

Durch Lösen der Base in Salzsäure und Versetzen mit Platinchlorid ließ sich das Chloroplatinat als ein in Wasser sehr schwer lösliches Pulver darstellen, dessen Platin-Gehalt ziemlich gut dem Chloroplatinat der quaternären Base aus Methyl-pyrimidazol und Brom-aceton entsprach, doch war das Salz noch nicht völlig rein.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck zersetzte sich die Base unter Wasser-Abscheidung. Es wurden dabei außerdem ungefähr 2 g reines Methyl-pyrimidazol und 1 g einer höheren Fraktion erhalten, während im Kolben ein dickes Harz zurückblieb.

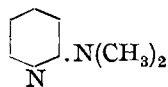
Das Methyl-pyrimidazol wird also beim Zusammenwirken von Brom-aceton und α -Amino-pyridin mit kleinerer Ausbeute als das Phenyl-pyrimidazol aus Phenacylbromid erhalten — wie es scheint, hauptsächlich wegen der weiteren Einwirkung des Brom-acetons auf das gebildete Methyl-pyrimidazol, da hier einerseits noch eine große Menge vom Amino-pyridin übrigbleibt und sich andererseits große Quantitäten des quaternären Ammoniumsalzes aus dem Methyl-pyrimidazol und Brom-aceton bilden.

321. A. E. Tschitschibabin und R. A. Konowalowa: Über Halogenalkylate des α -Amino-pyridins.

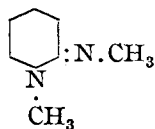
(Eingegangen am 4. August 1926.)

Das Erscheinen der Abhandlung von Magidson und Menschikow¹⁾ „Über quaternäre Pyridinbasen“ in diesen „Berichten“ zwingt uns, einige Resultate von Untersuchungen über Halogenalkylate des α -Amino-pyridins zu veröffentlichen, die von uns schon vor langer Zeit angefangen, aber bis jetzt noch nicht völlig zum Abschluß gebracht worden sind.

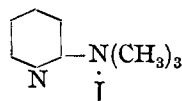
Wenn man berücksichtigt, daß nicht nur das α -Amino-pyridin selbst, sondern, wie in unserem Laboratorium festgestellt wurde, auch methylierte Derivate seiner beiden tautomerer Formen, das α -Dimethylamino-pyridin (I) und das *N*-Methyl- α -pyridon- α -methylimid (II), einsäurige Basen sind, so können von den beiden tautomerer Formen vier quaternäre methylierte Formen III, IVa, IVb und V abgeleitet werden. Von diesen kann die Form III



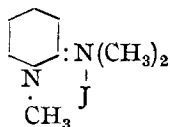
I.



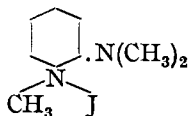
II.



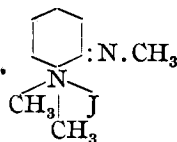
III.



IV a.



IV b.



V.

nur aus dem Dimethylamino-pyridin, die Form V nur aus dem Methyl-pyridon-methylimid erhalten werden. Die beiden Formen IVa und IVb können sich beim Methylieren aus dem Dimethylamino-pyridin und auch aus dem Methyl-pyridon-methylimid bilden. Die Struktur dieser beiden Formen

¹⁾ B. 59, 1209 [1926].

unterscheidet sich nur durch die Stellung des Jodatoms an einem der beiden Stickstoffatome, und deswegen kann man hier eine leichte Umwandlung der beiden Formen ineinander erwarten. In den Lösungen muß sich entweder nur eine einzige Form bilden, wenn nur diese eine Form stabil ist, oder es muß sich ein reziprokes Gleichgewicht zwischen den beiden Formen einstellen.

Der Umstand, daß beim Methylieren des Amino-pyridins und des Methylamino-pyridins sich das Methyl hauptsächlich an das Stickstoffatom des Pyridin-Kerns anlagert²⁾, läßt erwarten, daß beim Methylieren des Dimethylamino-pyridins sich als Hauptprodukt die Form IV bilden wird. Andererseits konnte man, da das Methyl-pyridon-imid beim Methylieren leicht dasselbe Methyl-pyridon-methylimid gibt, welches sich auch beim Methylieren des Methylamino-pyridins als Hauptprodukt bildet, d. h. im Methyl-pyridon-imid also gerade die Iminogruppe methyliert wird, bei Einwirkung von Methyljodid auf das Methyl-pyridon-methylimid ebenfalls die Bildung des Jodmethylats der Form IV erwarten; viel weniger wahrscheinlich schien uns die Bildung der Formen III und V zu sein³⁾.

Die von uns ausgeführten Versuche zeigten aber, daß bei der Einwirkung von Methyljodid auf das Dimethylamino-pyridin und auf das Methyl-pyridon-methylimid, als Hauptprodukt sich zwei verschiedene Jodmethylate bilden. Noch nicht untersucht ist, ob dabei außerdem noch isomere Jodmethylate entstehen, die in den Mutterlaugen der erwähnten Jodmethylate bleiben.

