

5. Bruno Emmert: Über Verbindungen des Pyridins mit den Alkalimetallen. III. Mitteilung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

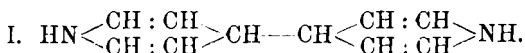
(Eingegangen am 4. November 1916.)

In zwei früheren Publikationen¹⁾ wurde gezeigt, daß die Alkalimetalle durch Addition von Pyridin zwei Reihen tiefgefärbter, selbstentzündlicher Verbindungen geben, denen die Formeln $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ und $\text{MeC}_5\text{H}_5\text{N}$ zukommen. Um Einblick in die Art der Bindung des Pyridins an das Metall zu erhalten, wurden nunmehr die Umsetzungen des Monopyridin-Natriums näher studiert.

Bei Einwirkung von Wasser (feuchtem Äther) auf Monopyridin-Natrium entsteht ohne wahrnehmbare Wasserstoff-Entwicklung neben Natriumhydroxyd ein ätherlösliches, sehr reaktionsfähiges, autoxydables Gemenge, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$ entspricht. Es war von vornherein wahrscheinlich, daß hier ein Gemisch von Tetrahydro-dipyridylen vorliege, die sich nach der Gleichung:



gebildet haben mochten. Über die Orte der Bindungen zwischen den Dihydro-pyridin-Ringen war zunächst nichts auszusagen. Der Trennung des Gemisches standen infolge der Veränderlichkeit der Substanz große Schwierigkeiten entgegen. Ich versuchte daher, aus der Untersuchung der Autoxydationsprodukte einen Rückschluß auf die Natur seiner Bestandteile zu ermöglichen. Bei der Oxydation in feuchtem Äther entstand neben einem gelben Niederschlag ein in Äther lösliches Produkt, welches sich als fast reines γ,γ -Dipyridyl erwies. Seine Bildung beweist, daß ein Teil des ursprünglichen Reaktionsproduktes aus Tetrahydro- γ,γ -dipyridyl (Formel I) bestand.

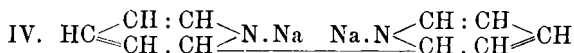
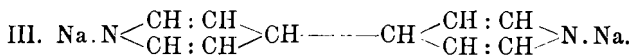


Der erwähnte gelbe Niederschlag schwankte in seiner Zusammensetzung zwischen den Formeln $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2, \text{H}_2\text{O}$. Ich habe auch hier auf eine Isolierung der Komponenten des Gemisches verzichtet. Es wurde vielmehr die Substanz zur Wasserabspaltung und Dehydrierung mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und dabei in allerdings kleinen Mengen α,α -Dipyridyl erhalten, so daß auch das Vorhandensein von Tetrahydro- α,α -dipyridyl (Formel II) im

¹⁾ B. 47, 2598 [1914]; 49, 1060 [1916].

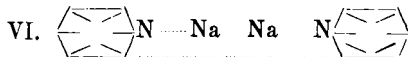
Ausgangsmaterial erwiesen scheint. Ein Hinweis auf noch andere Tetrahydro-dipyridyle wurde nicht beobachtet. Den Übergang der Tetrahydro-Körper in Dipyridyle wird man sich so zu deuten haben, daß durch die Autoxydation Körper mit Hydroxylgruppen entstehen, und diese spontan oder bei Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure Wasser abspalten.

Die Bildung der Tetrahydro-dipyridyle aus dem Monopyridin-Natrium kann durch die Annahme erklärt werden, daß das Natrium bei Anlagerung an das Pyridin sich der Valenz des Stickstoffs, welche nach der zentrischen Formel in das Innere des Pyridinkerns gerichtet zu denken ist, bemächtigt, wobei dann gleichzeitig eine Valenz des γ - oder α -Kohlenstoffatoms frei wird. Mit den freien Valenzen können sich zwei Pyridinkerne zu Verbindungen von den Formeln III und IV vereinigen. Mit Wasser werden diese die entsprechenden Tetrahydro-



dipyridyle liefern. Ein gleicher Vorgang, bei dem die beiden Pyridinkerne in β -Stellung verkettet werden, läßt sich ohne Annahme von Diagonalbindungen im Sechsring nicht formulieren. Solche Bindungen sind an sich recht unwahrscheinlich, womit die Tatsache übereinstimmt, daß unter den Umwandlungsprodukten der Pyridin-Natrium-Verbindung β -Dipyridyle nicht aufgefunden wurden.

