

BERND EISTERT\*) und WOLFGANG SCHADE\*\*)

## Weitere Versuche mit $\alpha$ -Pyridoin und $\alpha$ -Pyridil

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Eingegangen am 10. April 1958)

Durch „topochemische“ Umsetzung von festem  $\alpha$ -Pyridoin mit Benzoylchlorid wird das Dibenzoylderivat (als Hydrochlorid) erhalten. Dieses und das früher<sup>1)</sup> analog hergestellte Diacetylderivat erleiden schon beim Kochen mit Äthanol-Äthanolyse unter Bildung der Monoacetylderivate der Ketol-Form. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid dehydriert  $\alpha$ -Pyridoin in Pyridinlösung zum  $\alpha$ -Pyridil. — Bei Umsetzungen mit Phenyl- und Methylphenylhydrazin verhält sich  $\alpha$ -Pyridoin z. T. anders als das Benzoin. —  $\alpha$ -Pyridoin bildet eine schwarzviolette, nicht sehr beständige 1:1-Kupfer-Komplexverbindung.

In Fortsetzung früherer Mitteilungen<sup>1,2)</sup> berichten wir im folgenden über einige weitere Versuche mit  $\alpha$ -Pyridoin sowie mit seinem Dehydrierungsprodukt, dem  $\alpha$ -Pyridil, die vor allem in Hinblick auf die Endiol-Natur des  $\alpha$ -Pyridoins angestellt wurden.

Im Gegensatz zu anderen Acyloinen, z. B. dem Benzoin, ist die Endiol-Form des  $\alpha$ -Pyridoins stabil; man erklärt dies durch Formel I, welche die Stabilität mit doppelter Chelatisierung begründet. Bei Umsetzungen von I in saurer oder neutraler Lösung erhält man zwar i. allg. Derivate der Ketol-Form IV, doch wurde in einer der früheren Mitteilungen gezeigt<sup>1)</sup>, daß man das Vorhandensein von zwei OH-Gruppen im festen  $\alpha$ -Pyridoin nachweisen kann, wenn man es z. B. mit 2 Moll. Acetylchlorid vermischt. Dabei bildet sich aus dem orangegelben I unter Selbsterwärmung ein farbloses Kristallgemisch, aus dessen wäßriger Lösung man durch Abstumpfen mit Natriumacetatlösung als Hauptprodukt ein gelbliches Diacetylderivat vom Schmp. 158° gewinnt; daneben entstehen kleine Mengen des farblosen Monoacetylderivats IVb, das man ausschließlich erhält, wenn man I in (nicht-alkalischer) Lösung acetyliert<sup>3)</sup>.

Dem Diacetylderivat vom Schmp. 158° wurde die *trans*-Konfiguration IIb zuerteilt; ein gelegentlich in sehr geringer Menge isoliertes Produkt vom Schmp. ca. 142° und gleicher analytischer Zusammensetzung wurde als die *cis*-Form IIIb angesprochen<sup>1)</sup>. Wir konnten dieses isomere Produkt jedoch bisher nicht wieder erhalten. Versuche, durch Belichten des Produkts vom Schmp. 158° eine Umwandlung in die *cis*-Form zu erreichen, waren ohne Erfolg.

In der  $\beta$ -Reihe existieren die *cis-trans*-isomeren 1.2-Diacetoxy-1.2-di- $\beta$ -pyridin-äthylene. W. MATHES und Mitarbb.<sup>4)</sup> erhielten sie durch Erhitzen von  $\beta$ -Pyridin-

\*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

\*\*\*) Aus der Diplomarb. W. SCHADE, Techn. Hochschule Darmstadt 1956.

1) B. EISTERT und H. MUNDER, Chem. Ber. **88**, 215 [1955].

2) B. EISTERT und H. MUNDER, Chem. Ber. **88**, 226 [1955].

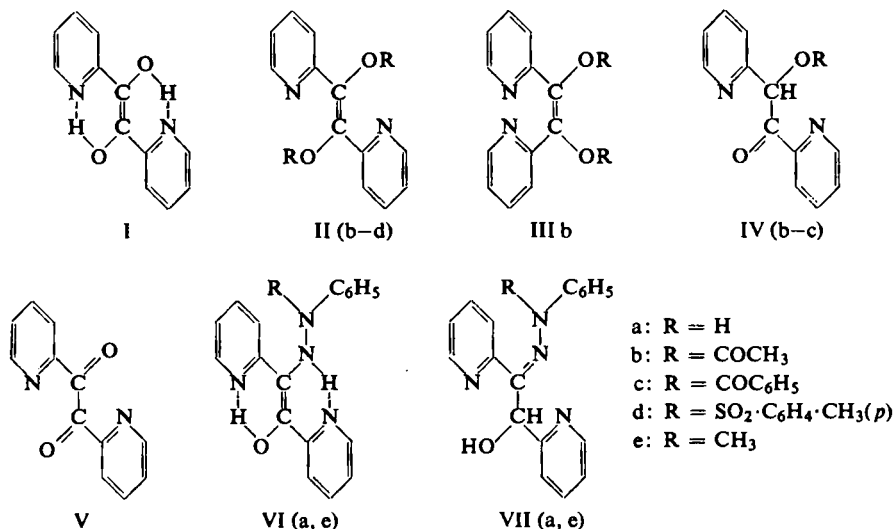
3) F. CRAMER und W. KRUM, Chem. Ber. **86**, 1586 [1953].

