

| | |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| $C_{80}H_{47}O_2Br(O C_2H_3)_2$ | Ber. C 67.40, II 8.82, Br 13.20. |
| $C_{80}H_{49}O_2Br(O C_2H_3)_2$ | » » 67.18, » 9.13, » 13.16. |
| $C_{82}H_{49}O_2Br(O C_2H_3)_2$ | » » 68.42, » 8.78, » 12.66. |
| $C_{83}H_{51}O_2Br(O C_2H_3)_2$ | » » 68.80, » 8.90, » 12.38. |
| | Gef. » 67.20, » 9.13, » 13.32, 13.41. |

Ich bin mir dessen wohl bewußt, daß bei derartigen hochmolekularen und schwer verbrennlichen Körpern aus den Analysen allein die Aufstellung einer Formel ihre Schwierigkeiten hat, jedoch sprechen auch weitere Beobachtungen, die ich an anderen Derivaten gemacht habe, für die Richtigkeit der von mir vorgeschlagenen Formel.

Da, wie schon erwähnt, meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, will ich derzeit keine näheren Mitteilungen machen, sondern werde nach dem bald zu erwartenden Abschluß meiner Arbeit nähere Angaben an anderer Stelle machen. Vorliegende Zeilen habe ich nur zur Wahrung meiner Arbeitsinteressen geschrieben und behalte mir vor, insbesondere über die von mir gefundenen Bromderivate noch eingehend zu berichten.

Graz, 12. Oktober 1922.

404. Otto Dimroth und Fritz Frister: Über die Reduktion von γ, γ' -Dipyridyl.

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

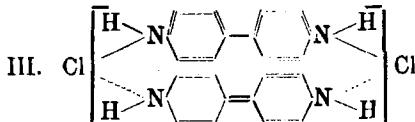
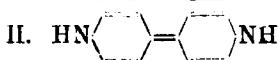
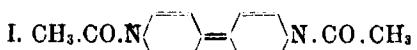
(Eingegangen am 18. Oktober 1922.)

Vor kurzem teilten wir mit¹⁾), daß die Reduktion von γ, γ' -Dipyridyl mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid in der Weise verläuft, daß an die beiden Stickstoffatome, also an die 1.8-Stellung

1) B. 55, 1223 [1922]. In ihrer soeben erschienenen Abhandlung, B. 55, 2875 [1922], besprechen Weitz und König die Frage, wie in dem von ihnen als Bis-benzyl-pyridinium bezeichneten N, N' -Dibenzyl-tetrahydro- γ, γ' -dipyridyl die beiden Pyridinkerne miteinander verknüpft sind. Ich will in diese zwischen Weitz und Emmert schwiegende Debatte nicht eingreifen; wenn aber eine bei dieser Gelegenheit von Weitz über das N, N' -Diacetyl-tetrahydro- γ, γ' -dipyridyl gemachte Bemerkung so zu verstehen ist, daß auch bei dieser Verbindung die γ, γ' -Kohlenstoffbindung unsicher sei, so entspricht das nicht unserer Auffassung. Die glatte und so leicht verlaufende Oxydation dieses Stoffes mit Sauerstoff zu γ, γ' -Dipyridyl weist mit genügender Schärfe darauf hin, daß er als wahres hydriertes Derivat des Dipyridyls aufzufassen ist. Andererseits ist die Sprengung der Kohlenstoffbindung in γ -Stellung, die unter anderen Reaktionsbedingungen bei der Oxydation des Diacetyl-tetrahydro-dipyridyls zu Pyridin erfolgt, nicht ohne Analogien: A. 231, 47 [1885]; B. 21, 1783 [1888]; A. 419, 59 [1919]; B. 54, 1591 [1921].

eines konjugierten Systems, je eine $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe addiert wird; man erhält das orangefarbene N,N' -Diacetyl-dihydro- γ,γ' -dipyridyl (I.). Dieselbe Substanz erhielten wir auch mit Essigsäure-anhydrid aus der zuerst von Weidel und Russo beobachteten, tiefvioletten Lösung, die durch Reduktion des γ,γ' -Dipyridyls mit naszierendem Wasserstoff entsteht. Wir schlossen daraus, daß in dieser Lösung entweder N,N' -Dihydro- γ,γ' -dipyridyl (II.), oder aber eine chinhydron-artige Substanz enthalten ist, deren eine Komponente dieses Dihydro-dipyridyl ist.