Die bisher besprochene Formulierung sieht im Monopyridin-Natrium ein echtes Tetrahydro-dipyridyl-Derivat. Sie vermag wohl die Umsetzung der Natriumverbindung mit Wasser zu erklären, aber sie gibt keinen Anhaltspunkt für die tiefe Färbung und die außerordentliche Selbstentzündlichkeit der Verbindung. Eine volle Erklärung würde durch die Annahme gegeben sein, daß das Natriumatom nur mit einer Nebenvalenz an den Pyridinkern gebunden ist, und ebenso die beiden Pyridinkerne sich durch Nebenvalenz in γ, γ - und α, α -Stellung binden, wie es die Formeln V und VI zeigen. Wird durch Um-



setzung mit Wasser das Natrium durch ein Wasserstoffatom ersetzt, so beansprucht dieses eine volle Valenz des Stickstoffatoms, wodurch dann eine Bindung der Pyridinkerne durch Hauptvalenz an der Stelle veranlaßt wird, wo vorher Bindung durch Nebenvalenz statt hatte.

Durch diesen Wechsel der Bindungsart würde auch erklärt, warum das Zersetzungsprodukt des Monopyridin-Natriums durch Wasser im Gegensatz zum ursprünglichen Körper kaum oder nicht gefärbt ist, und weshalb an Stelle der Selbstentzündlichkeit nur eine Neigung zur Autoxydation getreten ist.

In den oben stehenden Formeln wird eine besonders nahe Beziehung des Natriumatoms zum Stickstoffatom angenommen. Diese konnte experimentell dadurch bestätigt werden, daß bei Einwirkung von trockenem Kohlendioxyd auf Monopyridin-Natrium sich unter Entfärbung ein in Wasser leicht lösliches Salz bildet, welches durch Säuren unter Kohlensäure-Entwicklung zerlegt wird, also in seinen Eigenschaften einem carbaminsauren Salz entspricht. Aus dem zunächst wasserlöslichen Zersetzungsprodukt der Carbaminsäure scheidet sich wiederum durch Oxydation an der Luft das Gemisch der unlöslichen gelben Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}ON_2$ und $C_{10}H_{12}ON_2, H_2O$ ab.

Experimentelles.

Darstellung des Gemisches der Tetrahydro-dipyridyle.

Die Darstellung des Monopyridin-Natriums war die gleiche, wie sie in früheren Abhandlungen¹⁾ beschrieben wurde. Nur wurde jedesmal von 10 g gepulvertem Natrium ausgegangen und dementsprechend die Reaktion in einem Literkolben vorgenommen.

Das Abdestillieren des überschüssigen Pyridins geschah im Vakuum zunächst bei einer Ölbad-Temperatur von 40° , dann wurde die Temperatur auf 135° gesteigert, um das entstandene Dipyridin-Natrium in Monopyridin-Natrium überzuführen. Nach dem Erkalten wurde der Kolben durch Einsaugen mit feuchtem Äther gefüllt. Die Reaktion trat langsam unter schwacher Erwärmung ein. Es wurde deshalb zeitweise mit Eiswasser gekühlt. Wasserstoff wurde nicht entwickelt. Am nächsten Tage wurden wenige ccm Wasser in den Kolben gebracht und unter zeitweisem, kräftigem Umschütteln 4–5 Tage stehen gelassen. Der größte Teil des Kolbeninhalts hatte sich nun im Äther mit gelber Farbe gelöst. Es wurde jetzt soviel Wasser zugefügt, daß das Natriumhydroxyd in Lösung ging. Ungelöst blieben 8–9 g Harz. Die wäßrige Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der gesamte Äther unter Luftabschluß kurze Zeit über Kali getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers in einer Wasserstoff-Atmosphäre hinterblieb eine zähe, gelbliche Masse (25 g). Zur Analyse wurde sie

¹⁾ B. 47, 2600 [1914]; 49, 1061 [1916].

unter Durchleiten von Wasserstoff im Vakuum bei 100° von den letzten Resten Äther befreit. Sie zeigte dann die Zusammensetzung des Tetrahydro-dipyridyls.

0.1365 g Sbst.: 0.3754 g CO₂, 0.0907 g H₂O.

C₁₀H₁₂N₂. Ber. C 74.94, H 7.55.

Gef. » 75.01, » 7.44.

Oxydation des Tetrahydro-dipyridyl-Gemisches und Isolierung des γ,γ -Dipyridyls.

