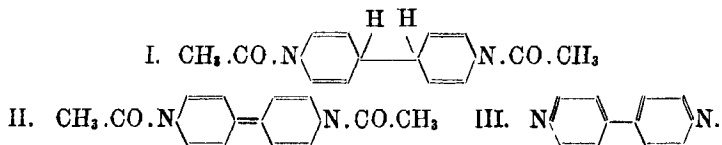


**142. Otto Dimroth und Fritz Frister: Reduktion von Pyridin mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid.**  
(2. Mitteilung.)

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

(Eingegangen am 13. März 1922.)

In der vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde kurz erwähnt, daß aus dem durch Reduktion von Pyridin mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid erhaltenen *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] (I.) beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid kleine Mengen einer sehr schön krystallisierenden, orangefarbenen Substanz erhalten wurden. Diese Verbindung wurde nunmehr untersucht, sie erwies sich als das um 2 Wasserstoffatome ärmere *N,N'*-Diacetyl-[dihydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] (II.),



Durch Oxydation geht diese Substanz leicht in  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl (III) über. Im Präparatenglas aufbewahrt, wachsen allmählich aus den orangen Krystallen die weißen Nadeln des Dipyridyl-Hydrates heraus, die durch Säuren leicht abgetrennt werden können. Die ebenfalls orange gefärbten Lösungen entfärben sich langsam bei Luftzutritt, nehmen dabei ein Atom Sauerstoff auf und enthalten dann Dipyridyl. Quantitativ konnte die Oxydation auch mit Bleitetraacetat in Essigsäure-anhydrid-Lösung ausgeführt werden, wobei 2 Äquivalente des Oxydationsmittels verbraucht werden. Brom in Chloroform-Lösung erzeugt ein Dipyridyl-perbromid; die Acetylgruppen werden dabei als Acetylbromid abgespalten, das in Acetanilid übergeführt und als solches isoliert wurde.

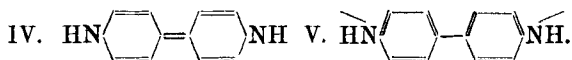
Dasselbe *N,N'*-Diacetyl-[dihydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] erhält man auch aus dem  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid<sup>2)</sup>. Pyridin und  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl verhalten sich also bei der acetylierenden Reduktion analog. So wie man aus Diketonen, Benzil oder Anthrachinon Stilbendioldiacetat und Anthrahydrochinon-diacetat erhält, so addieren diese beiden Basen am Stickstoff die CO.CH<sub>3</sub>-Gruppe; die Zusam-

<sup>1)</sup> B. 54, 2934 [1921].

<sup>2)</sup> Die in der vorigen Mitteilung enthaltene Angabe, daß dabei das *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] entsteht, beruhte auf einem Irrtum,

menlagerung der beiden Pyridinkerne bei der Bildung des Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyls] (I.), sowie die Bildung der Doppelbindung bei der Dihydroverbindung (II.) sind die Folgen dieser Absättigung je einer Valenz am Stickstoff.

Man konnte annehmen, daß auch bei der Reduktion des  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyls mit Metallen in saurer Lösung, die so auffallend leicht vor sich geht, der primäre Vorgang in der Addition zweier Wasserstoffatome an den Stickstoff besteht, daß also das erste Reduktionsprodukt das Dihydro-dipyridyl (IV.) ist.



In der Tat entfärbt sich die violette Lösung, die man aus Dipyridyl mit Zinkstaub und Essigsäure erhält, sofort, wenn man Essigsäure-anhydrid zutropft, indem das orangefarbene Diacetyl-derivat (II.) ausfällt<sup>1)</sup>. Damit ist indes noch nicht bewiesen, daß die violette Farbe durch das Dihydro-dipyridyl hervorgebracht wird, sie könnte auch durch eine chinhydron-artige Substanz verursacht sein, deren eine Komponente diese Dihydroverbindung ist. Da wir beobachteten, daß Dipyridyl auch durch Titantrichlorid und Chromchlorür zur violetten Lösung reduziert und diese mit Eisenchlorid wieder auf farblos oxydiert werden kann, wird sich wohl ein Titrationsverfahren ausarbeiten lassen, das über diese Frage sichere Auskunft gibt.

