

Bezüglich der von Frattini und Maino angeschnittenen Frage der Priorität für die Isolierung des Follikel-Hormons ist zu bemerken, daß über die etwa gleichzeitige und unabhängige Entdeckung desselben von Doisy und Butenandt heute keinerlei Meinungs-Verschiedenheiten mehr bestehen. Zur Priorität des Corpus-luteum-Hormons muß gesagt werden, daß Slotta, unabhängig von anderen Forschern, dieses rein dargestellt hat, Butenandt und Westphal jedoch dessen Isolierung und chemische Charakterisierung bereits vor ihm veröffentlicht hatten.

**140. Fr. Hein und H. Schwedler: Zur  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl-Synthese aus Pyridin und Eisen(III)-chlorid, sowie über einige Dipyridyl-Komplexsalze.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 14. März 1935.)

Vor mehreren Jahren konnte der eine von uns<sup>1)</sup> mit W. Retter aus komplex-chemischen Gedankengängen heraus ein neues Verfahren zur  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl-Darstellung ausfindig machen. Wir haben uns inzwischen bemüht, die Reaktion methodisch weiter auszugestalten, indem wir größere Umsätze durchführten, sowie Reaktionsdauer und Temperatur variierten. Auch Fremdstoff-Zusätze, wie Palladium-Kontakte, wurden, allerdings ohne rechte Erfolge, auf ihre katalytische Wirksamkeit geprüft. Derartige Versuche waren im größeren Maßstabe nur im Autoklaven durchführbar, doch stießen wir dabei auf erhebliche Schwierigkeiten, da das übliche Autoklaven-Material stark durch die bei der Reaktion entstehende Salzsäure angegriffen wurde<sup>1a)</sup>.

Erst als wir dazu übergegangen waren, einen völlig mit Silber ausgekleideten Autoklaven zu verwenden, ließen sich mit größerer Sicherheit die erforderlichen Versuchs-Reihen durchführen. Dabei war auch dies noch keine reine Freude, denn das Silber wurde von dem Eisen(III)-chlorid merklich angegriffen.

Während diese Versuche liefen, hatte G. Morgan<sup>2)</sup> in erfreulichem Interesse sich eingehend mit unserer Reaktion befaßt und zur Großausführung sich auch der Autoklav-Umsetzungen bedient. Er hat uns dabei gewissermaßen die organische Kleinarbeit abgenommen und sorgsam ermittelt, was sonst noch an Produkten außer dem  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl entsteht. Hervorzuheben ist unter den Ergebnissen, daß G. Morgan ebenfalls unter allen Umständen als Hauptprodukt das  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl erhält, und daß er daneben noch höhere Kondensationsprodukte, wie Tripyridyl, feststellen konnte, das auch gut definierte Ferro-Komplexsalze liefert. Trotz all seiner, z. T. in sehr großem Umfang durchgeführten Versuche ist es aber G. Morgan nicht gelungen, eine wesentliche Verbesserung unserer ursprünglichen Vorschrift zu bringen. Dies ist uns aber inzwischen möglich gewesen und bietet den Anlaß, nochmals auf die Reaktion zurückzukommen.

<sup>1)</sup> B. **61**, 1790 [1928].

<sup>1a)</sup> Dagegen half auch nicht die Gegenwart HCl-bindender Mittel wie CaO, das getrennt vom Reaktions-Ansatz eingebracht wurde.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 20; Journ. Ind. chem. Soc. P. C. Ray Commemor. Vol. 1—16 [1933]; C. **1934**, I 223.

