

dem Nitrokörper blieb unverändert, folglich sind diese Kryställchen eine kleine Spur des gebildeten Nitrokörpers.

Der sirupöse Rückstand, aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, lieferte schöne Kryställchen, die bei 170° schmelzen. Das Acetylimid bleibt zum Teil unverändert, zum Teil wird die Acetylgruppe abgespalten und das Nitroderivat gebildet.

Zürich, Chem. Univers.-Laboratorium 1916.

---

**99. Bruno Emmert: Über Verbindungen des Pyridins mit den Alkalimetallen.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. April 1916.)

Wie ich vor einiger Zeit<sup>1)</sup> mitteilte, entsteht bei Einwirkung von Pyridin auf metallisches Natrium eine schwarzgrüne, an der Luft im höchsten Maße selbstentzündliche Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

Neuerdings habe ich gefunden, daß dieses Dipyridin-Natrium beim Erhitzen im Vakuum auf 130° leicht ein Molekül Pyridin abgibt und in eine tief braun gefärbte Verbindung übergeht, welche ich als Monopyridin-Natrium bezeichnen will. Der neue Körper besitzt die Selbstentzündlichkeit des Ausgangsmaterials. Es läßt sich aus ihm auch bei höheren Temperaturen kein weiteres Pyridin abdestillieren; bei 250—300° tritt teilweise Verkohlung ein.

Dem Natrium sehr ähnlich verhält sich das Lithium. Mit Pyridin unter Luftabschluß zusammengebracht, färbt es dieses nach wenigen Stunden rotbraun, dann geht die Färbung allmählich in Blaugrün über. Das Lithium zerfällt dabei völlig. Wird das überschüssige Pyridin im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur abdestilliert, so hinterbleibt eine fast schwarze Lithiumverbindung von der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , welche ebenso wie die entsprechende Natriumverbindung bei etwa 130° in schwarzbraunes Monopyridin-Lithium,  $\text{Li}_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , übergeht. Die beiden Pyridin-Lithium-Verbindungen verkohlen, an die Luft gebracht, ohne sich zu entzünden.

Während Natrium und Lithium schon bei Zimmertemperatur so rasch mit Pyridin reagieren, daß die Addition bei 15° nach zwei Tagen beendigt ist, geht die Umsetzung der Alkalimetalle mit höheren

<sup>1)</sup> B. 47, 2598 [1914].

Atomgewicht ungleich langsamer vor sich. So hatte sich ein Gemisch von einem Äquivalent gepulvertem Kalium und zwei Äquivalenten Pyridin selbst nach einem Jahre noch nicht restlos verbunden. Läßt man einen großen Überschuß von Pyridin bei einer Temperatur von etwa 60° auf gepulvertes Kalium einwirken, so kann die Reaktion nach einem Monat als vollendet gelten. Beim Abdestillieren des Pyridins bei niedriger Temperatur im Vakuum bleibt Dipyrnidin-Kalium, K,  $2C_5H_5N$ , als schwarzbraune Masse zurück. Auch diese Verbindung verliert beim Erhitzen auf 130° ein Pyridinmolekül, wobei schwarzes Monopyridin-Kalium hinterbleibt. An der Luft entzünden sich die Pyridin-Kalium-Verbindungen.

Beim Rubidium und Caesium findet man die beim Kalium beobachteten Verhältnisse wieder. Die Reaktion wurde hier nur qualitativ durchgeführt.

Der beobachtete, große Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit des Natriums und Lithiums einerseits, des Kaliums, Rubidiums und Caesiums andererseits findet sich merkwürdigerweise bei der Einwirkung der Alkalimetalle auf Brom wieder; nur haben hier die umgekehrten Verhältnisse statt. Denn bekanntlich können Natrium und Lithium beliebig lange selbst auf warmem Brom schwimmen, während Kalium, Rubidium und Caesium sich sofort explosionsartig damit verbinden.

Auf die verschiedenen Möglichkeiten, die Pyridin-Metall-Verbindungen strukturell zu deuten, will ich erst eingehen, wenn die im Gange befindliche Untersuchung über ihre Umsetzungen abgeschlossen sein wird.

#### Experimentelles.

##### Ermittlung der Zusammensetzung des Monopyridin-Natriums.

Die hier angewandte Methode war die gleiche, wie sie in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> bei der Ermittlung der Zusammensetzung des Dipyrnidin-Natriums genau beschrieben ist. Es wurde jedoch das nach dem Abdestillieren des Pyridins bei 40° hinterbleibende Di-pyridin-Natrium unter ständigem Evakuieren auf 15 mm noch 2–3 Stunden lang im Ölbad auf 130° erhitzt. Sobald kein Pyridin mehr überging, wurde gewogen und durch nochmaliges Erhitzen auf 140° Gewichtskonstanz festgestellt.

9.2991 g Sbst.: 2.1131 g Na. — 8.9644 g Sbst.: 2.0490 g Na.

$C_5H_5NNa$ . Ber. Na 22.53. Gef. Na 22.72, 22.85.

<sup>1)</sup> B. 47, 2600 [1914].

Ermittlung der Zusammensetzung der Pyridin-Lithium-Verbindungen.

Zur Darstellung des Dipyridin-Lithiums wurde ganz wie bei der entsprechenden Natrium-Verbindung verfahren, nur wurde das Lithium nicht als Pulver, sondern in Gestalt fein zerschnittenen Drahtes mit dem Pyridin zusammengebracht. Nach zwei Tagen wurde das Pyridin bei 40° Wasserbad-Temperatur im Vakuum abdestilliert, bis Gewichtskonstanz erreicht war.

2.9012 g Sbst.: 0.1211 g Li.

$C_{10}H_{10}N_2Li$ . Ber. Li 4.20. Gef. Li 4.17.

Bei 3-stündigem Erhitzen der eben genannten Verbindung auf 130—135° hinterblieb das Monopyridin-Lithium.

1.5209 g Sbst.: 0.1211 g Li.

$C_5H_5NLi$ . Ber. Li 8.07. Gef. Li 7.96.

Ermittlung der Zusammensetzung der Pyridin-Kalium-Verbindungen.

Das Kalium<sup>1)</sup> wurde wie das Natrium vor der Einwirkung des Pyridins pulverisiert. Der Kolben, der das Gemisch von Kalium und Pyridin enthielt, wurde in einem Luftbad dauernd auf 60° erwärmt. Nach 3—4 Tagen begann sich das Pyridin braun zu färben, nach vier Wochen hatte es eine tiefbraune Farbe und einen merkwürdigen, metallischen, braunvioletten Oberflächenglanz angenommen. Das Kalium war zu einem feinen Staub zerfallen. Nach 6-stündigem Abdestillieren des Pyridins bei 40° Wasserbad-Temperatur und 15 mm Druck hatte die zurückbleibende Masse die Zusammensetzung des Dipyridin-Kaliums.

8.2308 g Sbst.: 1.6495 g K. — 5.2952 g Sbst.: 1.0694 g K.

$C_{10}H_{10}N_2K$ . Ber. K 19.82. Gef. K 20.04, 20.20.

Durch 5-stündigem Erhitzen auf 130—150° im Vakuum wurde das Dipyridin-Kalium in Monopyridin-Kalium umgewandelt.

5.0013 g Sbst.: 1.6495 g K. — 3.2112 g Sbst.: 1.0694 g K.

$C_5H_5NK$ . Ber. K 33.09. Gef. K 32.98, 33.30.

<sup>1)</sup> Es wurde Kalium »in runden Stangen« von Kahlbaum verwendet.