Die Entscheidung darüber konnte nun durch Isolierung des Farbstoffes und seine Analyse getroffen werden; es stellte sich heraus, daß eine halbchinoiden Substanz vorliegt, deren Chlorid die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2$ hat; sie ist also aus 1 Mol. γ,γ' -Dipyridyl und 1 Mol. N,N' -Dihydro- γ,γ' -dipyridyl + 2 HCl (III.) zusammengesetzt; wir wollen sie kurz Dipyridylviolett-chlorid



nennen. Dieses Dipyridylviolett ist die Muttersubstanz des soeben von Emmert und Varenkamp¹⁾ beschriebenen Farbstoffes, der als Tetrabenzyl-dipyridylviolett-jodid bezeichnet werden kann.

Die beiden Kerne werden, wie man dies heute allgemein für chinhydron-artige Stoffe annimmt, durch Nebenvalenzen zusammengehalten. Die Anionen stehen — nach Hantzsch — mit den Stickstoffatomen beider Moleküle in Beziehung, an das eine mit Haupt-, an das andere mit Nebenvalenzen gebunden. Was diese Farbstoffe von allen anderen Teilchinoiden grundsätzlich unterscheidet, ist der Umstand, daß bei dem Dipyridylviolett die reduzierte Hälfte chinoid, die oxydierte Hälfte dagegen aromatische Struktur hat; die chinoide Hälfte wird durch Oxydation aromatisch, also genau umgekehrt wie bei den bis jetzt bekannten halbchinoiden Farbstoffen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von γ,γ' -Dipyridyl.

Bei der von uns früher²⁾ beschriebenen Methode, nach welcher das Dipyridyl durch Liegenlassen des N,N' -Diacetyl-tetra-

¹⁾ B. 55, 2322 [1922].

²⁾ B. 54, 2931 [1921].

hydro- γ, γ' -dipyridyls gewonnen wird, ist bei Verarbeitung größerer Mengen die Ausbeute unsicher, da die Luft-Oxydation, von unbekannten Katalysatoren beeinflußt, zuweilen an manchen Stellen des Präparates fast stürmisch einsetzt und dann Nebenreaktionen zur Folge hat. Viel besser ist es, die Acetylverbindung in etwa 3 Tln. Eisessig zu suspendieren, in einer Schüttel-Ente mit dem Sauerstoff-Gasometer zu verbinden und so lange zu schütteln, bis alles in Lösung gegangen und die Oxydation völlig beendet ist. Man macht dann mit Natronlauge alkalisch und saugt nach dem Erkalten das Dipyridyl-Hydrat ab. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Zusatz von Kochsalz noch eine kleine Menge. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren 90—95% der Theorie.

Reduktion von γ, γ' -Dipyridyl mit Chromchlorür.

Die Chromchlorür-Lösung wurde durch Auflösen von 10 g kry stallisiertem Chromchlorür in 500 ccm ausgekochtem, mit Kohlensäure gesättigtem Wasser bereitet; sie stand dauernd unter Kohlensäure-Druck und war mit der Bürette, aus der durch ein seitliches Ansatzrohr die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, mit einem Heber in Verbindung. Der zur Titration verwendete weithalsige Erlenmeyer-Kolben trug einen Gummistopfen mit 4 Bohrungen, in welche die Chromchlorür-Bürette, eine Bürette mit Eisenchlorid-Lösung, ein Tropftrichter mit Rhodanammonium-Lösung, sowie ein Ableitungsrohr für das Kohlendioxyd eingefügt war. Das letztere war durch Wasserverschluß vor Rückdiffusion der Luft geschützt. Außerdem hatte der Kolben ein seitlich angesetztes Rohr, durch welches vor jedem Versuch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. völlig sauerstoff-freie, mit Chromchlorür-Lösung gewaschene Kohlensäure geleitet wurde.