Weitz und Ludwig<sup>2)</sup> äußern in einer im letzten Heft der »Berichte« erschienenen Mitteilung die Vermutung, die blauviolette Lösung enthalte das  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridinium (V.) beziehungsweise die Chinonform (IV.), ohne aber dieser Ansicht eine experimentelle Stütze zu geben. Für die Annahme eines Radi-

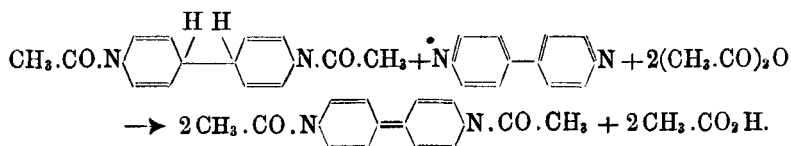
<sup>1)</sup> Diese Versuche wurden im Einverständnis mit Hrn. Emmert ausgeführt, der schon früher im Anschluß an das Pyridin-natrium auf die Reduktionsprodukte des Dipyridyls gestoßen war.

<sup>2)</sup> B. 55, 395 [1922]. Weitz und Ludwig merken dabei an, daß ich nur die alte Arbeit von Weidel und Russo, M. 3, 867 [1882], aber nicht ihre Versuche, A. 425, 184 [1921], über die Reduktion des Dipyridyls erwähnt habe. Der Grund liegt darin, daß bei der Absendung meiner Arbeit das betreffende Annalen-Heft hier noch nicht eingetroffen war. Beim Lesen der Korrektur habe ich in einem Zusatz die Arbeit von Weitz, Roth und Nelken zitiert. Im übrigen enthält ihre kurze Notiz nicht sehr viel mehr als die von Weidel und Russo; sie reduzieren mit Zink und Salzsäure statt mit Aluminium und Salzsäure. Die Mitteilung von Weidel und Russo geht insofern weiter, als aus ihr ersichtlich ist, daß die violette Substanz ein leicht weiter reduzierbares Zwischenprodukt ist.

kales sehe ich keinen Grund. Dipyridyl (III.) und Dihydro-dipyridyl (IV.) stehen zu einander im Verhältnisse etwa wie Chinon und Hydrochinon, die sich durch Reduktion-Oxydation leicht wechselseitig ineinander verwandeln lassen<sup>1)</sup>. Bekanntlich hängt es sehr von dem übrigen Bau des Moleküles ab, ob die Chinon- oder die Hydrochinon-Stufe die beständigere ist, und es gibt hier wohl alle Abstufungen<sup>2)</sup>. Das Dihydro-dipyridyl vergleiche ich einem sehr leicht oxydierbaren Hydrochinon.

Weitz und Ludwig erwähnen ferner die Möglichkeit, daß das von ihnen aus Pyridin, Zinkstaub und Benzoylchlorid dargestellte »Benzoyl-pyridinium« ein Dipyridylderivat sei und erwägen neben der Chinonformel eine Pyridiniumformel. Auch ich vermute, daß das »Benzoyl-pyridinium« das *N,N'*-Dibenzoyl-[dihydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] ist, sehe aber auch hier keinen Grund für die Annahme eines Radikales.

Es war noch die Frage zu lösen, wie aus dem Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyl] (I.) das um 2 Wasserstoffatome ärmere Diacetyl-[dihydro-dipyridyl] (II.) entsteht. Auch bei der Darstellung des ersteren aus Pyridin, Zinkstaub und Essigsäureanhydrid erhielten wir zuweilen reichliche Mengen dieses orangen Körpers, und es zeigte sich, daß dies dann der Fall war, wenn zu lange bei höherer Temperatur unter Luftzutritt gerührt wurde. Bei solchen Darstellungen war dann auch immer  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl vorhanden und die nächstliegende Vermutung war, das Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyl] werde durch Luft-Sauerstoff über das orange Diacetyl-[dihydro-dipyridyl] zum Dipyridyl oxydiert (I.  $\rightarrow$  II.  $\rightarrow$  III.). Besondere Versuche, die Oxydation bei der Zwischenstufe festzuhalten, hatten aber nicht viel Erfolg; dagegen ergab sich eine reichliche Menge der Dihydroverbindung, als die Tetrahydroverbindung mit einer äquivalenten Menge Dipyridyl in Essigsäureanhydrid-Lösung einige Zeit auf 100° erhitzt wurde (I. + III.  $\rightarrow$  II.). Dieser Vorgang könnte sich nach der Gleichung:

