

stoffs beschrieben. Vielleicht kann das merkwürdig verschiedenfarbige Aufleuchten des BN.C-Phosphors unter dem Einfluß aktiven Stickstoffs und Wasserstoffs weiteren Versuchen nutzbar gemacht werden. Hervorgehoben sei noch, daß H. O. Kneser<sup>23)</sup> einen Versuch beschrieben hat, bei dem auf 200° erhitzter Phosphor-Dampf durch aktiven Stickstoff zu einer bläulichen Lumineszenz erregt wird, die — in einem gewissen Gegensatz zu unseren Beobachtungen an festen Leuchtpräparaten — offenbar nicht auf Atome zurückgeführt werden kann.

**277. K. Ziegler und H. Zeiser: Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen, VII. Mittel.: Alkalimetallalkyle und Pyridin (Vorläufige Mitteilung).**

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

(Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Vor kurzem hat der eine von uns zusammen mit H. Wollschitt<sup>1)</sup> erwähnt, daß manche alkaliorganischen Verbindungen mit Pyridin eine zunächst nicht näher studierte Umsetzung eingehen können. Die Reaktion wurde bei dem Versuch beobachtet,  $\alpha$ -Phenyl-isopropyl-kalium,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2C \cdot K$ , zum Studium seines elektrolytischen Verhaltens in Pyridin zu lösen. Im Gegensatz zu den nahe verwandten Alkalimetallverbindungen des Triphenylmethyls wird diese tief rote Substanz von Pyridin sofort entfärbt. Die Reaktion tritt so prompt ein, daß man die zwei Substanzen gegeneinander titrieren kann. Es ist in dieser Weise leicht festzustellen, daß äquimolekulare Mengen von Pyridin und metallorganischer Verbindung miteinander reagieren.

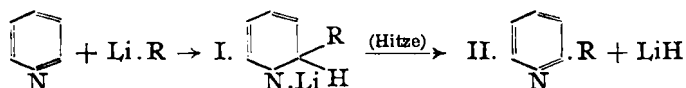
Zu einer Aufklärung des sich hier abspielenden Vorgangs war dieses zufällig zuerst aufgefundene Beispiel nicht sehr geeignet. Alle versuchten Umwandlungen des primären Reaktionsproduktes führten lediglich zu öligen, harzigen Substanzen. Dies veranlaßte uns, das kompliziert gebaute Phenylisopropyl-kalium durch einfache aliphatische und aromatische Lithiumverbindungen zu ersetzen. Dies war für uns besonders naheliegend, sind doch die Lithiumalkyle und -aryle heute nach dem kürzlich von Ziegler und Colonius<sup>2)</sup> aufgefundenen Verfahren ebenso bequem zugänglich wie Grignardsche Verbindungen.

Es erwies sich aber auch als sehr zweckmäßig, denn die Aufklärung der zwischen Pyridin und Lithiumverbindungen eintretenden Reaktionen bereitete jetzt keine Schwierigkeiten mehr. Bringt man konzentrierte, ca. 1–2-n. Lösungen von Lithiumalkylen oder -arylen mit Pyridin zusammen, so macht sich eine starke Erwärmung bemerkbar. Nach Zusatz von 1 Mol. der alkaliorganischen Komponente tritt mit einem Überschuß keine weitere Wärmetönung mehr auf. Auch hier reagieren also äquimolare Mengen miteinander.

<sup>23)</sup> Verh. Dtsch. Physikal. Ges. 1929, Heft 3, S. 50; vergl. auch den zusammenfassenden Bericht über den aktiven Stickstoff. H. O. Kneser, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 8, 230 [1929].

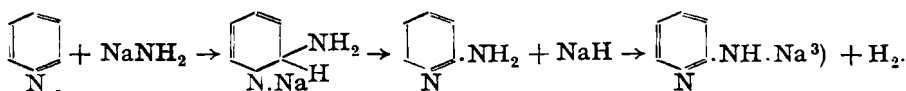
<sup>1)</sup> A. 479, 125 [1930]. — In diesem Band der *Annalen* auch die vorangehenden Arbeiten IV, V und VI dieser Untersuchungs-Serie. <sup>2)</sup> A. 479, 135 [1930].