4) W. MATHES, W. SAUERMLICH und TH. KLEIN, Chem. Ber. **87**, 1872 [1954].

aldehyd mit Acetanhydrid, Schwefelsäure und Kaliumcyanid. Als wir die gleiche Arbeitsweise auf den  $\alpha$ -Pyridinaldehyd anwandten, entstand ein dunkles Öl, das sich bei einem Destillationsversuch zersetzte. Es gelang uns übrigens auch nicht, auf analoge Weise aus Benzaldehyd die *cis-trans*-isomeren Diacetoxyethylbenzene zu erhalten, die auf anderen Wegen herstellbar sind<sup>5)</sup>.

Wir haben ferner nach dem Vorbild von R. C. FUSON und Mitarbb.<sup>6)</sup>, die durch katalytische Hydrierung von in den vier *ortho*-Stellungen alkylsubstituierten Benzilen in Acetanhydrid-Lösung die entsprechenden Diacetoxyethylbenzene herstellen konnten,  $\alpha$ -Pyridil (V) in Acetanhydrid katalytisch hydriert. Dabei schied sich jedoch nach Aufnahme von 1 Mol. H<sub>2</sub> freies  $\alpha$ -Pyridoin (I) aus.

Die Frage, ob *cis-trans*-isomere Derivate des  $\alpha$ -Pyridoin-endiols (d. h. des 1.2-Di- $\alpha$ -pyridyl-äthylens) existieren, bleibt also vorerst noch offen.



Wir unterwarfen nun das  $\alpha$ -Pyridoin (I) weiteren „topochemischen“ Umsetzungen mit Säurechloriden.

Beim Verreiben von festem I mit 2 Moll. *Benzoylchlorid* trat keine nennenswerte Selbsterwärmung ein. Das Gemisch verflüssigte sich, wurde bald zähflüssig, erstarrte aber erst nach etwa 35 Stdn. Der Kristallbrei wurde in Wasser suspendiert, wobei er sich nur teilweise löste. Beim Abstumpfen mit Natriumacetat entstand als Hauptprodukt das bereits bekannte<sup>3)</sup> Dibenzoylderivat IIc vom Schmp. 190°; daneben ließen sich kleine Mengen des bisher unbekanntes Monobenzoylderivats IVc vom Schmp. 139° isolieren. Das Verhalten des  $\alpha$ -Pyridoins gegen Benzoylchlorid entspricht also grundsätzlich demjenigen gegen Acetylchlorid.

<sup>5)</sup> J. THIELE, Liebigs Ann. Chem. 306, 142 [1899]; J. U. NEF, ebenda 308, 289 [1899]; H. STAUDINGER und A. BINKERT, Helv. chim. Acta 5, 703 [1922]; G. SCHEUING und A. HENSLE, Liebigs Ann. Chem. 440, 72 und 81 [1924].

<sup>6)</sup> R. C. FUSON, J. CORSE und C. H. MCKEEVER, J. Amer. chem. Soc. 61, 2012 [1939].

Beim Vermischen von festem I mit 2 Moll. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid konnte keine analoge Reaktion beobachtet werden. Gegenseitige Lösung trat erst beim Erwärmen ein; die dunkel gewordene Schmelze blieb flüssig. Um das erwartete Tosylderivat II d kennenzulernen, setzten wir eine Lösung von I in Pyridin mit Tosylchlorid um (bei Verwendung von Benzoylchlorid entsteht unter den gleichen Bedingungen II c<sup>3)</sup>). Als Reaktionsprodukt erhielten wir jedoch statt II d das  $\alpha$ -Pyridil (V). Es erfolgte also Dehydrierung, wobei das Tosylchlorid vermutlich zur *p*-Toluolsulfinsäure reduziert wurde<sup>7)</sup>.

In den Diacylderivaten II b und II c ist *ein* Acylrest sehr locker gebunden: Schon beim Kochen mit Äthanol wurde II b rasch, II c etwas langsamer in das entsprechende Monoacylderivat IV b bzw. IV c umgewandelt. Der zweite Acylrest ließ sich nicht auf so einfache Weise abspalten; umgekehrt ließen sich die Monoacylderivate IV b und IV c nicht durch Behandeln mit Acetyl- bzw. Benzoylchlorid in die Diacyl-derivate zurückverwandeln.

