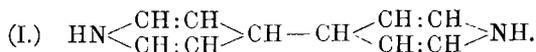


### 23. Bruno Emmert und Rudolf Buchert: Über Verbindungen des Pyridins mit den Alkalimetallen (IV).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

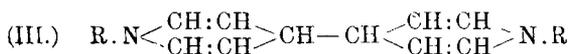
(Eingegangen am 1. November 1920.)

In der letzten Arbeit über obiges Thema<sup>1)</sup> hat der eine von uns den Nachweis erbracht, daß bei vorsichtiger Behandlung von Monopyridin-Natrium mit Wasser ein Gemisch von Tetrahydro-dipyridylen entsteht. Bei zweien davon, dem Tetrahydro- $\gamma, \gamma'$ -dipyridyl (I.) und dem Tetrahydro- $\alpha, \alpha'$ -dipyridyl (II.), konnte die Konstitution festgestellt werden.



Zur Erklärung dieser Umsetzung und der sonstigen Eigenschaften des Monopyridin-Natriums wurde eine Formel dieser Substanz aufgestellt, nach der das Natrium durch Nebervalenz an das Stickstoffatom eines Pyridinmoleküls addiert ist, zwei solche Pyridinkerne aber ihrerseits wieder durch Restvalenz verbunden sind, und zwar wurde angenommen, daß bei einem Teil der Moleküle eine Verknüpfung in  $\gamma, \gamma'$ -Stellung, bei einem andern Teil in  $\alpha, \alpha'$ -Stellung stattgefunden hat. Da aber das feste Pyridin-Natrium den Eindruck der Einheitlichkeit macht, schreiben wir jetzt seine Formel  $\text{Na} \dots \text{NH}_5 \text{C}_5 \dots \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N} \dots \text{Na}$ , mit der Bemerkung, daß es in der Gestalt verschiedener Tautomerer, die in dieser Bezeichnung enthalten sind, reagieren kann.

Das oben genannte Tetrahydro  $\gamma, \gamma'$ -dipyridyl (I.) ist als Grundkörper der von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> entdeckten, von Emmert<sup>3)</sup> näher untersuchten  $N, N'$ -Dialkyl- $[N, \gamma, N', \gamma'$ -tetrahydro- $\gamma, \gamma'$ -dipyridyle] (III.) anzusehen. Da nun das Monopyridin-Natrium durch Einwirkung von



Wasser in das Tetrahydro- $\gamma, \gamma'$ -dipyridyl übergeführt werden konnte, mußte es voraussichtlich auch möglich sein, die  $N$ -Alkylderivate dieses Körpers durch Umsetzung des Pyridin-Natriums mit Halogenalkylen zu erhalten. Das Gelingen dieser Reaktion wäre ein neuer Beweis für die obige Formel des Pyridin-Natriums und insbesondere dafür, daß das Natriumatom in Bindung mit dem Stickstoff steht. Neben dem  $\gamma, \gamma'$ -Produkt mußten hierbei wahrscheinlich auch  $N, N'$ -Dialkyl-

<sup>1)</sup> B. 50, 31 [1917].

<sup>2)</sup> B. 14, 1503 [1881].

<sup>3)</sup> B. 52, 1351 [1919]; 53, 370 [1920].

tetrahydro-dipyridyle entstehen, deren Pyridinkerne in anderer Stellung gebunden sind. Ließen wir in ätherischer Verdünnung Halogenalkyle, wie Methyljodid, Äthylbromid, Benzylchlorid auf Monopyridin-Natrium einwirken, so verschwand dessen Farbe langsam, und an seine Stelle trat ein Niederschlag von Halogen-natrium. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Sirup, der nicht einheitlich zusammengesetzt war. Bei ihrer großen Veränderlichkeit konnten die erwarteten *N,N'* Dialkyl-tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyle als solche nicht isoliert werden. Es gelang aber deren Anwesenheit durch ihre äußerst prägnanten Eigenschaften, welche auf Dissoziation in Radikale mit vierwertigem Stickstoff beruhen, einwandfrei nachzuweisen. Nach einer früheren Mitteilung färben sich nämlich die *N,N'*-Dialkyl-tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyle in alkoholischer Lösung nach kurzer Zeit blau. Diese Blaufärbung verschwindet beim Durchschütteln mit Luft sofort, um bei ruhigem Stehen nach einiger Zeit wiederzukehren. Ferner wird durch Jod die blaue, alkoholische Lösung entfärbt, wobei Alkyl-pyridiniumjodide entstehen. Durch solche luftempfindliche Blaufärbungen, welche beim Lösen des oben erwähnten Sirups in Alkohol auftraten, konnte bei den entsprechenden Versuchen die Anwesenheit von *N,N'*-Dimethyl-, *N,N'*-Diäthyl- und *N,N'*-Dibenzyl-tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl festgestellt werden. Aus dem Reaktionsprodukt zwischen Pyridin-Natrium und Benzylchlorid wurde nach dem Versetzen mit alkoholischer Jodlösung auch *N*-Benzyl-pyridiniumjodid isoliert und in Gestalt des Benzyl-pyridinium-chloroplatinats identifiziert.