Ausgangspunkt bildete die Feststellung, daß, entgegen unserer früheren Meinung, der Pyridin-Überschuß verhältnismäßig viel geringer bemessen werden muß. Am besten wählt man nicht mehr als  $2\frac{1}{2}$  Mol Pyridin je Mol  $\text{FeCl}_3$  (früher 11!)<sup>3)</sup>. Man ist dann in der Lage, mit der Reaktions-Dauer ganz erheblich herunter zu gehen, und kommt mit wenigen Stunden (4 Stdn.) aus, wo vorher Tage (35 Stdn.) erforderlich waren. Dies hat u. a. auch den Vorteil, daß die Krackprozesse, die bei der bisher nicht reduzierbaren hohen Reaktions-Temperatur von  $330^\circ \pm 10^\circ$ <sup>4)</sup> nie ganz zu vermeiden sind, auf ein Minimum herabgedrückt werden und somit geringere Verluste an Pyridin auftreten.

Die Gesamtheit der brauchbaren Versuche ist der beistehenden Übersicht zu entnehmen. Der günstigste ist hervorgehoben<sup>5)</sup>.

Pyridin	$\text{FeCl}_3$	Mol- ver- hältnis	Zeit	Temp.	Ausbeute an Roh- dipyridyl	Pyridin zurück- auf gewonnen	% Ausbeute bezog. auf $\text{FeCl}_3$	Ausbeute bezog. auf verbraucht.
g	g		h	°	g	g	FeCl <sub>3</sub>	Pyridin
150	75	4 : 1	4	330	25	nicht	69	--
220	110	4 : 1	$6\frac{1}{2}$	330	41.5	bestimmt	78	—
220	110	4 : 1	3	330	41	„	77	—
165	110	3 : 1	2	330	21	50	39	18
165	110	3 : 1	3	330	25	55	47	23
325	220	3 : 1	4	330	60	90	56	26
440	305	3 : 1	4	330	80.5	120	55	25
450	300	3 : 1	$4\frac{1}{2}$	330	95	76	66	25
<b>165</b>	<b>135</b>	<b><math>2\frac{1}{2} : 1</math></b>	<b>4</b>	<b>330</b>	<b>39</b>	<b>48</b>	<b>60</b>	<b>34</b>
327	267*)	$2\frac{1}{2} : 1$	4	330	49.5	143	39	27
238	195*)	$2\frac{1}{2} : 1$	8	290	11	165	12	15
265	270*)	2 : 1	4	330	18	105	14	11
200	210	2 : 1	4	330	23	35	23	13
90	90	2 : 1	2	330	8.5	nicht	19	—

bestimmt

Die mit \*) bezeichneten Versuche wurden mit kryst. Eisen(III)-chlorid-Hydrat angesetzt, doch diese Abänderung war ohne Vorteil. Bemerkenswert ist hier einmal der wesentlich erhöhte Reaktions-Druck und ferner ein typischer Petroleum-Geruch des nicht festen Reaktionsproduktes<sup>6)</sup>.

Auch bezüglich der Isolierung und Reinigung des  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyls haben wir methodische Verbesserungen erzielen können, deren Wiedergabe sich lohnt. Nach allem ist folgende Arbeits-Vorschrift jetzt empfehlenswert:  $2\frac{1}{2}$  Mol (z. B. 165 g) Pyridin werden in einem passenden Glas-Einsatz nach

<sup>3)</sup> Der geringere Pyridin-Überschuß bewirkt ein wesentliches Sinken des Reaktions-Druckes, was u. U. von Bedeutung sein kann.

<sup>4)</sup> Diese Temperatur ist günstiger als die ursprünglich gewählte Temperatur von  $300^\circ$ .

<sup>5)</sup> Seinerzeit konnten wir die Ausbeute nur auf das  $\text{FeCl}_3$  beziehen, da bei der Kleinheit der Ansätze (Schießrohr) das unverbrauchte Pyridin nicht sicher genug erfaßt werden konnte.

