

Einwirkung von Natrium-amid auf das N'', N''' -Tetramethyl-di- α' -amino-di- β -pyridyl-methan.

5 g Base und 5 g Natrium-amid wurden in einem Kolben, der vor der Luft-Feuchtigkeit durch ein mit Natriumdraht gefülltes Rohr geschützt war, geschmolzen und 8 Stdn. auf $190-200^{\circ}$ erwärmt. Das dabei sich entwickelnde Dimethylamin wurde in Salzsäure geleitet. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung ergaben sich 0.1 g des in Chloroform leicht löslichen Dimethylamin-Chlorhydrats, welches, nach sorgfältigem Trocknen bei 100° , bei 160° schmolz.

Reduktion des Tetramethyldiamino-dipyridylketons.

0.6 g Keton vom Schmp. 170° wurden in 40 ccm 95-proz. Alkohol aufgelöst und zur siedenden Lösung 3-proz. Natrium-amalgam in großem Überschuß zugesetzt. Nachdem alles Natrium reagiert hatte, wurde filtriert und die alkoholische Lösung bis auf 7 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten krystallisierte das entstandene Tetramethyldiamino-dipyridylcarbinol langsam aus. Aus Äther umgelöst, stellte es gelbe, sechseckige Blättchen vom Schmp. $150-151^{\circ}$ dar (0.59 g).

6.031 mg Subst.: 1.10 ccm N (24° , 751 mm).

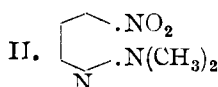
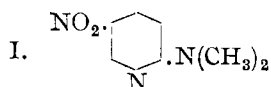
$C_{15}H_{20}ON_4$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.70.

Die Lösungen des Carbinols in verd. Mineralsäuren sind ungefärbt, aber mit konz. Schwefelsäure gibt es eine intensiv violette Färbung.

483. A. E. Tschitschibabin und I. L. Knunjanz:
Über Nitrierungsprodukte des α -Dimethylamino-pyridins.

(Eingegangen am 18. Oktober 1929.)

In unserer Mitteilung über das α -Dimethylamino-pyridin¹⁾ wurde auch dessen Nitrierung von uns beschrieben, hierbei aber nur das β' -Nitro-isomere I abgeschieden. Bei späteren Versuchen wurde jedoch auch die Bildung



des β -Isomeren (II) nachgewiesen, das früher infolge seiner sehr leichten Löslichkeit in Wasser und seines niedrigen Schmelzpunktes nicht bemerkt worden war.

Das β -Isomere kann leicht abgeschieden werden, wenn die nach dem Abfiltrieren der rohen β' -Isomeren erhaltene Mutterlauge nach dem Alkalisieren einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen wird. Das β -Isomere destilliert mit Wasserdämpfen sehr rasch und geht dabei zum Teil als Öl, zum Teil als gelbe, wäßrige Lösung über. Es läßt sich auch sehr leicht mit Äther extrahieren, während das β' -Isomere so gut wie unlöslich in Äther ist, so daß der Äther beim Schütteln mit der gepulverten Substanz ungefärbt bleibt.

¹⁾ B. 61, 427 [1928].

Nach dem Trocknen seiner ätherischen Lösung und dem Abdestillieren des Äthers erhält man das β -Isomere beim Abkühlen mit Schneewasser in kristallinischer Form. Aus trockenem Äther umgelöst, stellt es lange Nadeln vom Schmp. 31° dar.

0.1003 g Subst.: 0.1846 g CO_2 , 0.04883 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 50.26, H 5.38. Gef. C 50.21, H 5.41.

Die Ausbeute an β -Nitro- α -dimethylamino-pyridin beträgt unter den in der früheren Abhandlung beschriebenen Bedingungen ungefähr 10% der Theorie.

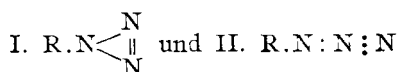
Bei dieser Gelegenheit möchten wir mitteilen, daß wir beim Methylieren des α -Amino-pyridins mit Methyljodid, anstatt Dimethylsulfat, das α -Dimethylamino-pyridin mit einer Ausbeute von 65% erhalten haben.

484. W. Perschke: Über die Struktur der dreiatomigen Radikale der Rhodanwasserstoff- und Stickstoffwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 5. November 1929.)

Mit dem Problem der Struktur-Gleichheit der Radikale (Ionen) CNO , N_3 und CNS haben sich bereits verschiedene Autoren beschäftigt. Cranston und Livingstone¹⁾, die die physikalischen Konstanten von Salzen der Cyansäure und Stickstoffwasserstoffsäure bestimmten, sind zu der Anschauung gelangt, daß CNO und N_3 gleiche Struktur besitzen dürften. Günther und Perschke²⁾, die nach derselben Methode die Salze der Rhodanwasserstoffsäure und Stickstoffwasserstoffsäure untersuchten, konnten dagegen die Struktur-Gleichheit von CNS - und N_3 -Radikalen nicht bestätigen. Da aus diesen Untersuchungen folgen würde, daß auch die CNO - und CNS -Radikale nicht gleich gebaut seien, was an sich unwahrscheinlich ist, so war es interessant, die Struktur dieser beiden Radikale auch nach einer anderen Methode zu vergleichen.

Vor kurzem haben nun Lindemann und Thiele³⁾ zur Aufklärung der Konstitution des Radikals N_3 , dem man entweder eine ringförmige oder eine lineare Struktur zuschreiben kann, den von Sugden⁴⁾ in die Chemie eingeführten Begriff des Parachors P herangezogen, der sich nach der Formel $P = M/D - d \cdot \gamma^{0.25}$ berechnet, in welcher M = Molekulargewicht, D = Dichte der Flüssigkeit, d = Dichte ihres Dampfes (kann bei hochsiedenden Flüssigkeiten, die man bei gewöhnlicher Temperatur untersucht, vernachlässigt werden), γ = Oberflächenspannung bei derselben Temperatur, P = Molekular-Parachor ist. P ist eine additive Größe, die man als Summe der Atom-Parachore darstellen kann; letztere sind von Sugden in einer Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden. Durch Vergleich der berechneten und gefundenen Parachor-Werte für verschiedene flüssige Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure (bzw. ihrer Ester) haben Lindemann und Thiele bewiesen, daß von den beiden möglichen Formeln:



die Ringformel die richtige ist.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **129**, 501 [1920].

²⁾ Die Arbeit befindet sich im Druck.

³⁾ B. **61**, 1529 [1928].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1180 [1924].