) an Stelle der relativ niedrig molekularen aliphatischen Reste der bisher untersuchten Verbindungen den Zusammenhalt der beiden Molekülhälften noch mehr lockern würde. Ja, es mußte sogar mit der Möglichkeit einer so starken Schwächung der Valenzen am  $\gamma$ -C-Atom gerechnet werden, daß bei der Durchführung der Hofmannschen Reaktion der Zusammenschluß zweier Moleküle zum Tetrahydro-dipyridyl ausblieb. In diesem Falle konnte das Auftreten freier Radikale erwartet werden.

Die Berechtigung dieser Überlegungen beweist eine kürzlich erschienene Arbeit von Ziegler und Fries<sup>9)</sup>, in der die gleiche Reaktion, die wir am Kollidin-dicarbonsäure-ester und ähnlichen Verbindungen studiert hatten, nämlich die Einwirkung von Natrium-amalgam auf das Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukt ( $IV \rightarrow V$ ), mit dem 2.4.6-Triphenyl-pyridin durchgeführt wird. Als Reaktions-Produkt wurde dabei eine intensiv gefärbte, sehr empfindliche Substanz beobachtet, in der die Verfasser wohl mit Recht das „sehr wenig assoziationsfähige, wenn nicht völlig monomolekulare Radikal“ vermuten.

Bei den eigenen Versuchen erfüllten sich unsere Erwartungen nur teilweise, nämlich insofern, als die Bildung bimolekularer Produkte ausblieb. Statt der freien Radikale wurden aber die zugehörigen *N*-Methyl- $\gamma$ -phenyl- (bzw. -furyl-)dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester (VII,  $R = C_6H_5$  oder  $C_4H_3O$ ) erhalten, und auch beim Dimethyl-cinchomeronsäure-ester (VI) nahm die Reaktion einen analogen Verlauf. Die neuen Dihydro-Verbindungen erwiesen sich, ebenso wie die beim Zerfall der Tetrahydro-dipyridyle entstehenden, als isomer, aber nicht identisch mit den schon früher<sup>10)</sup> beschriebenen Hydrierungs-Produkten der entsprechenden Pyridon-methide (VIII). Nachdem wir nunmehr fünf Paare dieser Isomeren in Händen haben, können wir auch den bisher noch schuldig gebliebenen Beweis für die Richtigkeit der ihnen beigelegten Strukturformeln erbringen.

Alle durch Hydrierung der Pyridon-methide entstandenen Dihydro-Verbindungen besitzen sicherlich die gleiche Konstitution. Ihre Fähigkeit, unter etwas anderen Bedingungen, im Gegensatz zu ihren Isomeren, noch zwei Wasserstoffatome aufzunehmen, beweist dies. Gelingt es, die Konstitution eines derselben zu ermitteln, so kennt man sie also auch für die ganze Reihe. Steht aber für das eine der Isomeren-Paare die Formel fest, so ist sie auch für das andere nicht mehr zweifelhaft, weil als einzige Möglichkeiten nur die einer  $\alpha$ - und einer  $\gamma$ -Dihydro-Verbindung in

<sup>9)</sup> B. 59, 242 [1926].

<sup>10)</sup> O. Mumm, A. 443, 272 [1925].

Frage kommen. Während nun fast alle bisher untersuchten Pyridon-methide sowohl als  $\alpha$ - (VIII) wie auch als isomere  $\gamma$ -Methide reagieren, und deshalb bei der Hydrierung beide möglichen Dihydro-Verbindungen liefern können, trifft dies für das  $\gamma$ -Furyl- und das  $\gamma$ -Phenyl-pyridon-methid nicht zu. Bei ihnen befindet sich ohne jeden Zweifel die doppelt gebundene Seitenkette am  $\alpha$ -C-Atom (VIII, R = C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), und deshalb kann bei der Hydrierung auch nur die entsprechende  $\alpha$ -Dihydro-Verbindung entstehen. Deren Isomeren, die bei der Hofmannschen Reaktion erhalten werden, sind demnach  $\gamma$ -Dihydro-Verbindungen (VII), und als solche müssen auch die durch freiwilligen Zerfall der Tetrahydro-dipyridyle entstehenden angesprochen werden. Mit diesem Ergebnis steht die Aufnahme von gewöhnlich zwei weiteren Wasserstoffatomen durch die  $\alpha$ -Dihydro-Verbindungen im Einklang, denn eine konjugierte Doppelbindung, als sie in ihrem Molekül enthalten ist, muß leichter reduzierbar sein, als die beiden getrennten Doppelbindungen der isomeren  $\gamma$ -Dihydro-Verbindungen.