Da Chromchlorür sich viel schneller an der Luft oxydert als Titantrichlorid und das Dipyridylviolett ungeheuer oxydabel ist, ist bei allen Operationen völliger Ausschluß von Luft unbedingt erforderlich. Unter dieser Voraussetzung ist das Chromchlorür ein recht bequemes, zur Titration gut geeignetes Reduktionsmittel, das seinen Titer mit der Zeit kaum merklich ändert. Es wird ganz wie Titantrichlorid mit Eisenchlorid-Lösung eingestellt, wobei Rhodanammonium als Indicator dient. Unsere Lösung war 0.1306-normal. Titantrichlorid ist ein schwächeres Reduktionsmittel und war für unseren Zweck wegen des Gehaltes an überschüssiger Salzsäure nicht geeignet.

Die verwendete Dipyridyl-Lösung war $\frac{1}{10}$ -normal — in luftfreiem Wasser — und enthielt 20 ccm Eisessig im Liter. Alle Reduktionen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Schon der erste in die Dipyridyl-Lösung einfallende Tropfen von Chromchlorür verursacht eine dauernd bleibende, intensiv violette Färbung. Die Farbe vertiefe sich, nahm aber nicht mehr zu, als 1 Äquivalent Chromchlorür verbraucht war. Um dies genauer beobachten zu können, war in den Kolben seitlich ein Glasrohr — ähnlich einem Wassersändrohr — mit den 2 Enden eingeschmolzen, da in der dünneren Schicht die Farbänderung leichter beobachtet werden konnte.

Schon dieser Vorversuch wies darauf hin, daß zur Bildung des Farbstoffes nur 1 Äquivalent Wasserstoff auf 1 Mol. Dipyridyl erforderlich ist. Eine Weiterreduktion ist durch Chromchlorür nicht zu bewirken. Gibt man zu der reduzierten Lösung titriertes Eisenchlorid und am Schluß etwas Rhodanammonium, so schlägt, sobald die der angewandten Menge Chromchlorür äquivalente Menge Eisenchlorid verbraucht ist, die Farbe über grün nach braun um. Die Reduktion ist also glatt umkehrbar.

Viel schärfer läßt sich die zur Farbstoffbildung nötige Menge Chromchlorür auf folgende Weise bestimmen: 5 ccm Dipyridyl-Lösung werden mit einer Lösung von 2 g Kochsalz in luft-freiem Wasser versetzt und nun das Chromchlorür zugegeben. Der Farbstoff wird ausgesalzen und scheidet sich zuerst als violettbraune Trübung aus, die nach mehrstündigem Stehen grobkristallinisch wird und sich absetzt, die darüberstehende Lösung ist sehr blaß blau. Schneller als das Chlorid setzt sich das Jodid ab, auf Zusatz von 1 g Natriumjodid in 5 ccm Wasser. Es zeigte sich nun, daß auf Zusatz von 0.9 Äquivalenten Chromchlorür die klar gewordene Lösung mit weiterem Chromchlorür noch Farbstoff bildete, während nach Zusatz von 1.1 Äquivalenten mit weiterem Chromchlorür keine Farbstoffbildung mehr erfolgte, wohl aber auf Zusatz von Dipyridyl-Lösung. Damit ist bewiesen, daß zur Bildung des Farbstoffes 1 Äquivalent Reduktionsmittel verbraucht wird.

Isolierung des Farbstoffes.