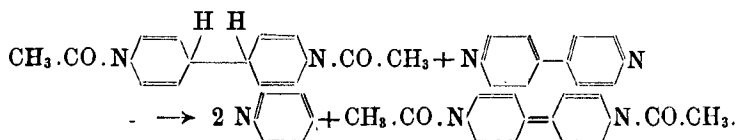


abspielen. Es würde dann also einerseits die Tetrahydroverbin-

<sup>1)</sup> Durch die Besonderheit des Molekülbaues hat hier die »Hydrochinon«-Stufe chinoide Bindungen und ist farbig.

<sup>2)</sup> vergl. z. B. Dimroth und Hilcken, B. 54, 3050 [1921].

lung zur Dihydroverbindung oxydiert werden, anderseits das Dipyridyl ebenfalls zu der Dihydroverbindung acetylierend reduziert werden. Doch war die Menge des orangen Körpers viel kleiner als dieser Gleichung entspricht; außerdem entstand auch bei sorgfältigstem Luftabschluß eine reichliche Menge Pyridin. Der Vorgang ist deshalb so zu deuten, daß die Dihydroverbindung nur durch Reduktion des Dipyridyls entsteht, während das Tetrahydroprodukt zu Pyridin, aber nicht zu Dihydroverbindung oxydiert wird:



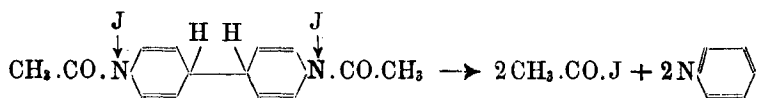
Die Mengen der erhaltenen Produkte entsprachen dieser Gleichung.

Daß das *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] (I) zu Pyridin oxydiert werden kann, ist schon in der ersten Arbeit festgestellt worden. Es wurde dort mitgeteilt, daß die Oxydation dieser Substanz je nach den Bedingungen nach zwei verschiedenen Richtungen gehen kann: einerseits führt sie z. B. mit Luft-Sauerstoff oder mit Jod in Benzol-Lösung zu Dipyridyl, anderseits, z. B. mit Jod in essigsaurer Lösung, oder, wie wir neuerdings gefunden haben, mit Bleitetracetat in Essigsäure-anhydrid-Lösung zu Pyridin.

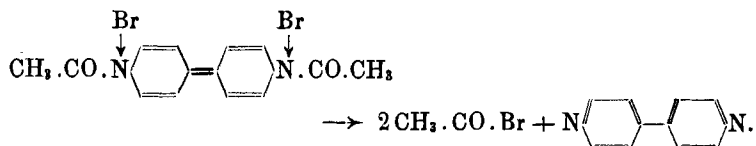
Die damals ausgesprochene Meinung, daß diesen Oxydationen eine Radikal-Dissoziation vorausgehe, teile ich aus später auszuführenden Gründen nicht mehr. Die Oxydation zu Dipyridyl ist im Grunde kein anderer Vorgang, nur im Molekül verdoppelt, als die längst bekannte Oxydation der 1,4-Dihydro-pyridin-Derivate zu Pyridin-Derivaten. Daß dabei bei unserer Substanz die Acetylgruppe vom Stickstoff losgelöst wird, ist nicht erstaunlich, wird doch aus dem 4-Isopropyl- und dem 4-Benzyl-lutidindicarbonsäure-ester bei dem Übergang in das nicht hydrierte System selbst die am Kohlenstoff sitzende Alkylgruppe abgespalten<sup>1)</sup>. Die Oxydation zu Pyridin andererseits ist die Umkehrung der Bildung aus dem Pyridin durch acetylierende Reduktion. Die bei diesem Reduktionsprozeß an das Stickstoffatom addierten  $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppen werden bei der Oxydation wieder abgespalten; wenn das Oxydationsmittel Jod ist, als  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{J}$ . Die

<sup>1)</sup> A. 231, 47 [1885]; B. 21, 1783 [1888].