Was nun die Entstehung der *N*-Methyl- $\gamma$ -dihydro-Verbindungen bei der Einwirkung von Natrium-amalgam auf die Methylsulfat-Anlagerungsprodukte von  $\gamma$ -Phenyl- und  $\gamma$ -Furyl-lutidin-dicarbon säure-ester (IV  $\rightarrow$  VII) betrifft, so ist sie kaum anders denkbar als durch eine Reduktion der intermediär entstehenden freien Radikale (analog II oder III). Auch in den Fällen, wo die Reaktion zu Tetrahydro-dipyridylen (V) führt, muß man deren Zwischenbildung annehmen. Von der Natur der  $\gamma$ -Substituenten hängt es ab, ob die Radikale der Reduktion anheimfallen, oder ob sich je zwei von ihnen zum Tetrahydro-dipyridyl zusammenschließen. Unter besonders günstigen Bedingungen können die freien Radikale auch erhalten bleiben, wie die Versuche von Ziegler und Fries<sup>11)</sup> gezeigt haben.

Hinsichtlich dieser Anschauung stimmen wir vollkommen überein mit Emmert und Varenkamp<sup>12)</sup>, die das ähnliche Entstehen ihres *N*-Methyl- $\gamma$ -phenyl-dihydro-pyridins in der gleichen Weise zu erklären versuchen. Wenn Weitz, König und v. Wistinghausen<sup>13)</sup> dagegen den Einfluß der Alkalität des Reaktions-Mediums für das Auftreten solcher, auch von ihnen erhaltener Dihydro-Verbindungen verantwortlich machen, so können wir ihnen nicht beipflichten. Ihre Annahme, daß allgemein zunächst das Pyridinium-hydroxyd und daraus die Pseudobase gebildet wird, welche letztere dann als ringförmiger Aldehyd-Ammoniak leicht reduzierbar ist, trifft wenigstens in den von uns studierten Fällen nicht zu. Denn erstens kommt bei unseren Versuchsobjekten die intermediäre Bildung derartiger leicht reduzierbarer Aldehyd-Abkömmlinge überhaupt nicht in Frage, weil alle Kern-Wasserstoffatome substituiert sind, zweitens fällt die Wirkung des Alkalis fort, da die Lösungen während des Versuchs stets sauer gehalten wurden, und drittens sitzt der neu eingeführte Wasserstoff nicht am  $\alpha$ -, sondern am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der Tetrahydro-dipyridyle (V).

Da das Verfahren in wesentlichen Punkten von dem früheren abweicht, soll es am Beispiel des Hexamethyl-di-*i*-butyl-[tetrahydro-dipyri-

<sup>11)</sup> loc. cit.

<sup>12)</sup> B. 56, 494 [1923].

<sup>13)</sup> B. 57, 153 [1924].

dyl]-tetracarbonsäure-esters (V, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>14</sup>) ausführlich beschrieben werden. 15 g des Anlagerungsproduktes von Dimethylsulfat an den Ester werden in 50 ccm Wasser gelöst unter Hinzufügung von 20 ccm 25-proz. Essigsäure. Unter Kühlung mit Eis und starkem Turbinieren werden jetzt nach und nach 100 g 3-proz. Natrium-amalgam eingetragen. Damit die Reaktions-Flüssigkeit stets sauer bleibt, läßt man noch 50 g 20-proz. Essigsäure langsam hinzutropfen. Nach etwa 5–6 Stdn. ist die Reaktion beendet. Vom Quecksilber wird getrennt und das in der Flüssigkeit suspendierte gelbe Reaktions-Produkt auf eine Nutsche gebracht und gut ausgewaschen. Getrocknet wird im Vakuum über Chlorcalcium in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre. Die Rohausbeute beträgt durchschnittlich 8 g (theor. 11.2 g), also etwa 70% d. Th. Zur Reinigung des Produktes wird es in Aceton gelöst und unter starker Kühlung durch vorsichtigen Wasserzusatz in Gestalt gelblicher, zu Sternchen angeordneter Nadeln wieder abgeschieden. Schmp. 75°. Wegen der großen Luft-Empfindlichkeit der Verbindung wird bei ihrer Darstellung von Anfang an in Kohlensäure-Atmosphäre gearbeitet. Ihre Reinigung ist sehr verlustreich. Für viele Versuche ist aber das Rohprodukt schon rein genug.

0.1170 g Sbst.: 0.2860 g CO<sub>2</sub>, 0.0945 g H<sub>2</sub>O. — 0.3114 g Sbst. lieferten soviel NH<sub>3</sub>, wie 9.16 ccm n/10-HCl entspricht.