Die Natur des Reaktionsprodukts folgt aus der sehr charakteristischen Veränderung, die es beim Erhitzen erleidet: bei 70–100° trübt sich die Lösung und scheidet einen sehr feinpulvrigen, farblosen Niederschlag aus. Dieser entwickelt mit Wasser stürmisch Wasserstoff. Er kann daher nur aus Lithiumhydrid bestehen. Hat man lange genug erhitzt, so wird genau 1 Mol. Wasserstoff pro Mol. Pyridin frei. Die Lösung enthält dagegen ein in 2-Stellung alkyliertes Pyridin (II), das sich mit vorzüglicher Ausbeute isolieren und leicht identifizieren läßt. Die Gesamtreaktion ist also durch folgende Bilder darzustellen:



Das Additionsprodukt (I) ist in der Kälte durchaus beständig, in einigen Fällen kann es kristallisiert erhalten werden. Beim Behandeln mit Wasser entstehen Dihydro-pyridine, die wir ihrer großen Empfindlichkeit wegen zunächst nicht näher untersucht haben.

Die neue Reaktion gestattet eine überaus glatte direkte Alkylierung des Pyridins und seiner Verwandten (Chinolin etc.). Sie füllt hier eine deutliche Lücke innerhalb der präparativen Arbeitsmethoden auf dem Gebiete dieser Heterocyclen aus. Ihr nächstes Analogon ist die Synthese des Amino-pyridins nach Tschitschibabin, für die mit Hinblick auf unsere soeben beschriebenen Beobachtungen vermutlich das folgende Reaktionsbild gilt:



Der einzige Unterschied ist der, daß hier der Wasserstoff elementar frei wird, da die Beweglichkeit der Wasserstoffatome des Amino-pyridins ausreicht, um aus dem zunächst abgespaltenen Natriumhydrid Wasserstoff in Freiheit zu setzen, während das alkylierte Pyridin in unserem Falle dem Lithiumhydrid gegenüber reaktionsträge ist. In der Tat findet beim Zusammengeben von festem Natriumhydrid mit einer völlig trocknen Lösung reinen Amino-pyridins eine lebhaftere Wasserstoff-Entwicklung statt.

In diesem Zusammenhang ist eine alte Beobachtung von F. Sachs<sup>4)</sup> bemerkenswert. Dieser Autor hat wohl als erster eine Aminierung mit Natrium-amid ausgeführt, und zwar am Beispiel der Naphthole. Er gibt an, daß eine Wasserstoff-Entwicklung nicht nur während der Schmelze mit einem Natriumhydroxyd-amid-Gemisch stattfindet, sondern auch beim späteren Eintragen der erkalteten Reaktionsmasse in Wasser. Er schließt hieraus offenbar ganz richtig, daß in der Schmelze „Natriumwasserstoff“ vorhanden sein müsse<sup>5)</sup>.

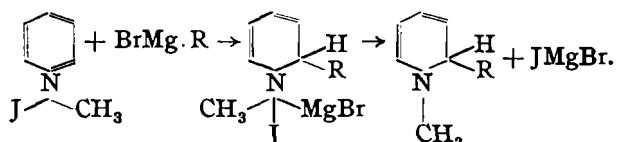
<sup>3)</sup> Mit dieser Formulierung des Natrium- $\alpha$ -amino-pyridins soll die isomere, aus der tautomeren Imidform ableitbare Formel nicht ausgeschlossen sein.

<sup>4)</sup> B. 39, 3006 [1906].

<sup>5)</sup> Ebenda, S. 3011.

Im übrigen ist die hier beschriebene neue Reaktion der alkaliorganischen Verbindungen eine weitere Bestätigung dafür, daß diese Substanzen, soweit sie, wie die Lithiumverbindungen, bequem zugänglich sind, der Synthese Gebiete zu eröffnen vermögen, die den in den letzten 30 Jahren in größtem Umfange und mit bestem Erfolg angewandten Magnesiumverbindungen verschlossen geblieben sind<sup>6)</sup>. Wir müssen allerdings zunächst noch die Frage offen lassen, ob es sich bei der Alkylierung des Pyridins um einen prinzipiellen oder nur um einen graduellen Unterschied der Magnesium- und Lithiumverbindungen handelt. Für wahrscheinlicher halten wir die zweite Möglichkeit, da Oddo<sup>7)</sup> gezeigt hat, daß man durch Erhitzen von Chinolin, Brom-benzol und Magnesium in Toluol, also unter vergleichsweise recht energiereichen Versuchs-Bedingungen,  $\alpha$ -Phenyl-chinolin erhalten kann. Vermutlich hat man es hier mit einem Analogon unserer Reaktion zu tun.

