$C_4H_8O_3N_2$ (132.08). Ber. C 36.34, H 6.10, N 21.22.

Gef. » 36.21, » 6.29, » 21.42.

$$[\alpha]_{Hg}^{20} \text{ gelb in Wasser} = \frac{+4.13^\circ \times 1.3359}{1 \times 0.1331 \times 1.034} = +40.1^\circ.$$

Eine zweite Bestimmung ergab $+40.02^\circ$, während das auf die gleiche Weise gereinigte *l*-Malamid -40.4° drehte. P. Walden¹⁾ gibt für Natrium-Licht -38.0° an.

Der Schmelzpunkt der beiden Malamide liegt bei $156-157^\circ$.

0.2 g *d*-Malamid und ebensoviel *l*-Malamid wurden in 3 ccm Wasser eingetragen. Unmittelbar nach ihrer Auflösung erfolgte die Krystallisation des *d,l*-Malamids in großen Krystalltafeln vom Schmp. $162-163^\circ$.

159. Bruno Emmert und Otto Werb: Über *N,N'*-Dimethyl-[tetrahydro- γ,γ' -dikollidyl].

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

(Eingegangen am 13. März 1922.)

In einer vor zwei Jahren erschienenen Abhandlung²⁾ hat der eine von uns die Ansicht ausgesprochen, die blaue Farbe der alkoholischen Lösungen der *N,N'*-Dialkyl-[tetrahydro- γ,γ' -dipyridyle] (I.) werde durch ein Alkyl-pyridinium-Radikal $R.NC_5H_5$ hervorgerufen, welches mit der Ausgangssubstanz im Gleichgewicht stehe. Hierzu hatte die leichte Spaltbarkeit des Moleküls, z. B. durch Jod unter Bildung von Alkyl-pyridiniumjodiden, hauptsächlich aber Farberscheinungen Veranlassung gegeben, welche den von Schmidlin³⁾ beim Triphenyl-methyl beobachteten entsprechen. Auch Weitz und Nelken⁴⁾ hatten in einer anderthalb Jahre später erschienenen Arbeit die Blaufärbung der alkoholischen Lösungen des von ihnen untersuchten *N,N'*-Dibenzyl-[tetrahydro-dipyridyls] einem solchen Radikal zugeschrieben, das aus einem Umwandlungsprodukt dieses Stoffes unter Mitwirkung des Luft-Sauerstoffs entstehen sollte.

Emmert und Parr⁵⁾ berichteten nun vor mehreren Monaten, daß bei Einwirkung von Jod auf die blau gefärbten, alkoholischen Lösungen von *N,N'*-Diisoamyl- und *N,N'*-Diisobutyl-[tetrahydro- γ,γ' -dipyridyl] neben viel Alkyl-pyridiniumjodid in relativ geringer Menge das leuchtend rote γ,γ' -Dipyridyl-dijodisoamylat resp. -dijodisobutylat (II.) entsteht. Bei anderen Dialkyl-[tetrahydro-dipyridylen]

¹⁾ Ph. Ch. 17, 249 [1895].

²⁾ B. 53, 370 [1920].

³⁾ B. 41, 2471 [1908].

⁴⁾ A. 425, 187 [1921].

⁵⁾ B. 54, 3168 [1921].

konnten solche Stoffe nicht gefaßt werden, was auf ungünstigere Löslichkeitsverhältnisse zurückgeführt wurde. Die Entstehung der γ, γ' -Dipyridyl-dijodalkylate wurde folgendermaßen formuliert:

Die Abspaltung der Wasserstoffatome wurde unter anderem auf die oxydierende Wirkung weiterer Jodatome oder im Alkohol gelösten Luft-Sauerstoffs zurückgeführt.

Wahrscheinlich gehen die beiden im obigen Schema zusammengefaßten Reaktionen der Dehydrierung und Jodanlagerung in zwei zeitlich getrennten Stufen vor sich. Dann muß sich aber in der Lösung ein Stoff befinden, dem mit Notwendigkeit die Formel III. oder IV. zukommt.