<sup>6)</sup> Mit wasser-freiem  $\text{FeCl}_3$  bewegte sich der Druck im Autoklaven zwischen 10 und 40 Atm, meist 20—30, mit wasser-haltigem zwischen 40 und 80 Atm je nach dem Pyridin-Überschuß.

und nach unter Rühren mit 1 Mol subl. Eisen(III)-chlorid (135 g) versetzt und im Autoklaven ( $\frac{3}{4}$  l Inhalt) 4 Stdn. auf  $330^{\circ} \pm 10^{\circ}$  gehalten. Der bei richtiger Reaktions-Führung feste, schwarzrot, aber nicht kohlig aussehende Reaktions-Kuchen wird grob zerkleinert und mit Wasser angerührt. Dann wird mit konz. Lauge stark alkalisch gemacht und mit überhitztem Wasserdampf solange destilliert, bis das Destillat mit Eisen(II)-sulfat nur noch eine schwache Rotfärbung gibt, was ziemlich erhebliche Zeit in Anspruch nimmt. Das Destillat wird mit konz.  $H_2SO_4$  angesäuert, auf etwa 0.5 l eingedampft und nach Abkühlen mit konz. Lauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Hierbei scheidet sich die Hauptmenge des Dipyridyls zusammen mit unverbrauchtem Pyridin in Form einer Ölschicht ab, welche abgetrennt und mit Ätzkali getrocknet wird. Die darunterstehende Lösung wird ausgeäthert und der Äther-Extrakt nach dem Trocknen mit Ätzkali mit der Hauptmenge vereinigt. Nach dem Abdampfen des Äthers wird fraktioniert, wobei  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl in der von  $265-280^{\circ}$  übergehenden Fraktion enthalten ist. Dieses Destillat erstarrt bald und wird von geringen öligen Beimengungen durch Abpressen auf Ton befreit (Roh-Dipyridyl). Zur Reinigung wird schließlich in niedrig-siedendem Petroläther heiß gelöst, mit Carboraffin geschüttelt und filtriert. Beim Abkühlen (ev. Eis-Kühlung) erhält man das Dipyridyl in reichlichen, völlig farblosen, schönen Krystallen vom Schmp.  $71-72^{\circ}$ . Beim Eindampfen der Mutterlauge hinterbleibt eine zweite Fraktion von praktisch derselben Reinheit.

Zur quantitativen Bestimmung des  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyls in wäßriger Lösung eignet sich die Fällung als  $HgBr_2$ -Komplexsalz. Als Fällungs-Reagens diente frisch gefälltes  $HgBr_2$  in zur Auflösung ausreichender, mäßig verd. NaBr-Lösung. Die neutrale Dipyridyl-Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren nach und nach mit dem Fällungs-Reagens in geringem Überschuß versetzt, wobei die Additionsverbindung als flockiger, weißer Niederschlag ausfällt. Nach Absitzen wird filtriert und im Dampf-Trockenschrank oder über konz.  $H_2SO_4$  getrocknet.

angew.	0.1816,	0.2160 g	$\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl
gef.	0.6014,	0.7151 g	$C_{10}H_8N_2, HgBr_2$ ,
entspr.	0.1817,	0.2161 g	Dipyridyl;
Diff.	+0.0001	+0.0001	

Bis zum Erscheinen der Arbeiten von G. Morgan wurden auch verschiedene Dipyridyl-Komplexe des Silbers hergestellt, deren Studium dann abgebrochen wurde. Die die Ergebnisse von Morgan bestätigenden Beobachtungen seien hier anhangsweise mitgeteilt<sup>7)</sup>.

a) Bis- $\alpha, \alpha'$ -Dipyridylsilber-(I)-nitrat,  $[(C_5H_4N.NH_4C_5)_2Ag]NO_3$ , wird in Form eines gelblich-weißen Niederschlags erhalten, wenn man verd.  $AgNO_3$ -Lösung (0.4-mol.) in geringem Überschuß bei gewöhnl. Temp. in die wäßrige Lösung von  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl eintropfen läßt<sup>8)</sup>. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser scheiden sich faserige Krystallfäden aus, wenn das Produkt frisch hergestellt war. Nach Waschen mit kaltem Wasser, Alkohol und

<sup>7)</sup> Nach Versuchen mit Hrn. Birnbaum.