Weiter besteht vermutlich ein innerer Zusammenhang zwischen der ersten Phase unserer Pyridin-Alkylierung und der Freundschens Reaktion zwischen Grignardschen Verbindungen und quartären Pyridin-Halogenalkylaten<sup>8)</sup>. Hier findet primär wohl eine Anlagerung der metallorganischen Reaktionskomponente an das Pyridiniumsalz statt:



Beim Pyridin selbst ist, wie wir sahen, die analoge Addition erst mit der viel aggressiveren Lithiumverbindung ausführbar. Man kann hieraus folgern, daß durch die Anlagerung des Halogenalkyls an den Stickstoff die  $-\text{N}=\text{C}$ -Bindung des Pyridins sehr stark aktiviert wird, und dies wiederum steht in bestem Einklang mit anderen Erscheinungen. So läßt sich, um ein Beispiel zu nennen,  $\alpha$ -Methyl-pyridin nicht mit Nitroso-dimethylanilin kondensieren, sein Jodmethylat dagegen sehr leicht<sup>9)</sup>. Man darf diesen Unterschied wohl mit Recht auf die soeben aus anderen Erscheinungen gefolgerte verschiedene Reaktivität der benachbarten  $-\text{N}=\text{C}$ -Bindungen in den zwei Substanzen zurückführen.

Unsere Untersuchungen über die Einwirkung alkaliorganischer Verbindungen auf die verschiedensten Pyridin- und Chinolin-Derivate usw. werden fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\alpha$ -*n*-Butyl-pyridin aus Pyridin.

Das zu diesen Versuchen zu verwendende Pyridin muß völlig trocken und luft-frei sein. Wir reinigten es nach der kürzlich von Ziegler und Wollschitt<sup>10)</sup> angegebenen

<sup>6)</sup> Wir möchten bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß Lithiummetall heute ein keineswegs unerschwinglich teureres Reagens mehr ist, da es zur Herstellung gewisser Lagermetalle verwandt und technisch in größeren Mengen hergestellt wird. Auf Atom bezogen, kostet es nur  $\frac{1}{3}$  —  $\frac{1}{2}$  des metallischen Kaliums.

<sup>7)</sup> Gazz. chim. Ital. **37**, I 570, 574 [1907]; C. **1907**, II 612.

<sup>8)</sup> B. **37**, 4666 [1904], **42**, 1101 [1909].

<sup>9)</sup> vergl. Meyer-Jacobson, Abt. Heterocyclen, S. 805 unten. <sup>10)</sup> l. c., S. 133.

Methode und bewahrten es in eingeschmolzenen Packungen unter Stickstoff auf. Trocknen über Bariumoxyd und Auskochen in einem Strom trocknen Stickstoffs dürfte aber auch genügen. Die Herstellung der benzolischen Lösung des Lithiumbutyls ist von Ziegler und Colonius (l. c.) genau beschrieben worden. Wir verwandten die Butylverbindung, um eine möglichst große Differenz zwischen den Siedepunkten von Ausgangs- und Reaktionsprodukt zu erhalten. Die l. c. genannten Schwierigkeiten, die sich bei den Versuchen zur Darstellung der niederen Lithiumalkyle zeigten, sind inzwischen völlig behoben worden, was bei dieser Gelegenheit bemerkt sei. Man kann daher die hier beschriebene Bereitung des Butylpyridins ohne weiteres auch auf die niederen Homologen übertragen.

Das Verfahren selbst ist sehr einfach: Man gibt in einer Stickstoff-Röhre die beiden Komponenten in äquimolaren Mengen zusammen, größere Quantitäten allmählich und unter Kühlung, schmilzt die Röhre zu, und erhitzt 3 Stdn. auf 90–100°. Der zunächst schmutzig orange gefärbte Röhreninhalt wird etwas dunkler, und Lithiumhydrid scheidet sich aus. Nach der angegebenen Zeit ist keine weitere Veränderung mehr wahrzunehmen. Man läßt erkalten und öffnet die Röhre, in der kein Druck herrscht. Auf Zugabe von Wasser entwickelt die Reaktionsmasse lebhaft Wasserstoff, der an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt wird. Hierbei ist deutlich zu sehen, daß die Gasentwicklung von den feinen, weißen, in der Flüssigkeit schwebenden Partikeln ausgeht. Man kann auch, wie wir es in einem Versuch getan haben, Benzol und Reaktionsprodukt im Vakuum völlig von dem Niederschlag abdestillieren und erhält dann einen festen Rückstand, der gleichfalls mit Wasser Wasserstoff entwickelt.

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch gaben 1.84 g Pyridin, 14.7 ccm 1.58-m. Lithiumbutyl-Lösung 530 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). Ber. 520 ccm. Daß das Lithiumhydrid wirklich erst in der Hitze entsteht, zeigte ein mit denselben Mengen wiederholter Parallelversuch, bei dem die Zersetzung sofort nach dem Zusammenmischen der Reagenzien unter guter Kühlung vorgenommen wurde. Eine Gasentwicklung trat nicht ein.

Es ist bemerkenswert, daß der Wasserstoff quantitativ erscheint, eine partielle Hydrierung des Pyridin-Derivates in der Lösung durch den entwickelten Wasserstoff also nicht stattfindet.