Das postulierte Zwischenprodukt ist also ein chinon-artiger Stoff oder ein »Radikal«. In beiden Fällen muß es farbig sein. Es lag daher die Frage nahe, ob die blaue Farbe der alkoholischen Lösungen der Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle] nicht durch eine solche Substanz erzeugt wird. Auch die Beobachtung von Emmert und Parr, nach der aus den nicht gefärbten, ätherischen Lösungen des Diisoamyl [tetrahydro-dipyridyls] auf Jodzusatz höchstens in Spuren Dipyridyl-dijodisoamylat entsteht, deutet indirekt darauf hin, daß die Blaufärbung von der Entstehung eines Stoffes der oben gegebenen Formulierung, welcher ja die Vorstufe zur Entstehung der Dipyridyl-dijodalkylate bildet, abhängig ist. Wie dieser Stoff durch Addition von Jod in das Dipyridyl-dijodalkylat übergeführt wird, so kann er auch durch feuchten Luft-Sauerstoff zu dem entsprechenden Hydroxyd weiter oxydiert werden, wodurch die Empfindlichkeit der Blaufärbung gegen größere Mengen Luft-Sauerstoff erklärt wäre.

Die Bildung von solchen Dialkyl-[dihydro-dipyridylen], gleichgültig, ob man sich für Formel III. oder IV. entscheidet, kann nun nicht eintreten, wenn im Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyl] die γ -ständigen, leicht beweglichen Wasserstoffatome durch festhaftende Alkylgruppen ersetzt sind. Nach dieser Schlußfolgerung dürfen die alkoholischen

Lösungen solcher Derivate bei Einwirkung von Sauerstoff oder Jod nicht die sonst für die Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle] charakteristischen Farberscheinungen geben. Selbstverständlich können sich hier auch keine Dipyridyl-dijodalkylate bilden. Wirklich gab die alkoholische Lösung des *N,N'*-Dimethyl-[tetrahydro- γ,γ' -dikollidyls] (V.), welches wir durch Behandeln von *symm.* Kollidin-Jod-

methylat mit Natrium-amalgam erhielten, weder in Berührung mit Luft noch bei der Reaktion mit Jod die für die Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle] charakteristischen, luftunbeständigen Färbungen. Das Jod wurde beim Zutropfen sofort entfärbt. Auf ein Molekül Substanz wurde etwas mehr als die zwei Atomen entsprechende Menge verbraucht. Obwohl beim Dialkyl-[tetrahydro-dikollidyl], ebenso wie bei anderen Dialkyl-[tetrahydro-dipyridylen] die Bindung zwischen den beiden Pyridinkernen voraussichtlich eine lockere ist, konnte hier Methyl-kollidiniumjodid als Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von amorphen Produkten, welche auch bei der Jod-anlagerung an einfachere Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle] stets nebenher läuft, tritt hier völlig in den Vordergrund.

Da nach dem Obigen die luftempfindliche Blaufärbung der Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle] auf die Entstehung von *N,N'*-Dialkyl-[dihydro-dipyridylen] zurückzuführen ist, so braucht nun nicht mehr notwendigerweise angenommen zu werden, daß die Lockerung zwischen den beiden Pyridinkernen bis zur Radikal-Bildung geht.

Als diese Arbeit schon im Gange war, erschien im Februarheft der »Berichte« eine Mitteilung¹⁾, in welcher Weitz und Ludwig ganz ähnliche Schlüsse ziehen wie wir. Wenn Weitz und Ludwig in dieser Arbeit sagen, die Emmertschen Angaben über die Titration von Dibenzyl-[tetrahydro-dipyridyl] mit Jodlösung seien, was das Endprodukt der Umsetzung anbelangt (nur Benzyl-pyridiniumjodid), zu korrigieren, so ist zu bemerken, daß Emmert und Parr die daneben herlaufende Entstehung von Dipyridyl-dijodalkylaten, welche für die Arbeit von Weitz und Ludwig Bedeutung hat, schon zwei Monate vor diesen Autoren beim Diisocamyl- und Diisobutyl-[tetrahydro-dipyridyl] beschrieben und bei den Homologen mit deren Entstehung rechneten²⁾.

¹⁾ B. 55, 395 [1922].