Das Jodmethylat aus dem Dimethylamino-pyridin gibt beim Schütteln seiner wäßrigen Lösungen mit feuchtem Silberoxyd stark alkalische Lösungen mit den Eigenschaften quaternärer Ammoniumbasen, die bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig sind. Beim Destillieren dieser Lösungen unter vermindertem Druck zersetzt sich die Base, wobei sich eine gewisse Menge von α -Dimethylamino-pyridin bildet. Diese Eigenschaften können nur aus einer Strukturformel III des Jodmethylats erklärt werden.

Das Jodmethylat aus dem Dimethylamino-pyridin zersetzt sich leicht bei der Einwirkung von Ätzalkali-Lösungen, wobei sich Dimethylamin bildet. Beim Schütteln der wäßrigen Lösungen dieses Jodmethylats mit feuchtem Silberoxyd geht die Reaktion nicht glatt von statten; es wird dabei das Silberoxyd zum Teil unter Bildung eines Silber-Metallspiegels reduziert, es entwickelt sich ein starker ammoniakalischer Geruch (Dimethylamin), und beim Destillieren unter vermindertem Druck bildet sich *N*-Methyl- α -pyridon. Diese Eigenschaften sprechen zugunsten der Strukturformel IV für dieses Jodmethylat.

Die Untersuchungen über das Verhalten der alkylierten Formen des Amino-pyridins bei der weiteren Alkylierung und die Bemühungen zur Aufklärung der Struktur der entsprechenden quaternären Basen werden fortgesetzt.

²⁾ Tschitschibabin, R. Konowalowa, A. Konowalowa, B. 54, 814 [1921]; Ж. 53, 193 [1922]; doch bildet sich beim Methylieren des Methylamino-pyridins, wie wir jetzt fanden, auch ein wenig von dem unten beschriebenen Jodmethylat des Dimethylamino-pyridins.

³⁾ Besonders wenig wahrscheinlich scheint uns auch jetzt noch die Bildung der Form V zu sein, in welcher das Stickstoff-Atom der Gruppe :N.CH₃ stark ungesättigt, d. h. stark anlagerungsfähig, sein muß. Die Strukturformel V (sowie III) würde dagegen auch eine Anlagerungs-Möglichkeit des Methyljodids an das zweite Stickstoff-Atom voraussetzen.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Methyljodid auf α -Dimethylamino-pyridin.

Die Base wurde aus dem Pikrat vom Schmp. 182° abgeschieden, welches aus dem Methylierungsprodukt des Natrium-Derivats vom α -Amino-pyridin erhalten wird⁴⁾. Die reine Base ist eine ungefärbte, an der Luft ziemlich beständige Flüssigkeit von charakteristischem, basischem Geruch.

0.1002 g Sbst.: 21.1 ccm N (24° , 752 mm). — $C_7H_{10}N_2$. Ber. N 22.95. Gef. N 23.24.

Gewicht des Wassers bei 14° : 0.8695 g, Gewicht der Base bei 14° : 0.8832 g; $d_{14}^{24} = 1.0157$.

Jodmethylat aus dem α -Dimethylamino-pyridin: 1.1 g der Base und 1.5 g Methyljodid wurden 3 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf einem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten stellte das Produkt eine gelbliche, krystallinische Masse dar. Diese Masse wurde mit ein wenig absol. Alkohol erwärmt; die Krystalle wurden abgesogen und aus heißem wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Bei langsamem Erkalten schieden sich dann fast ungefärbte Krystalle (1.7 g) vom Schmp. $183-184^{\circ}$ in feder-artigen Aggregaten aus.

0.1552 g Sbst.: 0.1372 g AgJ. — $C_8H_{13}N_2J$. Ber. J 48.10. Gef. J 47.75.

Das Jodmethylat löst sich leicht in Wasser, schwerer in 95-proz. Alkohol, noch schwerer in absol. Alkohol. Aus alkohol. Lösungen fällt Pikrinsäure das Pikrat aus: gelbe, blätterige Nadeln vom Schmp. 113° .

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd: 0.95 g Jodmethylat wurden in 5 ccm Wasser gelöst und 2 g frisch dargestelltes Silberoxyd zugesetzt; dann wurde das Gemisch einige Stunden durchgeschüttelt. Die abfiltrierte ungefärbte Lösung enthielt kein Jod mehr und zeigte stark basische Reaktion. Beim Destillieren unter vermindertem Druck ging, nach dem Abdestillieren des Wassers, in kleiner Menge eine höher siedende Fraktion über, während im Destillierkolben, ebenfalls in kleiner Menge, ein dickes Harz zurückblieb. Die höher siedende Fraktion wurde in das Pikrat umgewandelt, welches die charakteristischen Eigenschaften des Dimethylamino-pyridin-Pikrats vom Schmp. 182° (Mischprobe) besaß⁵⁾.

Bei Wiederholung des Versuches haben wir dieselben Resultate erhalten.