10 ccm $1\frac{1}{4}$ -n. Dipyridyl-Lösung wurden mit 15 ccm einer Calciumchlorid-Lösung (1:2) versetzt und mit 1 Äquivalent Chromchlorür-Lösung reduziert. Nachdem der Farbstoff krystallinisch geworden war, wurde er abgesaugt, mit 2—3 ccm Wasser und mit genügend Alkohol ausgewaschen. Äther darf als Waschmittel nicht verwendet werden, da er fast immer durch oxydierende Stoffe verunreinigt ist; wegen der Löslichkeit in Alkohol war Calciumchlorid statt Natriumchlorid verwendet worden. Die Reduktion und Filtration wurde unter völligem Luft-Abschluß in der in den letzten

Jahren so vielfach angewandten Apparatur vorgenommen; schließlich wurde durch 1—2-stündiges Überleiten von Stickstoff die Substanz getrocknet und in ein mit Stickstoff gefülltes Wägegläschen übergeführt. Es wurde ein selbstgeblasenes, dünnwandiges Wägeglas mit schwanzartigem, sehr leicht zerbrechlichem Ansatz verwendet, das alsbald zugeschmolzen wurde.

Das Dipyridylviolett-chlorid bildet ein dunkelgrünes, aus Prismen bestehendes Krystallpulver, das durch ganz kurzen Luftzutritt einen bläulichen Schimmer erhält und sich beim Liegen an der Luft sehr rasch, etwa in 2 Min. völlig entfärbt; es ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol.

Zur Bestimmung der zur Oxydation nötigen Sauerstoffmenge wurde das Wägegläschen in eine 10 ccm Wasser enthaltende Schüttel-Ente gebracht, die mit einer Gasbürette in Verbindung stand. Das verwendete Wasser war mit Luft gesättigt. Nach dem Zerbrechen des Gläschens begann alsbald die Sauerstoff-Absorption, die schon in 1 Min. beendet war.

0.2572 g Sbst. verbrauchten 8.5 ccm O_2 (25.7°, 743 mm), entspr. 7.4 ccm (0°, 760 mm). — 0.2986 g Sbst.: 10.0 ccm O_2 (19.5°, 745 mm), entspr. 8.95 ccm (0°, 760 mm). Für $C_{20}H_{20}N_4Cl_2$ ber. 7.6 bzw. 8.82 ccm.

Die oxydierte farblose Lösung enthielt γ, γ' -Dipyridyl, dessen Menge in einem besonderen Versuch bestimmt wurde. 0.3523 g Farbstoff ließ man durch Stehen an der Luft sich oxydieren, löste dann in 3 ccm Wasser und füllte mit der nötigen Menge Ammoniak. Abgesaugt und an der Luft getrocknet wurden 0.2950 g Dipyridyl-Hydrat erhalten; ber. 0.2950 g.

Zur Chlor-Bestimmung wurde die oxydierte Lösung mit Silbernitrat gefällt.

0.2986 g Sbst.: 0.2178 g AgCl.
 $C_{20}H_{20}N_4Cl_2$. Ber. Cl 18.22. Gef. Cl 18.05.

405. Franz Feist und Ed. Rauterberg: Über α -Benzyl- β -methyl-glutaconsäuren.

(Eingegangen am 19. Oktober 1922.)

In einer zusammenfassenden Abhandlung über die »Isomerie-Verhältnisse in der Glutaconsäure-Reihe«¹⁾ war darauf hingewiesen worden, daß Maleinsäure, $O:C(OH).CH:CH.C(OH):O$, und Muconsäure, $O:C(OH).CH:CH.CH:CH.C(OH):O$, mit Hinzurechnung der C:O-Doppelbindung in den Carboxylgruppen ein System fortlaufender Doppelbindungen enthalten, welches den bestmöglichen Ausgleich von Restaffinitäts-Beträgen (Partialvalenzen) bedingt. In der Glutaconsäure, $O:C(OH).CH_2.CH:CH.C(OH):O$,

1) F. Feist, A. 428, 25 [1922].