²⁾ Die Mitteilung von Weitz und Ludwig lief fast an dem gleichen Tage in die »Berichte«-Redaktion ein, an welchem die von Emmert und Parr erschien. Übrigens hatte ich in letzterer Arbeit schon weitere Unter-

In der eben zitierten Arbeit neigen Weitz und Ludwig mehr zur Ammonium-Formel (IV.) des Dialkyl-[dihydro-dipyridyls]. Wir glauben, daß die chinoid Formel (III.) mehr Wahrscheinlichkeit besitzt. Die Substanz, welche die Blaufärbung hervorbringt, hat nämlich die Eigenschaft der Chinone, sich leicht reduzieren zu lassen, wie der folgende einfache Versuch zeigt: Füllt man ein Reagensglas mit der warmen, blau gewordenen Lösung von wenig Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyl] in 90-proz. Alkohol fast völlig und schüttelt nun einige Minuten unter Luftabschluß mit 2-proz. Natrium-amalgam, so wird die Lösung hellgelb oder annähernd farblos¹⁾. Es entsteht Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyl], denn beim Öffnen des Reagensglases kommt die blaue Farbe (von oben) wieder²⁾. Bei stärkerem Schütteln mit Luft zeigt diese in charakte-

suchungen über die quartären Verbindungen des Dipyridyls angekündigt und speziell für die Blaufärbungen, welche sie mit Silberoxyd geben, mein Interesse ausgesprochen. Bald darauf habe ich mit meinen Mitarbeitern auch die von Weitz und Ludwig beschriebenen Blaufärbungen, welche bei Behandlung dieser Substanzen mit Zinkstaub entstehen, aufgefunden und ähnliche Schlüsse gezogen.

Zusatz bei der Korrektur: Zu der inzwischen erschienenen »Erwiderung« von Hrn. Weitz, B. 55, 599 [1922], möchte ich kurz bemerken: Meine Zweifel an der Weitzschen (neuerdings etwas modifizierten) Diammonium-Formel der Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle], A. 425, 192 [1921], bleiben bestehen. Nach der von mir aufgestellten Formulierung dieser Stoffe als Derivate des γ,γ' -Dipyridyls, B. 52, 1351 [1919]; 54, 3170 [1921], besteht kein Gegensatz zwischen den Annahmen, daß die γ,γ' -Dipyridyl-dijodalkylate aus den Dialkyl-[tetrahydro-dipyridylen] oder aus den Dialkyl-[dihydro-dipyridylen] (von Hrn. Weitz in seiner »Erwiderung« [bimolekulares] Radikal genannt) entstehen, denn letztere sind nach dem Obigen ja Zwischenprodukte.

Der Hr. Herausgeber der »Annalen« teilt mir auf Wunsch von Hrn. Weitz über das fehlende Einlaufdatum seiner im Septemberheft 1921 der »Annalen« erschienenen Arbeit mit, daß diese am 9. April 1921 eingelaufen ist, nachdem sie bereits einige Zeit vorher angemeldet war. Für die damals diskutierte Frage ist es natürlich belanglos, ob diese Arbeit 16 oder 14 Monate nach dem Erscheinen der meinigen bei der Redaktion eingelaufen ist. — In seiner »Erwiderung« gibt Hr. Weitz als Datum seines Vortrags in Nauheim versehentlich (vergl. die inzwischen erfolgte Berichtigung, B. 55, 1101 [1922]) den 22. September 1919 statt 1920 an.

¹⁾ Bei lang anhaltender Reduktion folgt auf die helle Färbung noch ein intensives Weinrot, wofür wir bis jetzt keine Erklärung geben können. Auch dieses Rot geht bei Berührung mit Luft in Blau über. Die Erscheinung wird weiter verfolgt.

²⁾ Die Beobachtung, daß sich Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyl]-Lösungen in Berührung mit wenig Luft blau färben, wurde zuerst von Weitz und Nelken publiziert, A. 425, 198 [1921].

ristischer Weise die Erscheinung, zu verschwinden und bei ruhigem Stehen des Reagensglases alsbald (jetzt von unten) wiederzukehren. Der ganze Vorgang läßt sich mehrmals wiederholen. Ein Ammonium-Radikal würde der Anlagerung von Wasserstoff mehr Widerstand entgegenzusetzen¹⁾, auch würde es wohl gegen Wasser unbeständig sein.