C<sub>36</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 67.04, H 8.76, N 4.35. Gef. C 66.69, H 9.04, N 4.12.

Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol als Lösungsmittel bestimmt. 0.5105 g Sbst. in 16.81 g Benzol: 0.308° (nach 2 Min.), 0.338° (nach 5 Min.) Depression. — 0.1078 g Sbst. in 18.27 g Benzol: 0.068° (nach 5 Min.), 0.090° (nach 20 Min.) Depression (K = 50).

C<sub>36</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. Mol.-Gew. 645. Gef. Mol.-Gew. 493 (nach 2 Min.), 449 (nach 5 Min.), 432 (nach 5 Min.) und 328 (nach 20 Min.).

Die Zunahme der Depression und die daraus folgende Abnahme des Molekulargewichtes mit der Dauer der Bestimmung läßt auf einen Zerfall in zwei Spaltstücke schließen. Diese Annahme findet durch eine Untersuchung der Lösung ihre Bestätigung. Dampft man nämlich nach beendeter Bestimmung im Vakuum in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre das Benzol bei Zimmer-Temperatur schnell ab, so erhält man nicht das Tetrahydro-dipyridyl zurück. Statt dessen hinterbleibt ein öliger Rückstand, der beim Behandeln mit 0.5-n. HCl und Äther sich zur Hälfte in der Salzsäure, zur anderen Hälfte im Äther löst. Der basische Anteil wurde durch das Perchlorat als das dem *i*-Butyl-lutidin-dicarbonsäure-ester zugehörige Pyridon-methid (VIII, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) identifiziert, der äther-lösliche Teil erwies sich als der weiter unten zu beschreibende *N*-Methyl-*i*-butyl-dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester (VII, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) vom Schmp. 78–79°.

Der Hexamethyl-diäthyl-[tetrahydro-dipyridyl]-tetracarbonsäure-ester (V, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>15</sup>) wird in der gleichen Weise gewonnen. Er schmilzt unter plötzlicher Braunschwarz-Färbung bei 72° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Petroläther leicht löslich. Er hat keine basischen Eigenschaften.

<sup>14</sup>) An der Ausarbeitung des Verfahrens zur Darstellung dieser Verbindung hat Hr. Oskar Mrozek wesentlichen Anteil; vergl. dessen Inaugural-Dissertat., Kiel 1925.

<sup>15</sup>) Die Versuche, welche diese Verbindung betreffen, stammen von Hrn. Albrecht von Fischer-Treuenfeld; vergl. dessen Inaugural-Dissertat., Kiel 1925.

0.1469 g Sbst.: 0.3520 g CO<sub>2</sub>, 0.1062 g H<sub>2</sub>O. — 0.1620 g Sbst. lieferten soviel NH<sub>3</sub>, wie 5.3 ccm *n*/<sub>10</sub>-HCl entspricht. — 0.0616, 0.1450 g Sbst. in 13.31 g Benzol: 0.040°, 0.100° Depression.

C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 65.27, H 8.22, N 4.76, Mol.-Gew. 589.  
Gef. „ 65.37, „ 8.09, „ 4.58, „ 552, 589.

### Selbsterfall der Tetrahydro-dipyridyle.

a) Bei Zimmer-Temperatur in gelöstem Zustande: 1.992 g des *i*-Butyl-tetrahydro-dipyridyls wurden in 75 ccm Äther gelöst und die Lösung, um die Reaktion sicher zu Ende kommen zu lassen, 10 Tage bei Zimmer-Temperatur unter Kohlensäure sich selbst überlassen. Hierauf wurde mehrfach mit etwa 10-proz. Essigsäure ausgeschüttelt. Die essigsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade eingengt, filtriert und mit 20-proz. Perchlorsäure versetzt. Das ausfallende Perchlorat wurde abgesaugt, mehrfach mit Äther gewaschen und getrocknet. Nach einmaligem Umlösen aus Alkohol schmilzt es bei 140–141°. Durch Misch-Schmelzpunkt und alle Eigenschaften erwies es sich als identisch mit dem Perchlorat<sup>16)</sup> des  $\gamma$ -*i*-Butyl-pyridon-methids (VIII, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Die Ausbeute betrug 1.345 g.

Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzenem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und dann der Äther im Vakuum verdampft. Der Rückstand lieferte beim Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol weiße, derbe Prismen vom Schmp. 78–79°. Ausbeute 0.791 g. Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Wasser, verd. Salzsäure und verd. Natronlauge. Sie erwies sich als *N*-Methyl-*i*-butyl- $\gamma$ -dihydro-lutidin-dicarbon-säure-ester (VII, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

0.1250, 0.0959 g Sbst.: 0.3069, 0.2359 g CO<sub>2</sub>, 0.1018, 0.0770 g H<sub>2</sub>O. — 0.1371 g Sbst.: 5.36 ccm N (22°, 756.5 mm). — 0.1217 g Sbst. in 16.10 g Benzol: 0.126° Depression.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 66.83, H 9.04, N 4.33, Mol.-Gew. 323.  
Gef. „ 66.98, 67.11, „ 9.11, 8.99, „ 4.42, „ 300.

Das Tetrahydro-dipyridyl ist demnach unter den angegebenen Bedingungen in je ein Mol. Pyridon-methid und *N*-Methyl-dihydro-Verbindung zerfallen. Der gleiche Zerfall tritt auch ein in benzolischer und alkohol. Lösung und beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben. Bei obigem Versuch beträgt die Ausbeute an Pyridon-methid 103%, diejenige an Dihydro-Verbindung 80% d. Th. Die entsprechenden Zahlen für einen anderen Versuch in Alkohol sind 105% und 95%. Bei fast allen Versuchen wurde mehr Pyridon-methid und weniger Dihydro-Verbindung erhalten als die Theorie verlangt, wenn die Spaltung in der angegebenen Weise eintritt. Dies erklärt sich aus der Schwierigkeit, den Luft-Sauerstoff ganz auszuschließen, der, wie noch gezeigt werden wird, das Tetrahydro-dipyridyl vollständig in Pyridon-methid überführt.

b) Beim Erhitzen in trockenem Zustande: 3.96 g *i*-Butyl-tetrahydro-dipyridyl wurden im Kohlensäure-Strom etwa 1½ Stdn. auf eine Temperatur von 85–90° erhitzt. Die geschmolzene Masse wurde alsdann mit 1-*n*. Salzsäure und Äther versetzt und die salzsaure Lösung nach dem Trennen der beiden Schichten noch mehrfach ausgeäthert. Die Aufarbeitung der beiden Lösungen erfolgte wie oben. Das Perchlorat aus

<sup>16)</sup> Mumm, A. 443, 290 [1925].

der wäßrigen und die Dihydro-Verbindung aus der ätherischen Lösung wurden durch Krystallform, Schmelzpunkte und Misch-Schmelzpunkte identifiziert. Die Ausbeute betrug an Perchlorat 2.59 g = 80% d. Th. und an Dihydro-Verbindung 1.7 g = 86% der Theorie.

Bei der Spaltung des Äthyl-tetrahydro-dipyridyls (V, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ist folgendermaßen verfahren worden: 2.2 g desselben wurden unter Einleiten von Kohlensäure 1 Stde. im Wasserbade auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das entstandene  $\gamma$ -Äthyl-pyridon-methid (VIII, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) mit 2-n. Salzsäure herausgelöst, wobei der N-Methyl- $\gamma$ -dihydro-parvolin-dicarbonsäure-ester (VII, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), unter Reiben allmählich erstarrend, zurückblieb. Man erhält denselben durch Umkrystallisieren aus Hexan unter Zuhilfenahme von Tierkohle und abermaliges Krystallisieren aus Alkohol in schön ausgebildeten, farblosen Rhomboedern vom Schmp. 89° in einer Ausbeute von 0.79 g = 72% d. Th. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und verd. Säuren, löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Hexan.

0.1213 g Sbst.: 0.2899 g CO<sub>2</sub>, 0.0951 g H<sub>2</sub>O. — 0.1141 g Sbst.: 5.0 ccm N (22°, 769.0 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 65.05, H 8.53, N 4.74. Gef. C 65.20, H 8.77, N 5.03.

Das in der salzsauren Lösung enthaltene Spaltstück wurde nach dem Einengen der Lösung im Vakuum durch Natronlauge abgeschieden, mit Äther aufgenommen und durch Behandeln mit Phenylsenföls als  $\gamma$ -Äthyl-pyridon-methid (VIII, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) erkannt. Dieses selbst, sowie auch seine Verbindung mit Phenylsenföls sind bereits an anderer Stelle<sup>17)</sup> beschrieben worden. Die Ausbeute an Phenylsenföls-Produkt betrug 1.76 g = 61% der Theorie.

Spaltung des *i*-Butyl-[tetrahydro-dipyridyls] durch Jod.

Der Versuch wurde in der früher von uns<sup>18)</sup> beschriebenen Weise ausgeführt.