am Stickstoff frei gewordene Valenz wirkt sich dann im Pyridinring aus, macht dies zum aromatischen System und läßt am *para*-ständigen Kohlenstoffatom keine Valenz zum Zusammenhalten der beiden Pyridinringe mehr übrig:



Es wäre dann noch die Möglichkeit, daß die Oxydation des Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyls] noch nach einer dritten Richtung verlaufen kann, nämlich im Sinne einer direkten Dehydrierung zum Diacetyl-[dihydro-dipyridyl] (I.→II.). Wir haben keinen Anhaltspunkt dafür gefunden, daß dieser Vorgang tatsächlich stattfindet. Wo die Dihydroverbindung auftritt, erscheint sie als Reduktionsprodukt des Dipyridyls (III.→II.)<sup>1)</sup>. Die Oxydation des Diacetyl-[dihydro-dipyridyls] zu Dipyridyl ist das genaue Analogen der Oxydation der Tetrahydroverbindung zu Pyridin; das Oxydationsmittel greift am Stickstoff an, löst die CO.CH<sub>3</sub>-Gruppe los, die beiden Ringe werden aromatisch, und die Doppelbindung zwischen den beiden Pyridinringen wird zur einfachen Bindung:



In der ersten Abhandlung wurde mitgeteilt, daß das *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] (I.) bei der acetylierenden Reduktion des Pyridins stets in citronengelben Krystallen erhalten wurde, die — am besten mit alkoholischem Kali, aber auch durch gewisse Krystallisationsmittel — weiß wurden, und es wurde vermutet, daß die gelbe Farbe von einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung herrühre, aber immerhin die Frage offen gelassen, ob es sich nicht um zwei verschiedenfarbige Modifikationen eines und desselben Stoffes handle. Für die letztere Annahme hat sich kein Anhaltspunkt ergeben; das reine Tetra-

<sup>1)</sup> Emmert kommt in einer gleichzeitig abgehenden Abhandlung zu dem Schluß, daß die Oxydation der *N,N'*-Dialkyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyle] zu den *N,N'*-Dialkyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyliumsalzen über die Zwischenstufe der Dihydroprodukte geht. Wenn sich diese Auffassung bestätigt, so würde diese andere Reaktionsweise auf die Alkylgruppen zurückzuführen sein. Daß der Eintritt von solchen an Stelle von Säureresten starken Einfluß auf die Oxydierbarkeit hat, ist nichts Ungewöhnliches.

hydroprodukt ist sicher weiß, und die gelbe Farbe durch eine kleine Beimengung verursacht. Vermutlich ist dieser färbende Stoff die orange Dihydroverbindung, die ja aus der Tetrahydroverbindung und dem aus dieser durch Luftzutritt leicht entstehenden Dipyridyl gerade in Essigsäure-anhydrid-Lösung erzeugt wird. Dafür spricht auch die Entfärbung mit alkoholischem Kali. Während nämlich das Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyl] gegen dieses Reagens sehr beständig ist, wird die Dihydroverbindung durch alkoholisches Kali leicht zerstört.

Die eigenartige Blaufärbung, die beim Erwärmen der Eisessig-Lösung des Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyls] auftritt, ist Gegenstand unserer weiteren Untersuchung gewesen. Dabei hat sich vor allem gezeigt, daß die Intensität der erzielten Blaufärbung bei Präparaten verschiedener Darstellung außerordentlich stark variierte. Der Grund liegt darin, daß diesen Präparaten oft schon kurz nach der Darstellung, ohne daß man es ihnen ohne weiteres ansieht, Dipyridyl anhaftet. Die Autoxydation des Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyls] zu Dipyridyl wird zweifellos durch Spuren von Fremdstoffen katalytisch beeinflusst, so daß sie manchmal sehr träge, manchmal sehr rasch verläuft<sup>1</sup>). Wir haben deshalb jetzt unsere Substanz stets unmittelbar vor den Versuchen durch Auswaschen mit verd. Essigsäure und Methylalkohol gereinigt, und mit Essigsäure und Zinkstaub auf Abwesenheit von Dipyridyl geprüft.