Schließlich läßt sich als Ursache der Blaufärbung auch ein chinhydron-artiger Stoff denken, der Dialkyl-[dihydro-dipyridyl] (III.) als den einen Bestandteil enthält. Die von Weitz und Ludwig bei dem von ihnen isolierten »*N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium« ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen können hier keinen Anhaltspunkt geben, denn die Werte schwanken zwischen 135 und 422. Eine endgültige Entscheidung über die hier diskutierten Formeln wird sich nur auf Grund weiterer Versuche ergeben können.

Beschreibung der Versuche.

symm. Kollidin-Jodmethylat.

Nach der Hantzschschen Synthese dargestelltes Kollidin wurde mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodmethyl im Einschlußrohr bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 1—2 Tagen war der Rohrinhalt zu einer hellgelben Masse erstarrt. Durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol wurde die Substanz in farblosen, langgestreckten Prismen erhalten.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus Wasser, in dem es in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich ist, in orangegelben, derben, flächenreichen Gebilden.

0.5735 g Sbst.: 0.1642 g Pt.

$C_{18}H_{18}N_2Cl_6$ Pt. Ber. Pt 28.70. Gef. Pt 28.64.

N,N'-Dimethyl-[tetrahydro- γ,γ' -dikollidyl] (V.).

8 g Kollidin-Jodmethylat, in ca. 50 ccm Wasser gelöst, wurden in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit einem Überschuß von 2-proz. Natrium-amalgam versetzt. Färbungen traten (auch bei Luftzutritt) nicht auf. Nach 24 Stdn. hatte sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Schicht von weißen Flocken bedeckt, deren krystallinische Struktur unter dem Mikroskop leicht zu erkennen war. Sie wurden mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers bei Zimmertemperatur im Vakuum scheiden sich rhombenförmige Krystalle ab, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute 1.2 g. Alle Operationen, auch die Wägungen der

¹⁾ Auch Triphenyl-methyl läßt sich bekanntlich nur schwer durch naszierenden Wasserstoff reduzieren (Schlenk und Mair, B. 44, 1174 [1911]).

Substanz zur Analyse wurden in Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführt. In der Apparatur schlossen wir uns an die von Schlenk, Weickel und Herzenstein¹⁾ beschriebene an.

0.1519 g Sbst.: 0.4419 g CO₂, 0.1437 g H₂O.

C₁₈H₂₈N₂. Ber. C 79.35, H 10.36.

Gef. » 79.34, » 10.58.

Die Stickstoff-Bestimmung nach Dumas gab unter sich nicht übereinstimmende zu hohe Werte²⁾.

Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode unter einer Kohlensäure-Atmosphäre im Beckmannschen Apparat mit magnetischem Rührwerk ermittelt.

0.1215 g Sbst.: 20 g Benzol: Δ 0.118°. — 0.1696 g Sbst.: 20 g Benzol: Δ 0.162°. Unter Stickstoff-Atmosphäre 0.2476 g Sbst.: 20 g Benzol: Δ 0.250°.

Mol.-Gew. Ber. 272. Gef. 263, 267, 250.

Das trockne Dialkyl-[tetrahydro-dikollidyl] verharzt an der Luft innerhalb 12 Stdn. vollständig. In einer Kohlensäure-Atmosphäre ist es nach einem Tag nur oberflächlich verändert. Bei längerem Liegen verharzt es auch hier. Immerhin ist es beständiger als das Dimethyl-[tetrahydro-dipyridyl]. Schmp. nach vorhergehender Dunkelfärbung 154—155°. Die Substanz ist in Alkohol recht schwer löslich, viel leichter löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Pyridin. Die Lösungen sind farblos, bei längerem Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen, werden sie gelb oder rot; die Lösung in Pyridin wird schließlich grün oder auch violett. Auch beim Erwärmen im Kohlensäure-Strom tritt nach einiger Zeit (wohl durch geringfügige Verharzung) eine sehr schwache Gelbfärbung auf, die beim Abkühlen nicht mehr zurückgeht. Silbernitrat wird durch die Lösungen der Substanz sofort reduziert.