0.2295 g Sbst. in 75 ccm Alkohol verbrauchten in 15 Min. 0.0776 g Jod, entspr. 1.7 Atomen (statt 2 Atomen). — 0.2345 g Sbst. in 25 ccm Alkohol verbrauchten in 1 Stde. 0.0814 g Jod, entspr. 1.8 Atomen (statt 2 Atomen). — 0.1882 g Sbst. in 40 ccm Alkohol verbrauchten in 20 Stdn. 0.0763 g Jod, entspr. 1.96 Atomen (statt 2 Atomen).

Zur Ermittlung des bei der Jod-Anlagerung entstehenden Reaktionsproduktes wurden 2 g Tetrahydro-dipyridyl in 50 ccm Alkohol gelöst und unter guter Kühlung in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Lösung von 0.9 g Jod (1<sup>1</sup>/<sub>10</sub> Mol) in 50 ccm Alkohol versetzt. Hierauf blieb die Lösung 20 Stdn. zuerst in Kältemischung, dann in Eis und schließlich bei Zimmer-Temperatur stehen. Dann wurde der Alkohol bei niedriger Temperatur im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, der das Jodmethylat des *i*-Butyl-lutidin-dicarbonsäure-esters enthielt, mit 20-proz. Perchlorsäure gleich in das besser krystallisierende Perchlorat übergeführt. Dasselbe hatte den erwarteten Schmp. 140–141°, und auch eine Mischung mit der bekannten Verbindung schmolz bei der gleichen Temperatur. Die Ausbeute an Perchlorat betrug 2.5 g, was 96% der Theorie entspricht.

Arbeitet man bei diesem Versuch mit konz. Lösungen, so entsteht neben dem Jodmethylat noch in kleiner Menge ein bimolekulares Per-

<sup>17)</sup> Mumm, A. 443, 289 [1925].

<sup>18)</sup> loc. cit.

jodid (X). Die Ausbeute an diesem Produkte nimmt bedeutend zu, wenn man einen größeren Überschuß von Jod verwendet: 8 g Tetrahydro-dipyridyl (1 Mol.), in 200 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 7.2 g Jod (mehr als 4 At.) in 160 ccm Alkohol zusammengegeben. Es fällt eine rotbraune, langsam fest werdende Schmiere aus. Nach 4 Tagen wird das abgeschiedene Produkt von der Mutterlauge getrennt und letztere schrittweise eingedampft. So wurden insgesamt drei Fraktionen eines braunroten, teils krystallinischen, teils schmierigen Produktes erhalten. Aus der Mutterlauge fiel bei weiterem Einengen nichts mehr aus. Sie wurde daher völlig zur Trockne gebracht und der Rückstand durch Überführung in das Perchlorat vom Schmp. 140—141° als das Jodmethylat des *i*-Butyl-lutidin-dicarbon säureesters erkannt. Letzteres selbst ließ sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei sehr tiefer Temperatur nur mit Mühe reinigen. Es sintert bei 140° und schmilzt unter Aufschäumen bei 148—150°.

0.1515, 0.2261 g Sbst.: 0.0790, 0.1172 g AgJ (nach Carius).

$C_{18}H_{28}N_2O_4$ . Ber. J 28.25. Gef. J 28.19, 28.02.

Zur Reinigung der drei braunroten Fraktionen wurde jede für sich in Alkohol gelöst. Beim Abkühlen auf 0° fiel in jedem Falle eine Schmiere aus, von der abgessen wurde, und die sich nicht weiter reinigen ließ. Aus den Mutterlauge n fiel beim weiteren Abkühlen in guter Kältemischung in allen drei Fällen ein und dasselbe krystallinische Produkt aus. Die drei Portionen würden vereinigt und unter Anwendung von Tierkohle nochmals aus Alkohol umgelöst. Es wurden so etwa 3 g eines in rhombischen Tafeln krystallisierenden, braunroten Körpers vom Schmp. 99—100° erhalten. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther und Ligroin, löslich in Alkohol, Essigester, Aceton und Eisessig.

0.2133, 0.1864 g Sbst.: 0.2144, 0.1879 g AgJ (nach Carius). — 0.2069 g Sbst. in 16.09 g Benzol: 0.045° Depression. — 0.2054 g Sbst. in 18.37 g Benzol: 0.045° Depression.

$[C_{18}H_{28}N_2O_4]_2$ . Ber. J 54.16, Mol.-Gew. 1406.

Gef. „ 54.33, 54.48, „ 1429, 1242.