In früheren Publikationen<sup>1)</sup> wurde neben dem Monopyridin-Natrium das Dipyridin-Natrium beschrieben, welches beim Erwärmen im Vakuum unter Abgabe von Pyridin leicht in jenes übergeht. Es erhielt damals die Formel  $\text{Na}, 2 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$ . Wegen seiner Beziehung zum Monopyridin-Natrium bevorzugen wir heute die Formel



Wie wir neuerdings fanden, vermag das Monopyridin-Natrium nicht nur das abgespaltene Pyridin unter Rückbildung von Dipyridin-Natrium leicht wieder aufzunehmen, sondern addiert auch andersartige Substanzen, wie Anilin und *N*-Dimethyl-anilin. Wir erhielten so das schwarzgrün gefärbte Anilino-monopyridin-Natrium (IV.) und Dimethylanilino-monopyridin-Natrium (V.)



Im Dipyridin-Natrium läßt sich also ein Paar der Pyridinmole-

<sup>1)</sup> B 47, 2598 [1914]; 49, 1060 [1916].

küle im Gegensatz zum andern ohne besondere Änderung der Eigenschaften der Ausgangssubstanz abspalten oder ersetzen. Dieser verschiedene Charakter der Pyridinmoleküle wird am besten durch die Annahme erklärt, daß zwei der Pyridinmoleküle direkt mit dem Natriumatom gebunden sind, zwei zu dem ganzen Monopyridin-Natrium-Molekül gehören.

Möglicherweise kann das Monopyridin-Natrium noch mehr als zwei Pyridinmoleküle anlagern. Hierauf lassen folgende Erscheinungen schließen. Wirkt Pyridin auf Natrium ein, so färbt sich das Pyridin zunächst rot, bei fortschreitender Einwirkung aber undurchsichtig tiefgrün, wobei sich dann grünes Dipyridin-Natrium als Bodenkörper bildet. Die grüne Lösung ändert auch bei langem Stehen ihre Farbe nicht. Beim Filtrieren unter Luftabschluß erhielten wir aber wieder eine klare, rote Lösung, die etwa  $1\frac{1}{2}\%$  Substanz, berechnet als Dipyridin-Natrium, enthält. Das Pyridin-Natrium bildet also neben der echten, roten Lösung noch eine recht dauerhafte, grüne Suspension, welche die rote Farbe der echten Lösung überdeckt. Der merkwürdige Farbenunterschied zwischen dem festen Dipyridin-Natrium und seiner echten Lösung deutet darauf hin, daß beim Lösen durch Addition weiterer Pyridinmoleküle eine neue Verbindung entsteht.