Einwirkung von Jod auf *N,N'*-Dimethyl-[tetrahydro- γ,γ' -dikollidyl].

0.1—0.4 g Sbst. wurden in einem Fraktionierkolben mit aufgesetztem, graduiertem Tropftrichter unter Durchleiten von luftfreier Kohlensäure mit 500 ccm absol. Alkohol übergossen. Auch beim Erwärmen auf ca. 70° vermag der Alkohol nicht die ganze Substanzmenge in Lösung zu bringen. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. trat eine sehr schwache Gelbfärbung auf. Unter ständigem Erwärmen wurde nun alkoholische $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zugetropft. Nach Zusatz der ersten Tropfen verschwand die gelbe Farbe der Lösung. Während der Zugabe des Jods geht

¹⁾ A. 372, 1 [1910].

²⁾ Eine ähnliche Beobachtung s. Mumm und Beth, B. 54, 1597 [1921].

die anfangs noch ungelöste Substanzmenge in Lösung. Mit dem Jodzusatz wurde fortgefahren, bis in einer herausgenommenen Probe sich freies Jod mit Stärke eben nachweisen ließ. Gegen Ende der Operation färbt sich die Lösung gelb bis bräunlich. Versuchsdauer ca. 2½ Stdn. Verbraucht wurden z. B. von 0.405 g Sbst. 33.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, von 0.189 g Sbst. 16.0 ccm, von 0.106 g Sbst. 11.6 ccm. Wurde nicht bei Luftabschluß gearbeitet, so traten ähnliche (unauffällige) Farberscheinungen auf.

Bei den obigen Versuchen wurde nach Zugabe des Jods der Alkohol verdampft. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser ausgezogen, dabei blieb eine dunkle, amorphe Substanz zurück, welche, obwohl nur wenig löslich, dem Wasser eine violettrote Farbe erteilte. Die Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt und dann eingedampft. In geringer Menge hinterblieb ein farbloser Syrup, der von einzelnen dünnen Krystallen durchsetzt war. Seine Lösung gab mit Silbernitrat sofort eine Fällung von Silberjodid. Da sich die Krystallisation auf keine Weise vermehren ließ, wurde die Substanz in üblicher Weise in das Chloroplatinat übergeführt. Beim fast völligen Verdunsten des Wassers wurden neben amorpher Substanz in geringer Menge gelbe, haardünne Krystalle erhalten. Die schwer löslichen, derben Krystalle des Methyl-kollidiniumchloroplatinats zeigten sich nicht.

160. Helmuth Scheibler und Paul Baumgarten: Über eine Synthese von *N*-Alkyliden-aminosäuren und ihre Überführung in *N*-Alkyl-aminosäuren durch Hydrierung.

(I. Mitteilung.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. März 1922.)

Bisher sind unsere Kenntnisse über die *N*-Alkyliden-aminosäuren noch sehr lückenhaft, obgleich diesen Verbindungen sowohl in chemischer¹⁾, gerbtechnischer²⁾ und pflanzenphysiologischer Hinsicht erhöhte Bedeutung zukommt.

Man sollte annehmen, daß Aldehyde besonders leicht mit den Estern der Aminosäuren reagieren würden, die ja nur

¹⁾ Schiff, A. **210**, 117 [1881]; **310**, 26 [1899]; **319**, 59, 287 [1901]; **325**, 348 [1902]; Niementowski u. Orzechowski, B. **28**, 2809 [1895]; Niementowski, B. **27**, 1394 [1894]; Mehner, J. pr. [2] **63**, 243 [1901]; Erdmann, J. pr. [2] **63**, 387 [1901]; Heller u. Fiesselmann, A. **324**, 118 [1902]; Houben u. Arnold, B. **41**, 1565 [1908]; Franzen u. Fellmer, J. pr. [2] **95**, 299 [1917]; H. Krause, B. **51**, 136, 542, 1556 [1918].

²⁾ O. Engngroß, Z. Ang. **33**, 136 [1920]; Collegium **1920**, 2; **1921**, 169, 489.