0.1990 g Sbst. verbrauchten bei der Titration mit  $n_{10}$ -Thiosulfat-Lösung 5.30 ccm, was 0.0673 g oder 33.80 % perjodid-artig gebundenem Jod entspricht. Berechnet sind 0.0718 g oder 36.10 % Jod.

Spaltung des *i*-Butyl-[tetrahydro-dipyridyls] durch Sauerstoff.

3.10 g des Tetrahydro-dipyridyls wurden in 60 ccm Benzol gelöst und zusammen mit 75 ccm 2-n. Essigsäure in eine Schüttel-Ente gebracht, die hierauf an ein mit Sauerstoff gefülltes Eudiometer angeschlossen wurde. Die Absorption setzte sehr rasch ein und war nach 1 Stde. beendet. Der Verbrauch betrug 98.3 ccm (0°, 760 mm), während 107.7 ccm berechnet sind für den Fall, daß jedes Molekül der Tetrahydro-Verbindung 2 Atome Sauerstoff aufnimmt.

Zur Aufarbeitung des Versuches wurde die Benzol-Lösung von der Essigsäure-Lösung im Scheidetrichter getrennt und letztere noch mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzol-Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gebracht, wobei 0.2 g (= 6.5 %, auf die Menge des Ausgangsmaterials berechnet) eines krystallinischen Körpers zurückblieben, der durch Schmelzpunkt (78—79°) und Misch-Schmelzpunkt als *N*-Methyl-*i*-butyl- $\gamma$ -dihydro-lutidin-dicarbon säure-ester (VII, R =  $C_4H_9$ ) erkannt wurde.

Von der essigsäuren Lösung wurde das Lösungsmittel ebenfalls im Vakuum abdestilliert, der Rückstand alsdann mit Alkohol aufgenommen und mit 20-proz. Perchlorsäure versetzt. Das in einer Menge von 3.74 g ausfallende Perchlorat wurde durch Schmelzpunkt (140—141°) und Misch-Schmelzpunkt als das Perchlorat des  $\gamma$ -*i*-Butyl-pyridon-methids (VIII, R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) identifiziert. Wenn 1 Mol. Tetrahydro-dipyridyl unter Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff und unter Abspaltung von 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd 2 Mol. Pyridon-methid liefert, hätten aus der angewendeten Menge 4.06 g Perchlorat erhalten werden müssen. Die Ausbeute an letzterem beträgt demnach 92% d. Th. Das Wasserstoffsuperoxyd ging beim Abdestillieren der Essigsäure mit in die Vorlage und ließ sich dort durch die intensive Gelbfärbung der Lösung mit Titansäure nachweisen. Eine quantitative Bestimmung desselben ergab 0.0276 g.

Spaltung des *i*-Butyl-[tetrahydro-dipyridyls] durch Wasserstoff.

2.35 g des Tetrahydro-dipyridyls wurden in 85 ccm absol. Alkohol gelöst und nach dem Hinzufügen von 0.075 g Palladium-Kolloid mit elementarem Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 82.1 ccm (0°, 760 mm) absorbiert. Die für 2 Atome Wasserstoff auf 1 Mol. Tetrahydro-dipyridyl berechnete Menge beträgt 81.7 ccm. — Bei einem anderen Versuch verbrauchten 2.68 g Sbst. 101.4 ccm (0°, 760 mm) statt der berechneten Menge von 93.1 ccm Wasserstoff.

Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme wurden die alkohol. Lösungen im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand zwecks Ausflockens des Palladiums mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure versetzt und abermals eingedampft. Der Rückstand wurde unter Zusatz von wenig verd. Natronlauge mit Äther aufgenommen. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein öliges Rückstand im Gewicht von 4 g. Durch 2-malige Destillation im Hoch-Vakuum gereinigt, bildet das Reaktions-Produkt ein gelbes Öl vom Sdp.<sub>0.1</sub> 140°. Das Öl ist an der Luft unbeständig und färbt sich von der Oberfläche aus, wahrscheinlich infolge von Oxydation, schon innerhalb 24 Stdn. dunkel. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Wasser und teilweise löslich in kalter, löslich in heißer verd. Salzsäure.

0.1510 g Sbst.: 0.3705 g CO<sub>2</sub>, 0.1227 g H<sub>2</sub>O. — 0.1451 g Sbst.: 5.72 ccm N (22°, 757 mm). — 0.2020 g Sbst. in 16.60 g Benzol: 0.210° Depression.

C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 66.83, H 9.04, N 4.33, Mol.-Gew. 323.

Gef. „ 66.94, „ 9.09, „ 4.45, „ 290.