Das anhaftende Dipyridyl ist nun die Ursache der Blaufärbung: Erhitzt man reines Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyl] im sauerstoff-freien Stickstoff-Strom in Eisessig-Lösung, so bleibt die Lösung farblos, wird aber durch Zufügen von Dipyridyl blau. Im Reagensglas-Versuch bekommt man das »Triphenyl-methyl-Phänomen« ausgezeichnet, wenn man die Diacetyl-tetrahydroverbindung in Eisessig erwärmt und Dipyridyl zufügt. Die Blaufärbung verschwindet beim Schütteln mit Luft und erscheint alsbald von unten her wieder, und der Vorgang wiederholt sich sehr oft.

Die Deutung desselben ergibt sich aus dem Vergleich mit der Reaktion, die sich zwischen der Tetrahydroverbindung und Dipyridyl in heißer Essigsäure-anhydrid-Lösung abspielt: Die erstere Verbindung reduziert das Dipyridyl zu der Dihyrostufe,

---

<sup>1</sup> Hr. Emmert, welcher für seine Versuche das Dipyridyl nach diesem Verfahren in größerer Menge herstellte, hat, wie er mir mitteilte, dabei beobachtet, daß sich zuweilen ein Präparat unter Selbsterwärmung rapid oxydierte.

die sofort acetyliert wird. In Eisessig wird sich derselbe Vorgang abspielen, nur daß die Acetylierung ausbleibt, und das Dihydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl (IV.)<sup>1)</sup> verursacht die Blaufärbung. Somit ist der blaue Stoff nicht Zwischenprodukt bei der Oxydation des *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyls], sondern Reduktionsprodukt des Dipyridyls. Damit ist natürlich kein Raum mehr für die Hypothese, die ich in der ersten Mitteilung im Anschluß an die Entwicklungen Emmerts<sup>2)</sup> gemacht hatte, daß das *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] in Radikale zerfalle, denen die blaue Farbe und die Neigung zur Autoxydation zu eigen ist.

Sowohl Weitz<sup>3)</sup> wie Emmert<sup>4)</sup> haben inzwischen die Meinung verlassen, daß die bei den *N,N'*-Dialkyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridylen] auftretende Blaufärbung auf Pyridinium-Radikale zurückzuführen sei, sehen die Ursache derselben vielmehr gleichfalls in dem Entstehen von *N,N'*-Dialkyl-[dihydro-dipyridylen].

Weitz und Ludwig schreiben die Blaufärbung der Eisessig-Lösung meines *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyls] der Einwirkung des Luft-Sauerstoffes zu. Dies ist in sofern richtig, als dieser das Dipyridyl erzeugt, das seinerseits, indem es reduziert wird, die Farbe verursacht.

Im übrigen harrt die Reaktion, die zwischen Dipyridyl und Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyl] in Eisessig und anderen Lösungsmitteln<sup>5)</sup> sich abspielt, noch der Untersuchung nach der quantitativen Seite.

### Beschreibung der Versuche.

*N,N'*-Diacetyl-[dihydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] (II).

Bildung aus  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid: Wasserfreies Dipyridyl wurde in der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid heiß gelöst und rasch gekühlt, wobei sich ein Teil in fein verteiltem Zustand wieder abscheidet. Dazu gibt man, während mit der Turbine gerührt wird, in einer Stickstoff-Atmosphäre die gleiche Gewichtsmenge Zinkstaub in 2 Portionen. Die Lösung färbt sich fast sofort dunkel-

<sup>1)</sup> oder eine dieselbe als Komponente enthaltende chinhydron-artige Verbindung, siehe oben.

<sup>2)</sup> Hr. Emmert hatte übrigens schon damals mir gegenüber seine Zweifel daran geäußert, daß die Blaufärbung durch ein Radikal verursacht sei, und eine chinoide Substanz analog Formel II vermutet.

<sup>3)</sup> B. 55, 395 [1922].

<sup>4)</sup> vergl. die gleichzeitig erscheinende Mitteilung.

<sup>5)</sup> In heißem Toluol erhält man gelbe Krystalle, von denen ein Teil wasserlöslich ist.

gelbbraun, und das Reaktionsprodukt krystallisiert aus. Die zweite Hälfte des Zinkstaubs, nach 20 Min. eingetragen, wird nicht mehr ganz verbraucht. Wenn eine Probe, mit Wasser hydrolysiert und mit Zinkstaub versetzt, nicht mehr die für das Dipyridyl charakteristische Violettfärbung gibt, ist die Reaktion zu Ende. Man dekantiert dann die Krystalle möglichst vom Zinkstaub, saugt ab, verreibt mit Essigsäure und erhält auf diese Weise das Produkt fast zinkfrei. Zur völligen Reinigung krystallisiert man es unter Darüberleiten von Kohlendioxyd aus heißem Eisessig um. Orangefarbene Blättchen oder Nadeln, schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt, in der ersten Abhandlung durch einen Schreibfehler zu  $248^{\circ}$  angegeben, liegt bei  $284^{\circ}$  (unkorr.).