Es wurde, wie oben, eine ätherische Lösung des Tetrahydro-dipyridyl-Gemisches hergestellt, wobei wiederum von 10 g Natrium ausgegangen wurde. Auch hier bildeten sich 8 g harziger, unlöslicher Substanzen, von denen abfiltriert wurde. Die Lösung trübt sich beim Stehen an der Luft rasch durch Oxydation. Um die aufgenommene Sauerstoffmenge zu bestimmen, wurde die Flasche, welche den Äther enthielt, mit einem Sauerstoff-Gasometer verbunden. Die Gasaufnahme ging bei zeitweisem Schütteln nur langsam vonstatten und konnte erst nach drei Wochen als beendet gelten. Reduziert auf 0° und 760 mm Druck, wurden 2730 ccm Sauerstoff aufgenommen, was der zur Bildung eines Gemisches von γ,γ -Dipyridyl und des Körpers C₁₀H₁₂ON₂ berechneten Menge etwa entspricht. Während der Oxydation hatten sich reichliche Mengen gelber Flocken abgeschieden. Sie wurden abfiltriert; ihr Gewicht betrug nach dem Trocknen im Vakuum 12 g. Die ätherische Lösung wurde mit Kali getrocknet und verdampft. Der Rückstand (15 g) erstarrte beim Abkühlen krystallinisch. Bei der Destillation ging nach einem kleinen Vorlauf ($\frac{1}{2}$ g), der geringe Mengen Pyridin zu enthalten schien, bei 290–305° annähernd reines γ,γ -Dipyridyl (12 g) über. Im Kolben blieb ein geringer Rückstand, der sich bei höheren Temperaturen unter Entwicklung brauner Dämpfe zersetzte. Das Destillat wurde aus Ligroin umkrystallisiert und noch mehrmals destilliert. Schmp. 110–112°, Sdp. 302° (korr.). Heuser und Stöhr¹⁾ geben als Schmelzpunkt des γ,γ -Dipyridyls 111–112°, Weidel und Russo²⁾ als Siedepunkt 304.8° (korr.) an.

0.2124 g Sbst.: 0.5974 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.1057 g Sbst.: 16.8 ccm N (22°, 744 mm).

C₁₀H₈N₂. Ber. C 76.89, H 5.16, N 17.95.

Gef. » 76.71, » 5.25, » 18.00.

Isolierung des α,α -Dipyridyls.

Die im vorigen Abschnitt erwähnte gelbe, bei der Oxydation in Flocken ausfallende Substanz wurde zur Reinigung mehrere Mal mit

¹⁾ J. pr. [2] 44, 407 [1891].

²⁾ M. 3, 551 [1882].

kaltem Wasser durchgeschüttelt, getrocknet, in warmem, absolutem Alkohol gelöst und durch langsamen Zusatz von trockenem Äther gefällt. Dieses Verfahren wurde nochmals wiederholt. Die Substanz war jetzt nur noch schwach gelblich. Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1854 g Sbst.: 0.4535 g CO₂, 0.1182 g H₂O.

C₁₀H₁₂ON₂. Ber. C 68.14, H 6.87.

C₁₀H₁₄O₂N₂. Ber. » 61.81, » 7.28.

Gef. » 66.71, » 7.13.

20 g der gereinigten Substanz wurden in 80 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 8 Stdn. im Ölbad auf 280° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Eis verdünnt, von kohligen Resten filtriert, mit Natronlauge übersättigt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Verdampfen 3 g Rückstand, der bald in derben Krystallen erstarrte. Zur Reinigung wurde mit Wasserdampf übergetrieben, nochmals mit Äther extrahiert, der Äther verdunstet und der Rückstand destilliert¹⁾. Die Substanz zeigte den von Blau²⁾ angegebenen Schmp. 69.5°. Selbst in großer Verdünnung gab sie mit Ferrosulfat die für das α,α-Dipyridyl so außerordentlich charakteristische, intensive Rotfärbung.

0.2150 g Sbst.: 0.6067 g CO₂, 0.1019 g H₂O.

C₁₀H₈N₂. Ber. C 76.89, H 5.16.

Gef. » 76.90, » 5.30.

6. Emil Votoček: Über einige Derivate der Rhodeose (Abbau der Rhodeose).

(Eingegangen am 30. Oktober 1916.)

Seinerzeit habe ich von den stickstoffhaltigen Abkömmlingen der von mir entdeckten Methyl-pentose Rhodeose nur eine Reihe von Hydrazonen und Osazonen beschrieben, da eben Hydrazinderivate für die Erkennung bzw. Trennung reduzierender Zuckerarten wichtiger sind, als alle anderen. Nachdem ich im vorigen Jahre wieder in Besitz einer relativ großen Menge (etwa 20 g) dieses kostbaren Zuckers gelangte, konnte ich nunmehr auch das bisher noch fehlende Oxim, sowie einige seiner Umwandlungsprodukte darstellen, nämlich diejenigen, welche bei der energischen Acetylierung nach dem Wohlschen Ver-

¹⁾ Der Siedepunkt konnte wegen der Kleinheit der Substanzmenge nicht scharf festgestellt werden.

²⁾ M. 10, 386 [1889].