Das Produkt erwies sich durch Aussehen, Siedepunkt, Analysenzahlen und sonstige Eigenschaften als identisch mit dem schon früher<sup>19)</sup> beschriebenen, durch Hydrierung des  $\gamma$ -*i*-Butyl-pyridon-methids erhaltenen *N*-Methyl-*i*-butyl- $\alpha$ -dihydro-lutidin-dicarbonsäure-ester, der zum Vergleich hergestellt wurde.

Dieser unsymmetrisch gebaute  $\alpha$ -Dihydro-ester ist isomer mit dem durch Selbstzerfall des Tetrahydro-dipyridyls entstehenden symmetrischen  $\gamma$ -Dihydro-produkt (VII). Beide Stoffe unterschieden sich vor allen Dingen durch das ganz verschiedene Verhalten bei ihrer Weiterhydrierung in Eisessig als Lösungsmittel und mit Platinmohr als Katalysator. Das ölige,

<sup>19)</sup> A. 443, 297 [1925].

unsymmetrische Dihydro-Produkt geht hierbei in eine Tetrahydro-Verbindung über, während das feste, symmetrische Dihydro-Produkt jeder Weiterhydrierung widersteht und unverändert bleibt.

2.39 g öliges Dihydro-Produkt, erhalten durch Hydrierung des Tetrahydro-dipyridyls, wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und mit 0.1 g Platinmohr als Katalysator und Wasserstoff geschüttelt. Im Verlauf von 2 Stdn. waren 182.0 ccm (0°, 760 mm) statt der berechneten 165.6 ccm Wasserstoff verbraucht. Um das Reaktions-Produkt zu isolieren, wurde vom Platinmohr abfiltriert und der Eisessig im Vakuum bei 25–30° abdestilliert. Der Rückstand wurde nach dem Aufnehmen mit Wasser und Soda-Lösung mehrfach ausgeäthert, der Äther verdunstet und das in einer Ausbeute von 2.3 g zurückbleibende Öl im Hoch-Vakuum destilliert. Sdp.<sub>0.2–0.3</sub> 130–135°. Das Destillat ist hell citronengelb und leichter beweglich als die Dihydro-Verbindung. An der Luft färbt es sich schon im Laufe einiger Tage dunkel. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in kalter verd. Salzsäure, unlöslich in Wasser.

0.1464, 0.1331 g Sbst.: 0.3586, 0.3263 g CO<sub>2</sub>, 0.1290, 0.1140 g H<sub>2</sub>O. — 0.2156 g Sbst.: 8.41 ccm N (22°, 758 mm). — 0.1789 g Sbst. in 18.83 g Benzol: 0.168° Depression.  
 C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 66.42, H 9.61, N 4.31, Mol.-Gew. 325.  
 Gef. „ 66.82, 66.88, „ 9.86, 9.58, „ 4.41, „ 283.

Das Styphnat bildet nach dem Umlösen aus Alkohol gelbe, zu Drusen vereinigte Nadelchen vom Schmp. 122–123°.

7.5 g öliges Dihydro-Produkt, erhalten durch Hydrierung des  $\gamma$ -*i*-Butylpyridon-methids, verbrauchten unter den gleichen Bedingungen im Verlauf von 3 Stdn. 495.9 ccm (0°, 760 mm) statt der berechneten 519.6 ccm Wasserstoff. Die Ausbeute an Reaktions-Produkt, das sich mit dem soeben beschriebenen als in jeder Weise identisch erwies, betrug 6.5 g.

0.1538 g Sbst.: 0.3768 g CO<sub>2</sub>, 0.1328 g H<sub>2</sub>O. — 0.3413 g Sbst.: 14.05 ccm N (24°, 759 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 66.42, H 9.61, N 4.31. Gef. C 66.84, H 9.66, N 4.62.

Schmelzpunkt des Styphnates: 122–123°. Bei der gleichen Temperatur schmilzt auch eine Mischung der beiden Styphnate.

Einwirkung von Natrium-amalgam auf das Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukt des  $\gamma$ -Phenyl-lutidin-dicarbonensäure-esters (IV, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und das entsprechende Derivat des Dimethylcinchomeronsäure-esters (VI).

a) *N*-Methyl $\gamma$ -dihydro-phenyl-lutidin-dicarbonensäure-ester (VII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