0.1744 g Subst.: 0.4423 g  $\text{CO}_2$ , 0.0953 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1996 g Subst.: 0.5070 g  $\text{CO}_2$ , 0.1012 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 69.40, H 5.83.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ . » » 68.82, » 6.61.

Gef. » 69.18, 69.28, » 6.11, 5.67.

Bildung aus dem Reduktionsprodukt des Dipyridyls: 1 g Dipyridyl wurden in 10 ccm Wasser und 2 ccm Eisessig gelöst und im mit Natriumhydrosulfit und Pyrogallol gewaschenen Wasserstoff-Strom zu 0.4 g Zinkstaub gegeben. Die nach einigem Schütteln entstandene tiefviolette Lösung wurde filtriert und zum Filtrat Essigsäure-anhydrid zugeotropft. Die violette Farbe schlägt fast sofort über grün nach orange um, und es scheiden sich die orangen Krystalle in reichlicher Menge aus. Während aller Operationen war Zutritt von Luft ausgeschlossen.

Bildung aus *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] und  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl: 0.78 g Dipyridyl und 1.2 g Diacetyl-[tetrahydro-dipyridyl] (je  $\frac{1}{200}$  Mol.) wurden im sauerstoff-freien Stickstoff-Strom mit 2 ccm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid übergossen und in kochendem Wasser erwärmt. Die Lösung wird rasch gelb, dann orange und, nach etwa 2 Min. beginnt die Krystallisation der orangen Krystalle. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. läßt man im Stickstoff-Strom erkalten, saugt unter Darüberleiten von Kohlendioxyd ab, wäscht mit etwas Essigsäure-anhydrid, schließlich mit verd. Salzsäure und Wasser nach. Man erhielt 1.08 g Diacetyl-[dihydro-dipyridyl], (statt 1.22 g), das sofort rein war und den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Die Essigsäure-anhydrid-Lösung wurde mit Wasser hydrolysiert, dann alkalisch gemacht und die nach Pyridin riechende Lösung mit Wasserdampf destilliert. Nach dem Eindampfen mit Salzsäure hinterblieben 1.01 g Pyridin-Chlorhydrat (statt 1.15 g). Das daraus erhaltene Pikrat hatte ohne weiteres



Umkrystallisieren sofort den Schmelzpunkt  $164^{\circ}$  des Pyridin-Pikrates, der sich auch in einer Mischprobe nicht änderte.

Oxydation des *N,N'*-Diacetyl-[dihydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyls].

a) Mit Luft-Sauerstoff: 0.8305 g Substanz, in einer dünnwandigen Glaskugel eingeschmolzen, wurden in einen Kolben gebracht, der 25 ccm mit Luft gesättigten Eisessig enthielt und mit dem oberen Ende eines Azotometers verbunden war. Dieser enthielt als Sperrflüssigkeit ebenfalls Eisessig. Nach Ablesung des Azotometerstandes wurde das Kügelchen zertrümmert und der Kolben geschaukelt. Die orangen Krystalle gingen langsam in Lösung, die schließlich, nach etwa 36 Stdn. entfärbt wurde. Es wurden absorbiert: 42.3 ccm ( $16^{\circ}$ , 740 mm) entsprechend 38.4 ccm ( $0^{\circ}$ , 760 mm), ber. für 1 Atom O 38.4 ccm.