Die nach dem Herauswaschen der Lithiumverbindungen mit Wasser erhaltene benzolische Lösung des  $\alpha$ -*n*-Butylpyridins wird mit Salzsäure extrahiert und die Base aus der sauren Lösung in üblicher Weise abgeschieden. Wasserhelle, pyridin-ähnlich, aber nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 191–193°. Löffler und Plöcker<sup>11)</sup>, die  $\alpha$ -*n*-Butylpyridin durch Kondensation von  $\alpha$ -Picolin mit Propionaldehyd und Reduktion des zunächst entstehenden Butenylpyridins hergestellt haben, fanden 189–192°. Unsere Base gibt in Übereinstimmung mit diesem Autor ein Quecksilberchlorid-Doppelsalz vom Schmp. 104° (102°), und ein platinchlorwasserstoffsäures Salz vom Schmp. 146–147° (144–145°). (In Klammern die Literatur-Angaben.) Dieses Salz wurde von uns überdies analysiert.

Soweit wir bisher feststellen konnten, scheint sich ausschließlich  $\alpha$ -Butylpyridin gebildet zu haben. Ob daneben geringe Mengen des  $\gamma$ -Derivates entstehen, was an sich möglich ist, wird erst eine mit einer größeren Menge Substanz vorgenommene Fraktionierung eines geeigneten Salzes ergeben.

<sup>11)</sup> B. 40, 1310 u. zw. S. 1317–1319 [1907].

In prinzipiell gleicher Weise lassen sich das bisher unbekannte Butylchinolin und viele andere substituierte Chinoline gewinnen, worüber wir bei einer späteren Gelegenheit ausführlicher berichten werden.

#### $\alpha$ -Phenyl-pyridin aus Pyridin.

Die eben gegebene Vorschrift kann wörtlich Anwendung finden. Man ersetzt lediglich das Lithiumbutyl durch die nicht weniger leicht herzustellende ätherische Lithiumphenyl-Lösung. Das Lithiumphenyl addiert sich mit der gleichen Leichtigkeit an Pyridin wie das Butyllithium, die bei anderen Umsetzungen hervortretende Abschwächung seiner Reaktivität gegenüber den aliphatischen Lithiumverbindungen ist hier nicht zu verspüren.

Das  $\alpha$ -Phenyl-pyridin wird in einer Ausbeute von 60% d. Th. erhalten. Sdp. 265–267° (Literatur-Angabe 268–270°). Mit alkoholischer Pikrinsäure fällt ein gelbes Pikrat, das bei 174–175° schmilzt. Das Pikrat des  $\alpha$ -Phenyl-pyridins soll bei 175° schmelzen.

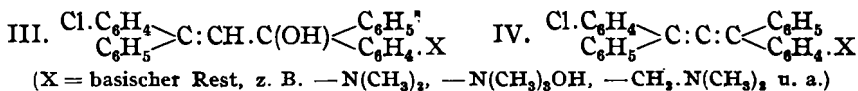
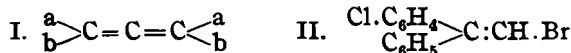
Wir möchten nicht versäumen, auch bei der Gelegenheit dieser Arbeit der Direktion der Metallbank A.-G., Frankfurt-Main, für die Überlassung einer größeren Menge metallischen Lithiums zu danken.

### 278. Karl Ziegler und Walter Sauermilch: Synthetische Versuche in der Gruppe arylierter Allen-Derivate.

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

(Eingegangen am 11. Juni 1930.)

Im Nachstehenden berichten wir über einige Versuche, die in der Hoffnung angestellt wurden, die bisher noch unbekannte, von van't Hoff<sup>1)</sup> vorausgesagte, besondere Allen-Asymmetrie nachzuweisen. Allen-Derivate vom Typus I, und natürlich auch solche mit noch weitergehenden Verschiedenheiten der Substituenten, sollten nach der landläufigen modellmäßigen Betrachtung der Kohlenstoffverbindungen in enantiomorphen Formen auftreten können, da die vier Substituenten die Ecken eines in einer Richtung gedehnten Tetraeders (Bisphenoids) besetzen<sup>2)</sup>.



Abwandlungsformen dieses Allen-Typus mit teilweisem oder vollständigem Ersatz der Doppelbindungen gegen Ringsysteme sind bereits in optisch aktiver Form hergestellt worden. Es sei an die Versuche von

<sup>1)</sup> van't Hoff-Herrmann, 1. Aufl. (1877), S. 14ff. u. 45; 2. Aufl. (1894), S. 75.

<sup>2)</sup> vergl. auch Dimroth u. Feuchter, B. 36, 2238 [1903].