15 g Anlagerungs-Produkt wurden in 50 ccm Wasser aufgelöst, 20 ccm 25-proz. Essigsäure hinzugefügt und bei 0° unter kräftigem Turbinieren im Verlauf von 2–3 Stdn. 130 g 2.5-proz. Natrium-amalgam eingetragen unter gleichzeitigem Eintropfen von 50 g 20-proz. Essigsäure. Das Rühren wurde nach dem Eintragen der letzten Amalgam-Portion noch 3 Stdn. fortgesetzt. Das ausgeschiedene klebrige, gelbe Produkt wurde, nachdem im Scheidetrichter vom Quecksilber getrennt worden war, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Alsdann wurde es in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 0° mit Methylalkohol verrieben und der dabei ungelöst bleibende, grauweiße Rückstand auf der Nutsche gesammelt. Dieser ist im Gegensatz zu dem gelben

Rohprodukt, das sich an der Luft in eine braun-schwarze Schmiere verwandelt, durchaus luftbeständig. Ausbeute 4 g. Aus der tief braun-schwarz gefärbten methylalkoholischen Mutterlauge ließ sich noch etwas desselben Produktes isolieren. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol, das erste Mal unter Anwendung von Tierkohle, ist es rein. Es krystallisiert dann auch sehr gut aus gewöhnlichem Alkohol. Es bildet blendend weiße, blau fluoreszierende, vierseitige Täfelchen und schmilzt bei 132°. In verd. Salzsäure und verd. Natronlauge ist es auch beim Kochen unlöslich.

0.1336, 0.1080 g Subst.: 0.3434, 0.2764 g CO<sub>2</sub>, 0.0883, 0.0681 g H<sub>2</sub>O. — 0.2559 g Subst.: 9.40 ccm N (21°, 760.5 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 69.94, H 7.34, N 4.08. Gef. C 70.12, 69.82, H 7.40, 7.06, N 4.19.

Der früher bereits beschriebene isomere *N*-Methyl- $\alpha$ -dihydro-phenyl-lutidin-dicarbonsäure-ester (XII) bildet, wie zum Vergleich angegeben sei, derbe, gelbe Säulen, die nicht fluorescieren und bei 127° schmelzen. Der Schmelzpunkt einer Mischung gleicher Teile beider Stoffe lag bei etwa 110°.

b) *N*-Methyl- $\gamma$ -dihydro-dimethyl-cinchomeronsäure-ester<sup>20</sup>).

21.0 g Dimethyl-cinchomeronsäure-ester-Dimethylsulfat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Essigsäure unter Umschwenken bei 0° nach und nach mit 103 g 2.5-proz. Natriumamalgam versetzt. Durch Eintropfenlassen von 5-proz. Essigsäure wurde die Lösung dauernd schwach sauer gehalten. Das Amalgam wurde sehr schnell verbraucht, und es schied sich sofort ein anfangs grünes, dann aber schnell dunkel werdendes Öl ab. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung von Essigsäure mit eiskalter, stark verd. Soda-Lösung durchgeschüttelt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieben 9.9 g eines Öles zurück, das unter 17 mm Druck bei 184–186° siedete. Der Dampf ist citronengelb und das Destillat anfangs rotbraun, färbt sich aber schon nach wenigen Stunden dunkel.

0.1646, 0.2036, 0.1719 g Subst.: 0.3753, 0.4687, 0.3957 g CO<sub>2</sub>, 0.1129, 0.1384, 0.1154 g H<sub>2</sub>O. — 0.2319 g Subst.: 12.0 ccm N (19.6°, 755 mm). — 0.3396 g Subst. lieferten so viel NH<sub>3</sub>, wie 11.16 ccm *n*/<sub>10</sub>-HCl entspricht. — 0.3860 g Subst. in 13.56 g Benzol: 0.455° Depression.

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 62.92, H 7.86, N 5.24, Mol.-Gew. 267.  
Gef. „ 62.20, 62.80, 62.80, „ 7.68, 7.61, 7.51, „ 5.87, 4.60, „ 253.

## 255. Otto Mumm und Rudolf Neumann: Über zwei Homologe der Cinchomeronsäure und ihren Abbau.

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

(Eingegangen am 3. Juni 1926.)

In den  $\alpha, \alpha'$ -substituierten Cinchomeronsäuren, für deren Darstellung früher eine bequeme Methode<sup>1)</sup> beschrieben worden ist, verfügen wir über genügend leicht zugängliche Ausgangsmaterialien auch zur Gewinnung anderer, einfacherer Pyridin-Abkömmlinge, vornehmlich der zugehörigen homologen Pyridine und Mono-carbonsäuren.

<sup>20)</sup> Diese Verbindung hat Hr. Rudolf List bearbeitet; vergl. dessen Inaugural-Dissertat., Kiel 1926.

<sup>1)</sup> Mumm und Hüncke, B. 50, 1569 [1917]; Mumm und Böhme, B. 54, 726 [1921].