b) Mit Bleitetraacetat-Lösung: 0.2376 g Substanz wurden in 4 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert, und, indem man Kohlendioxyd darüber leitete, eine titrierte Lösung von Bleitetraacetat in Essigsäure-anhydrid, welche 48.10 g im Liter enthielt, zuge tropft. Die Lösung entfärbt sich sofort; der Bodenkörper, der sich etwas zusammenballt, muß mit einem Glasstab verrieben werden, bis die Lösung sich wieder gelblich färbt. Man fährt in dieser Weise fort, bis die Lösung dauernd farblos bleibt. Mit Leuko-malachitgrün lassen sich dann eben Spuren von Bleitetraacetat in der Lösung nachweisen. Verbraucht wurden 8.4 ccm Tetraacetatlösung, berechnet für 2 Äquivalente 8.9 ccm. Dann wird mit Wasser versetzt, und nachdem das Essigsäure-anhydrid gelöst ist, mit Salzsäure angesäuert, das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat eingedampft. Das Chlorhydrat, in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, gab die charakteristischen Nadeln des  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl-Hydrates; eine kleine Menge gewann man noch aus der Lösung durch Ausäthern. Im ganzen wurden 0.150 g wasserfreies Dipyridyl enthalten; berechnet 0.153 g.

c) Mit Brom: 0.2040 g Substanz wurden mit 50 ccm trockenem Chloroform übergossen, wobei sie sich fast völlig löst, dazu  $\frac{1}{2}$ -normale Lösung von Brom in Chloroform tropfenweise zugegeben. Es bildet sich zuerst ein tiefgrün gefärbter dunkler Niederschlag, dann mit mehr Brom ein gelbes Perbromid. Nach Zugabe von 11.0 ccm Bromlösung entsprechend etwa 6 Atomen trat keine weitere Vermehrung der Fällung ein. Die Fällung wurde filtriert, mit Chloroform gewaschen und mit Natriumsulfidlösung zerlegt. Man erhielt die charakteristischen Nadeln des Dipyridyl-Hydrates. Zur

Chloroformlösung wurde überschüssiges Anilin gegeben, das ausfallende Anilinbromhydrat und der Überschuß des Anilins durch Ausschütteln mit Salzsäure entfernt und die Chloroformlösung verdunstet. Es hinterblieb Acetanilid, das aus Wasser umkrystallisiert den Schmelzpunkt 117° hatte. Wasserfreies  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl gibt in Chloroformlösung mit Brom ein ganz ähnlich aussehendes Perbromid, wie es aus dem Diacetyl-dihydro-dipyridyl erhalten wurde. 1 Molekül Dipyridyl verbraucht dabei etwa 4 Atome Brom, so daß für die Oxydation 2 Atome verbraucht wurden.

Oxydation von *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- $\gamma, \gamma'$ -dipyridyl] mit Bleitetraacetat.

0.6752 g Substanz wurden in der Kälte in Essigsäure-anhydrid gelöst, und dazu titrierte Lösung von Bleitetraacetat in Essigsäure-anhydrid gegeben, bis eine Probe Leuko-malachitgrün eben anfärbt. Man beobachtet beim Zutropfen des Tetraacetats zuerst eine schwache Grünfärbung, die dann verschwindet. Es wurden 25.75 ccm des Oxydationsmittels verbraucht, während sich für 2 Äquivalente 25.5 ccm berechnen.

Aus dem Filtrat wurde nach Zusatz von Wasser und Salzsäure das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, und das Filtrat, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Man erhielt eine kleine Spur Dipyridyl, der Hauptsache nach aber Pyridin, das als Pikrat isoliert und durch den Schmelzpunkt identifiziert wurde.

**143. R. Stoermer und H. Oehlert:**  
**Zur Kenntnis der stereoisomeren Stilben-Derivate.**

[Aus d. Organ. Abteilung d. Chem. Instituts zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. März 1922.)

Da unsere Kenntnisse der stereoisomeren Stilbenkörper noch recht lückenhaft sind und sich im Wesentlichen auf das Stilben und Isostilben, auf die stereoisomeren  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäuren<sup>1)</sup> und einige ihrer Derivate<sup>2)</sup>, sowie auf einige wenige Substitutions-

<sup>1)</sup> Bakunin, G. 27, I 48 [1897]; Stoermer u. Voht, A. 409, 36 [1915].

<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Phenyl-*o*-nitro zimtsäuren: Bakunin, G. 25, I 138, 311 [1895]; 27, II 41 [1897]; Stoermer u. Prigge, A. 409, 20 [1915]. *p*-Methoxy-stilben-carbonsäuren: Stoermer u. Prigge, A. 409, 30 [1915].