

Mit Diäthylsulfat.

Entsprechend der geringeren Reaktionsfähigkeit des Diäthylsulfats verlief die Äthylierung der Indazol-carbonsäure mit diesem Mittel wesentlich schwieriger als die Methylierung mit Dimethylsulfat. Die Arbeitsweise war die gleiche. Es wurde ein Säuregemisch erhalten, das allmählich zwischen 163° und 200° schmolz. Da ein Gemisch gleicher Teile der beiden äthylierten Säuren schon bei etwa 140° schmilzt, kam die Anwesenheit größerer Mengen der 1-Äthyl-säure kaum in Frage; die Verunreinigung bestand vielmehr wahrscheinlich aus unveränderter Indazol-carbonsäure.

Zur Trennung des Gemisches digerierte man es 2½ Stdn. mit der 10-fachen Menge 3-proz. alkoholischer Salzsäure und arbeitete das Reaktionsprodukt in der früher angegebenen Weise auf. Die Säure, die bei dieser Behandlung nicht verestert worden war, schmolz in rohem Zustand bei 176° und gab mit reiner 2-Äthyl-indazol-carbonsäure-(3) keine Schmelzpunktserniedrigung. Es war somit diese Verbindung als Hauptprodukt bei der Äthylierung entstanden.

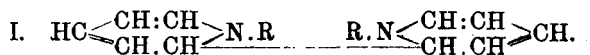
Marburg, Chemisches Institut.

145. Bruno Emmert: Über die Konstitution der von A. W. Hofmann aufgefundenen Dialkyl-tetrahydro-dipyridyle.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Mai 1919.)

Wie A. W. Hofmann¹⁾ fand, entstehen bei der Einwirkung von Natrium-amalgam auf Alkyl-pyridinium-halogenide stark ungesättigte, wenig beständige Verbindungen, welche nach ihrer Entstehungsweise und Zusammensetzung als Dialkyl-tetrahydro-dipyridyle angesprochen werden mußten. A. W. Hofmann machte ohne Begründung die Annahme, daß die Bindung der beiden Pyridinkerne in α -Stellung stattgefunden habe (Formel I).

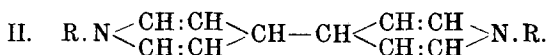


Da ich die gleichen Verbindungen durch Elektrolyse²⁾ von Alkyl-pyridiniumsalzen an der Kathode erhalten hatte und auf ähnliche Verbindungen bei der Einwirkung von Wasser auf Pyridin-Natrium³⁾ gestoßen war, so war es mir von Interesse, ihre Konstitution mit Sicherheit festzustellen. Einige Versuche, das *N,N'*-Dibenzyl-tetra-

¹⁾ B. 14, 1508 [1881]. ²⁾ B. 42, 1998 [1909].

³⁾ B. 50, 31 [1917].

hydro-dipyridyl zu dem entsprechenden Dipiperidyl zu reduzieren, gaben bei der großen Neigung der Substanz zu verharzen, keine brauchbaren Resultate. Glatt gelang dagegen Dehydrierung durch Zinkstaub-Destillation. Es entstanden der Hauptsache nach Toluol und γ, γ' -Dipyridyl. α, α' -Dipyridyl, das schon in Spuren durch seine charakteristische Farbreaktion¹⁾ mit Ferrosulfat erkennbar ist, konnte nicht nachgewiesen werden. Entgegen der angewandten Formulierung hatte also A. W. Hofmann in seinen Dialkyl-dihydro-dipyridylen Produkte unter den Händen, deren Pyridinkerne nicht in α -, sondern in γ -Stellung gebunden waren (Formel II).



Versuche.

Das N, N' -Dibenzyl- N, γ, N', γ' -tetrahydro- γ, γ' -dipyridyl wurde nach der Methode von A. W. Hofmann dargestellt. 160 g Substanz wurden mit 600 g Zinkstaub vermischt und in drei Portionen aus einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glas destilliert. Es ging zunächst eine bewegliche Flüssigkeit (Toluol) über, dann ein zähes Öl, welches zum Teil krystallinisch erstarrte. Das Gesamtdestillat (105 g) wurde mehrere Male mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, um die basischen Produkte in Lösung zu bringen. Die zurückbleibende Flüssigkeit erwies sich als Toluol (70 g) vermischt mit geringen Mengen Benzaldehyd.