### Versuche.

#### Monopyridin-Natrium und Jodmethyl.

Das Monopyridin-Natrium wurde nach der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Methode aus 5 g Natrium in einem Rundkolben von 700 ccm Inhalt, der durch Schliff mit einem abwärts gebogenen Hahn verbunden war, dargestellt. Der Kolben wurde nun evakuiert und durch den Hahn erst 100 ccm trockner Äther, dann langsam und unter Kühlung mit Eiswasser ein Gemisch von 30 g Jodmethyl (etwa 1 Äquiv.) und 100 ccm Äther eingesaugt. Unter Selbsterwärmung geht die Reaktion vor sich, wobei das Pyridin Natrium seine Farbe verliert. Das Ende der Umsetzung ist also leicht zu erkennen. Die orangegelbe Lösung wurde jetzt rasch und unter möglicher Verdrängung der Luft durch Wasserstoff vom Bodensatz filtriert und dieser als reines Jodnatrium identifiziert. Das Filtrat wurde im Wasserstoffstrom eingedampft, wobei ein rotbrauner Sirup zurückblieb. Dieser wurde unter schwachem Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst, worauf bald die charakteristische, blaue Farbe des *N,N'*-Dimethyltetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyls auftrat, die beim Schütteln mit Luft verschwand, bei ruhigem Stehen aber bald wiederkehrte.

<sup>1)</sup> B. 47, 2600 [1914]; 4<sup>o</sup>, 1061 [1916]; 50, 33 [1917].

In einem zweiten, gleichen Versuch wurde die blaue, alkoholische Lösung in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit alkoholischer  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung versetzt, bis die blaue Farbe, die schon bei Zugabe kleiner Jodmengen in rot überging, aber sofort wiederkehrte, endgültig verschwunden war. Hierzu waren 35 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung nötig, was nur 1.6 % der theoretisch zu erwartenden Menge von *N,N'*-Dimethyl-tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl entspricht. Es waren also nur geringe Mengen Methyl-pyridiniumjodid zu erwarten. Diese konnten wenigstens in der gewünschten Reinheit nicht aus den großen Mengen andersartiger Substanzen isoliert werden.

#### Monopyridin-Natrium und Bromäthyl.

Es wurde genau wie im vorhergehenden Versuch verfahren. Aus 5 g Natrium wurde Monopyridin-Natrium hergestellt und dieses mit der äquivalenten Menge (23 g) Bromäthyl umgesetzt. Auch hier traten in der alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes die für das *N,N'*-Diäthyl-tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl charakteristische, luftunbeständigen Blaufärbungen auf. In einem zweiten Versuch konnte die Farbe durch Jod zum Verschwinden gebracht werden.

#### Monopyridin-Natrium und Benzylchlorid.

Der Versuch wurde in voller Analogie mit den vorhergehenden ausgeführt. Auf Monopyridin-Natrium, das aus 5 g Natrium dargestellt war, wurden unter Kühlung 27 g Benzylchlorid, also die äquivalente Menge, zur Einwirkung gebracht. Nach 4 Stdn. war die Umsetzung vollendet. Es wurde vom Chlornatrium möglichst unter Vermeidung von Luftzutritt abfiltriert und das Filtrat im Wasserstoffstrom verdunstet. Der Abdampfrückstand löste sich in Alkohol mit blaugrüner Farbe. Mit einer kleinen Probe wurde festgestellt, daß die Farbe beim Schütteln mit Luft verschwindet, dann aber wiederkehrt. Wie erwartet, war also in der Lösung *N,N'*-Dibenzyl-tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl enthalten.

In der Hauptmenge der Lösung wiesen wir dieses durch Überführung in Benzyl-pyridiniumjodid nach. Die blaue Lösung wurde mit alkoholischer  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bis zur Entfärbung versetzt, wozu 40 ccm notwendig waren. Der Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei ein Teil ungelöst blieb, und die Lösung mit Tierkohle gekocht. Nach Wiederholung dieser Operationen erstarrte das durch Abdampfen vom Lösungsmittel befreite Filtrat im Vakuum strahlig-krystallinisch.

Zur Identifizierung wurde das Benzyl-pyridiniumjodid über das Chlorid in das Chloroplatinat übergeführt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure und Trocknen bei 110° ergab die Analyse:

0.4756 g Sbst.: 0.1252 g Pt.

$C_{24}H_{24}N_2Cl_6$  Pt. Ber. Pt 26.09. Gef. Pt 26.32.

#### Anlagerung von Pyridin an Monopyridin-Natrium.

In einem Rundkolben von 200 ccm Inhalt, der mit einem abwärts gebogenen Glashahn versehen war, wurde aus einer gewogenen Menge Natrium, wie in einer früheren<sup>1)</sup> Mitteilung beschrieben, unter Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse Monopyridin-Natrium hergestellt.