<sup>8)</sup> Der Überschuß bedingte rasches Zusammenflocken und damit leichtere Filtration.

Äther wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Komplexsalz löste sich in salpetersäure-haltigem Wasser und in viel Wasser.

0.8160 g Sbst.: 0.2403 g AgCl. — Ber. Ag 22.38. Gef. Ag 22.16.

b) Bis- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dipyridylsilber-(II)-persulfat,  $[(C_5H_4N.NH_4C_5)_2Ag]S_2O_8 + 1 H_2O$ . Versetzt man die Lösung des Bis- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dipyridylsilbernitrat in viel Wasser mit überschüssiger 1.5-proz. Kaliumpersulfat-Lösung, so scheidet sich beim Stehen allmählich ein schokoladenbrauner, feinblättriger Niederschlag ab, der nach dem Absitzen wie oben isoliert und getrocknet wurde. Ausbeute 80% d. Th. Dieses Komplexsalz des 2-wertigen Silbers ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und wird auch durch Säuren, wie verd. Salpetersäure, erst nach längerem Erwärmen aufgenommen. Dabei verblaßt die anfänglich rubinrote Farbe fast vollständig, ein Zeichen der stattfindenden Zersetzung. Chinolin löste relativ leicht; mit Ammoniak erfolgte stürmische Gasentwicklung unter Entfärbung.

Das Ag wurde wie üblich als AgCl, das  $S_2O_8$  als  $BaSO_4$  gefällt. — 0.3356 g Sbst.: 0.0574 g Ag, 0.1001 g  $S_2O_8$ . — 0.2820 g Sbst.: 0.0483 g Ag, 0.0842 g  $S_2O_8$ .

Ber. Ag 17.13.

$S_2O_8$  30.5.

Gef. „ 17.11, 17.13, „ 29.83, 29.86.

#### 141. H. Kroepelin und E. Vogel: Über die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf Ölsäure und Paraffinöl<sup>1)</sup> (mitbearbeitet von H. Pfeiffer).

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

(Eingegangen am 18. März 1935.)

Obwohl die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf Ölsäure schon mehrfach untersucht war<sup>2)</sup>, haben wir vor einigen Jahren<sup>3)</sup> diese Reaktion nochmals in den Kreis unserer Aufgaben einbezogen. Wir wollten uns im Hinblick auf schwierigere Hydrierungen an einem einfacheren Modell über die Reaktionsfähigkeit des atomaren Wasserstoffes unterrichten. Dabei zeigte sich, daß die hier vorliegenden Verhältnisse eine besondere Untersuchung erforderten.

Wir erzeugten den atomaren Wasserstoff anfangs durch Glimmentladung nach Wood-Bonhoeffer<sup>4)</sup> (Druck etwa 0.5 mm Hg, 100 mA). Die Ölsäure (reinste von Merck) befand sich auf kleinen Glasschälchen, die zu 4—6 übereinander angeordnet waren; sie hingen in einem U-förmigen Reaktionsrohr, dessen einer Schenkel durch einen Schliff von oben zugänglich war. Die Wände des Reaktionsrohres wurden zur Vermeidung der Rekombination der H-Atome mit Phosphorsäure benetzt. Die Einwirkungsdauer war im allgemeinen 20—40 Min. Das Auswechseln der Schälchen dauerte im ganzen bis zum Wieder-in-gang-setzen der Entladung nur 10 Min., weil

<sup>1)</sup> Größtenteils vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Chem. Gesellschaft am 13. 11. 1933.

<sup>2a)</sup> z. B. W. Nagel u. E. Tiedemann, *Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern*, VIII, 187 [1929].

<sup>2b)</sup> v. Bogdandy, Polanyi u. Veszi, *Angew. Chem.* **46**, 15 [1933].

<sup>3)</sup> H. Kroepelin, *Angew. Chem.* **45**, 539 [1932].

<sup>4)</sup> K. F. Bonhoeffer, *Ztschr. physikal. Chem.* **113**, 199 [1924].