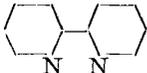


## 276. Fr. Hein und W. Retter: Eine neue Methode zur Darstellung von $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Juli 1928.)

Das erstmalig von Blau<sup>1)</sup> beschriebene  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl, , interessiert den Komplex-Chemiker außerordentlich, da es wie das Äthylendiamin bzw. *o, o'*-Phenanthrolin koordinativ zweizählig und zur Bildung von z. T. sehr beständigen Komplexsalzen vom Typ  $[\text{Me}(\text{Dipy})_3]\text{X}_n$ , befähigt ist. Besonders bekannt sind die betreffenden Ferrokomplexe  $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]\text{X}_2$ , deren intensiv rote Farbe direkt die Erkennung des  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyls ermöglicht, und die von Werner auch zum Nachweis der molekularen Asymmetrie bei Eisensalzen verwandt wurden. Das chemisch Merkwürdigste ist aber bei diesen Eisentri-Dipyridyl-Verbindungen wohl die weit größere Stabilität der Fe(II)- im Vergleich zu den entsprechenden Fe(III)-Komplexen.

Der ausgedehnteren Verwendung des für komplexchemische Untersuchungen somit besonders geeigneten Dipyridyls stand aber bisher die sehr umständliche Art seiner Bereitung hindernd im Wege. So lieferte das von Blau benutzte Verfahren — Destillation von picolinsäurem Kupfer — höchstens 17%; ebenso führte die von H. Meyer und Alice Hofmann-Meyer<sup>2)</sup> beschriebene pyrogene Synthese aus Pyridin am elektrischen Glühdraht nur zu wenig befriedigenden Ausbeuten<sup>3)</sup>. Erst die neuerdings von Wibaut<sup>4)</sup> angegebene Methode ergibt größere Mengen, hat aber die Darstellung entsprechender Pyridin-Derivate (2-Brom-pyridin usw.) zur Voraussetzung.

Wir wurden bei unseren Versuchen von dem Gedanken geleitet, daß die hohe Stabilität der Tri-Dipyridyl-Ferro-Komplexsalze unter geeigneten Umständen die Bildung des  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyls hervorragend begünstigen müsse; d. h. wir glaubten, daß die Bildungs-Tendenz dieser Salze so groß sein werde, daß Reaktionen, die möglicherweise u. a. auch zu der Blauschen Base führen konnten, dies in Gegenwart von Eisensalzen bevorzugt tun würden. Ähnliche Erscheinungen hat man ja schon vielfach in der Chemie beobachtet, und es genügt z. B. der Hinweis auf die leichte Bildung des Indigos als bevorzugtem System aus Indoxyl.

Der denkbar einfachste Weg, der zum  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl führen könnte, ist die Bereitung aus Pyridin selbst:  $2\text{Py} \rightarrow \text{Py.Py} + 2\text{H}$ . Es bedarf danach nur eines Oxydationsmittels und, nach unseren Überlegungen, zur richtigen Leitung der Kondensation der Gegenwart eines Ferro-salzes. Beides vereint — Oxydationswirkung und gleichzeitige Bereitstellung von Fe(II)-Salz — bieten Fe(III)-Salze. Dementsprechend erhitzten wir ein Gemisch von trockenem Pyridin und wasser-freiem (subl.) Ferri-chlorid, das zunächst unter Bildung eines komplexen Pyridinates reagierte,

1) Monatsh. Chem. **10**, 375 [1889].

2) Monatsh. Chem. **37**, 681 [1916], **38**, 141, 343 [1917]; Journ. prakt. Chem. [2] **102**, 287 [1921].

3) Auch die übliche pyrogene Darstellung nach Roth, B. **19**, 360 [1886], ergibt offenbar nur ein schlecht zu reinigendes und mangelhaftes Produkt.

4) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 761 [1928].

längere Zeit im Schießrohr auf höhere Temperatur mit dem Erfolg, daß sich bei der Aufarbeitung tatsächlich merkliche Mengen von  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl fassen ließen.

Die Ausarbeitung des Verfahrens führte bisher zur folgenden, zurzeit am besten befriedigenden Vorschrift: 70 g über Ätzkali getrocknetes Pyridin werden mit 13 g wasser-freiem, sublimiertem Ferrichlorid versetzt und dann ca. 35 Stdn. in Schießrohren auf etwa 300° erhitzt. Das ursprünglich braune Reaktionsgemisch nimmt dabei eine fast schwarze Färbung an und erstarrt beim Erkalten zu einem Konglomerat von schwarz-roten Krystallen, die von wenig Lauge von tieferer Farbe umgeben sind. Beim Öffnen der Bomben war übrigens merklicher Druck wahrzunehmen.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt mit möglichst wenig, heißem Wasser herausgespült, wobei eine undurchsichtige, schwarzrote Lösung entstand. Diese wurde zur Entfernung öligler Verunreinigungen zunächst kurz ausgeäthert und dann zur restlosen Beseitigung des Pyridins (nach Neutralisation mit  $\text{NaHCO}_3$ ) mit Wasserdampf behandelt. Erst hierauf wurde stark alkalisch gemacht und schließlich das  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl selbst so lange mit Wasserdampf abdestilliert, bis das Destillat nur noch schwache Rotfärbung mit Ferrosalz ergab. Die vereinigten Destillate wurden nach dem Ansäuern eingeeengt und das Konzentrat nach erneutem Alkali-Zusatz mit Äther extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Äther-Lösung hinterließ beim Abdunsten über konz. Schwefelsäure im Vakuum 6,5 g Rohprodukt, das aus schwach bräunlichen Krystallen vom Schmp. 54—59° bestand und intensive Rotfärbung mit  $\text{FeSO}_4$  ergab.

Zwecks Reinigung wurde in Äther gelöst und 3-mal mit frischer *carbo medicinalis* geschüttelt. Das nunmehr völlig farblose Filtrat hinterließ beim Eindunsten 3,5 g weiße Blättchen vom Schmp. 63—65° (angegeben 69,5°), das sind 57% der Theorie. Dieses Produkt wurde unter Erwärmen in wenig Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit Wasser wieder gefällt. Ausbeute 1,7 g eines weißen, krystallinen Pulvers vom Schmp. 67—69°. Der aus der wäßrig-alkoholischen Mutterlauge mit Äther herausgeholt Rest ließ sich durch Abpressen auf Ton praktisch völlig von einer öligen Begleitsubstanz befreien und ergab so noch weitere 1,5 g vom Schmp. 66—68°. Insgesamt wurden also an praktisch reinem  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl 3,2 g, d. i. 52% d. Th., erhalten. Das Präparat entsprach in jeder Hinsicht — Löslichkeit, wie charakteristischen Reaktionen — den bisher vorliegenden Beschreibungen.

Diese Methode zur Bereitung des  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyls erscheint insofern besonders vorteilhaft, als die Ausgangsmaterialien jederzeit ohne weiteres zur Verfügung stehen und verhältnismäßig viel billiger als alle bisherigen sein dürften. Vermerkt sei noch, daß Ansätze mit Eisen(III)-chlorid-Hydrat,  $\text{FeCl}_3 + 6\text{CH}_2\text{O}$  und wasser-freiem Kupferchlorid<sup>5)</sup> gleichfalls  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl ergaben, während Versuche mit wasser-haltigem Kupferchlorid völlig ergebnislos verliefen. Wir sind weiterhin mit dem Ausbau des Verfahrens beschäftigt.

<sup>5)</sup> Das  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl gibt ja auch mit Kupfersalzen sehr beständige Komplexe.