3.0697 g Sbst.: 0.7014 g Na.

$C_{10}H_{10}N_2Na_2$ . Ber. Na 22.53. Gef. Na 22.85.

Es wurden nun etwa 100 ccm trocknes Pyridin in den evakuierten Kolben eingesaugt. Das Monopyridin-Natrium färbte sich schwarzgrün, das darüberstehende Pyridin rot, dann grün. Es wurde einige Stunden geschüttelt und darauf das überschüssige Pyridin im Wasserbade von 40° bei 15 mm Druck abdestilliert, bis nach etwa 3 Stdn. Gewichtskonstanz eintrat. Der Rückstand hatte die schwarzgrüne Farbe und die Zusammensetzung des Dipyridin-Natriums.

5.5261 g Sbst.: 0.7014 g Na.

$C_{20}H_{20}N_4Na_2$ . Ber. Na 12.70 Gef. Na 12.69.

#### Anilino-monopyridin-Natrium (IV.).

Wie im vorhergehenden Versuch wurde aus einer genau gewogenen Menge Natrium (2.785 g) Monopyridin-Natrium hergestellt. Dann wurden 100 ccm Anilin eingesaugt, worauf sich die feste Masse unter schwacher Selbsterwärmung dunkelgrün, das Anilin rot färbte. Beim Erhitzen im siedenden Wasserbad destillierte im Vakuum das überschüssige Anilin farblos ab. Der Rückstand war fast schwarz gefärbt. Die Wägung ergab die Zusammensetzung des Anilino-monopyridin-Natriums.

24.190 g Sbst.: 2.785 g Na.

$C_{22}H_{24}N_4Na_2$ . Ber. Na 11.79. Gef. Na 11.51.

Beim Erhitzen auf 250° im Vakuum gab die Substanz das addierte Anilin wieder ab. Zurück blieb Monopyridinnatrium, das aber infolge der hohen Temperatur stellenweise verkohlt war.

*N*-Dimethylanilino-monopyridin-Natrium (V.).

Nach der Methode der letzten Versuche wurde Dimethylanilin auf Monopyridin-Natrium zur Einwirkung gebracht. Das Monopyridin-Natrium färbt sich dunkelgrün, das darüberstehende Dimethylanilin gelb. Der Überschuß des Dimethylanilins wurde bei 100° im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Dimethylanilino-monopyridin-Natrium besitzt schwarzgrüne Farbe.

25.389 g Sbst.: 2.546 g Na.

$C_{26}H_{32}N_4Na_2$ . Ber. Na 10.29. Gef. Na 10.03.

Das Additionsprodukt geht bei 250° im Vakuum unter Abgabe des Dimethylanilins wieder in Monopyridin-Natrium über, wobei jedoch stellenweise Verkohlungen eintritt.

## Bestimmung der Löslichkeit des Pyridin-Natriums in Pyridin.

In einem Rundkolben von 200 ccm Inhalt wurden 2 g Natriumpulver mit 100 ccm Pyridin übergossen. Über den Kolbenhals wurde sofort mit Gummiring ein Soxhlet-Filter und darüber luftdicht ein Vorstoß befestigt. Das engere Ende des Vorstoßes war durch einen Gummistopfen mit einem Reagensglas, das seitlich einen Glashahn trug, verbunden. Der Apparat wurde zur völligen Verdrängung der Luft durch den Glashahn mehreremal evakuiert und dann jedesmal mit Wasserstoff gefüllt. Nach 2 Tagen war die Bildung des Dipyridin-Natriums beendet. Der Apparat wurde nun umgekehrt und durch vorsichtiges Evakuieren des Reagensglases die Filtration beschleunigt. Die vorher tiefgrüne Lösung war nach dem Passieren des Soxhlet Filters dunkelrot. An die Luft gebracht, färbt sich das Filtrat hellgelb.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Dipyridin-Natrium wurde eine gemessene Menge der Lösung in einer Platinschale verdampft und im Rückstand das Natrium in üblicher Weise als Sulfat bestimmt.

20 ccm Lösung ergaben 0.1193 g  $Na_2SO_4$ .

100 ccm der gesättigten Lösung enthalten also bei Zimmertemperatur 1.52 g Dipyridin-Natrium.