Einwirkung von Methyljodid auf das *N*-Methyl- α -pyridon- α -methylimid.

Beim Vermischen des Methyl-pyridon-methylimids⁶⁾ mit einem kleinen Überschuß von Methyljodid erstarrt nach energischer Reaktion das Gemisch zu einer krystallinischen Masse. Die Krystalle lösen sich leicht in heißem absol. Alkohol, und beim Erkalten scheiden sich dicke, stark hygroskopische, an der Luft zerfließende Nadeln aus. Die Reaktion verläuft auch glatt, wenn man das Gemisch der Reagenzien mit ein wenig absol. Alkohol verdünnt. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Lösung dann ebenfalls die dicken Nadeln des Jodmethylats⁷⁾ aus.

⁴⁾ Tschitschibabin, Seide, *H.* 56, 1231 [1914].

⁵⁾ Tschitschibabin, Seide, l. c.

⁶⁾ Tschitschibabin, R. Konowalowa, A. Konowalowa, l. c.

⁷⁾ Dieses Jodmethylat wurde von Magidson und Menschikow (l. c.) dargestellt, doch nicht analysiert; auch das chemische Verhalten des Jodmethylats ist von den genannten Forschern nicht untersucht worden.

0.1723 g Subst. (im Vakuum bei 50° getrocknet): 0.1529 g AgJ.
 $C_8H_{13}N_2J$. Ber. J 48.10. Gef. J 47.95.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd: In einem gut verstopften Glas wird das Jodmethylat (1.6 g) in Wasser gelöst, frisches Silberoxyd zugesetzt und das Gemisch auf einer Schüttelmaschine einige Stunden durchgeschüttelt; an den Wänden des Glases erschien hierbei ein spiegelförmiger Niederschlag von Silber. Das Produkt roch stark ammoniakalisch (Dimethylamin). Die vom Niederschlag abfiltrierte wäßrige Lösung wurde unter vermindertem Druck destilliert; hierbei ging zunächst das Wasser und dann bei 165—166° (80 mm Druck) eine kleine Fraktion über, die aus reinem *N*-Methyl- α -pyridon bestand und durch das Pikrat vom Schmp. 140—141°, sowie durch die Quecksilberchlorid-Verbindung vom Schmp. 126—127° (Mischprobe) identifiziert wurde.

Einwirkung von Ätznatron: 1 g Jodmethylat wurde in wenig Wasser gelöst, dann wurden 10 ccm einer starken Natronlauge zugesetzt und das Gemisch in einem Kolben mit Kühler und einem Vorstoß, dessen unteres Ende in verd. Salzsäure eintauchte, der Destillation unterworfen. Die salzsaure Lösung gab beim Verdampfen salzsaures Dimethylamin als in Wasser und Chloroform leicht lösliche Krystalle, die, bei 100° getrocknet, bei 170° schmolzen.

322. Hans Pringsheim und Jesaja Leibowitz: Molekulargröße und Assoziation der Polyamylosen. (Beiträge zur Chemie der Stärke, XVIII¹.)

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

(Eingegangen am 7. August 1926.)

Obwohl nach dem heutigen Stande der Stärke-Chemie die Polyamylosen nicht mehr als direkte Bruchstücke der Moleküle der Stärke-Bestandteile angesprochen werden können, zeigt diese Körperklasse doch in mancher Beziehung für die Polysaccharid-Chemie modell-artige Eigenschaften. In anderer Hinsicht wieder — besonders in der scharfen Umrissenheit verschiedener Polymerisations-Stufen, die sich aber, wie hier gezeigt werden wird, nicht in der normalen Beziehung zwischen Teilchengröße und Viscosität der Lösungen kundgibt — weichen die Polyamylosen von den natürlichen komplexen Polysacchariden ab. Wir fanden, daß die Dimerisierung von der Diamylose zur Tetraamylose, von der Triamylose zur β -Hexaamylose ohne Einfluß auf die Viscosität ist. Dagegen scheint nach unseren vorläufigen Versuchen der Assoziationsgrad der Polyamylosen von Einfluß auf die Viscosität ihrer Lösungen zu sein: Es ist schon früher²⁾ gezeigt worden, daß die Polyamylosen, die bei 0° bzw. bei Zimmer-Temperatur echte Lösungen in Wasser geben, bei ebullioskopischen Versuchen im selben Lösungsmittel alle Merkmale kolloider Substanzen zeigen; wir beobachteten nun, daß die relative Viscosität (d. h. das Verhältnis der Durchlaufzeiten gleicher Volumina Lösung und reinen Wassers) der Polyamylosen-Lösungen kurz vor ihrem Siedepunkt im allgemeinen wieder anzusteigen scheint;

¹⁾ XVII. Mitteilung: H. Pringsheim und A. Steingroever, B. 59, 1001 [1926].

²⁾ H. Pringsheim und D. Dernikos, B. 55, 1440 [1922]; H. Pringsheim und K. Goldstein, B. 56, 1522 [1923].