Die salzsaure Lösung wurde mit Kalilauge übersättigt und ausgeäthert. Der Äther wurde nach dem Trocknen mit Kali verdunstet, der Rückstand bei 20 mm Druck destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 180—240° über. Im Fraktionierkolben blieb ein nur unter teilweiser Zersetzung siedender Rückstand. Der Hauptlauf erstarrte zum Teil in schönen Nadeln (8 g), die abgesaugt und aus Äther, dann aus Ligroin umkrystallisiert wurden. Schmp. 110.5—112°. Häuser und Stöhr²⁾ geben als Schmelzpunkt des γ, γ' -Dipyridyls 111—112° an.

0.1732 g Sbst.: 0.4894 g CO₂, 0.0826 g H₂O.

C₁₀H₈N₂. Ber. C 76.89, H 5.16.

Gef. » 77.08, » 5.84.

Auch das Filtrat von den oben erwähnten Krystallnadeln bestand noch zum größten Teil aus γ, γ' -Dipyridyl. Zur Reinigung wurde es mit Salzsäure eingedampft und der krystallinische Rückstand mehrere Male aus wäbrigem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 19 g. Die Analyse führte zu der Formel des γ, γ' -Dipyridyl-Chlorhydrats.

¹⁾ F. Blau, M. 10, 386 [1889].

²⁾ J. pr. [2] 44, 407 [1891].

0.1934 g Sbst.: 0.3706 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.2290 g Sbst.: 0.2866 g AgCl.

C₁₀H₁₀N₂Cl₂. Ber. C 52.40, H 4.40, Cl 30.97.

Gef. » 52.28, » 4.56, » 30.96.

Zur sicheren Identifizierung wurde aus dem Chlorhydrat die Base isoliert.

146. W. Borsche: Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren. II. Über Dehydro-cholsäure.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 6. Mai 1919.)

In meiner ersten Abhandlung über die Gallensäuren¹⁾ habe ich bereits erwähnt, daß sich Dehydro-cholsäure, C₂₄H₃₄O₅, unter bestimmten Bedingungen unmittelbar zu »Desoxy-[dehydro-cholsäure]«, C₂₄H₃₂O₄, reduzieren läßt, ausführlichere Angaben darüber aber auf einen späteren Zeitpunkt verschoben, weil ich meine diesbezüglichen Versuche erst noch in verschiedener Beziehung abzurunden und auszubauen wünschte. Auf diese Notiz hin teilte mir nun Hr. Wieland vor einigen Wochen freundlicherweise mit, daß er soeben eine Untersuchung auf demselben Gebiet vollendet habe, die er gern baldmöglichst veröffentlichen würde. Ich habe mich deshalb im Einverständnis mit ihm entschlossen, auch meine Beobachtungen schon jetzt für den Druck zusammenzustellen und möchte bei dieser Gelegenheit gleich noch einige andere aus den letzten Jahren mit veröffentlichen, die ebenfalls die Chemie der Dehydro-cholsäure betreffen.

Dehydro-cholsäure, C₂₄H₃₄O₅, ist zuerst von Hammarsten durch Oxydation einer Eisessiglösung von Cholsäure, C₂₄H₄₀O₅, mit Chromtrioxyd gewonnen worden. Aus ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten folgt, daß dabei drei >CH.OH des Cholsäure-Moleküls in drei >CO verwandelt werden. Und da sie bei weiterer Oxydation auffallend leicht in ein Gemisch zweier wahrscheinlich stereoisomerer Tricarbonsäuren, C₂₄H₃₂O₈ (Biliansäure und Isobiliansäure), übergeht, hat man bisher meist mit Mylius angenommen, daß die beiden neuen Carboxyle dieser Säuren aus Aldehydgruppen, —CHO, entstanden. Dann müßte, da Biliansäure und Isobiliansäure Diketo-tricarbonsäuren sind, bei diesem Übergang zu dem einen Keton-carbonyl der Dehydro-cholsäure, das nach dem Abzug der

¹⁾ B. 52, 342 [1919].