Die Diacyl-derivate der Endiol-Form des  $\alpha$ -Pyridoins sind also, ebenso wie analoge Derivate des (in freiem Zustande nicht bekannten) Stilbendiols, *labil* und liefern unter Abgabe *eines* Acylrestes Acyl-derivate der Ketol-Form IV.

Das Monoacetyl-derivat IV b lieferte bei der Umsetzung mit 1 Mol. *p*-Nitrophenylhydrazin in Eisessig bei Zimmertemperatur ein *p*-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 161°), das noch die Acetylgruppe enthielt. Setzte man IV b aber in gleicher Weise mit dem (langsamer reagierenden) *un*substituierten Phenylhydrazin um, so erhielt man gelbe Kristalle (Schmp. 138°) des bereits bekannten<sup>3)</sup> acetylfreien  $\alpha$ -Pyridoinmonophenylhydrazons (VII a).

Während das Phenylhydrazon des Benzoin durch Kochen mit Eisessig/Äthanol zum Benzil-osazon disproportioniert wird<sup>8)</sup>, erwies sich VII a gegen diese Behandlung als beständig. Erst beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin entstand das bei 168° schmelzende Osazon, d. h. das  $\alpha$ -Pyridil-bis-phenylhydrazon, das F. CRAMER und W. KRUM<sup>3)</sup> unmittelbar aus I durch Kochen mit 3 Moll. Phenylhydrazin erhalten hatten.

Benzoin liefert nach G. HENSEKE<sup>9)</sup> bei der Umsetzung mit *o*-Methyl-phenylhydrazin nicht das Benzoin-methylphenylhydrazon, sondern das Mono- und das Bis-methylphenylhydrazon des Benzils, wobei gleichzeitig *N*-Methylanilin und Ammoniak gebildet werden. Als wir  $\alpha$ -Pyridoin (I) mit Methylphenylhydrazin umsetzten, erhielten wir ein Produkt vom Schmp. 137°, das sich als das *Methylphenylhydrazon des  $\alpha$ -Pyridoins* (VII e) erwies. Das zum Vergleich aus  $\alpha$ -Pyridil (V) und Methylphenylhydrazin hergestellte  $\alpha$ -Pyridil-monomethylphenylhydrazon schmolz bei 125° und war mit dem aus  $\alpha$ -Pyridoin erhaltenen Produkt nicht identisch. Bei längerem Kochen der beiden, sich um den Gehalt von zwei H-Atomen unterscheidenden Stoffe vom Schmp. 137 bzw. 125°, oder auch von  $\alpha$ -Pyridil (V) oder  $\alpha$ -Pyridoin (I),

<sup>7)</sup> Über dehydrierende Wirkungen des *p*-Toluolsulfonsäurechlorids auf organische Verbindungen s. z. B. E. VON MEYER und Th. VON FINDEISEN, J. prakt. Chem. [2] **65**, 529 [1902], oder J. VON BRAUN und W. KAISER, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 549 [1923].

<sup>8)</sup> G. HENSEKE und H. DALIBOR, Chem. Ber. **88**, 526 [1955].

<sup>9)</sup> Chem. Ber. **88**, 521 [1955].

mit überschüssigem Methylphenylhydrazin entstand schließlich stets das Bis-methylphenylhydrazon des  $\alpha$ -Pyridils (Schmp. 154°).

Daß das  $\alpha$ -Pyridoin, im Gegensatz zum Benzoin, zunächst nicht vom Methylphenylhydrazin dehydriert wird, sondern unter Erhaltung seiner Hydrierungsstufe reagiert, kann man vielleicht so erklären, daß zunächst Substitution *einer* der chelatisierten OH-Gruppen von I durch den Methylphenylhydrazino-Rest erfolgt, wobei unter Erhaltung der Doppelchelat-Struktur das Produkt VIe entstünde; dieses würde sich schließlich zum Ketolderivat VIIe isomerisieren. Es ist uns jedoch nicht gelungen, das vermutete Primärprodukt VIe zu fassen oder es durch seine zu erwartenden reduzierenden Eigenschaften nachzuweisen. Das Endprodukt muß jedenfalls die Formel VIIe haben, denn es reduzierte Tillmans-Reagenz nicht.

Das *Monoacetyl*-Derivat IVb des  $\alpha$ -Pyridoins, bei dem der angenommene Chemismus nicht möglich ist, gab bei der analog ausgeführten Umsetzung mit Methylphenylhydrazin in ca. 45-proz. Ausbeute das Mono-methylphenylhydrazon des  $\alpha$ -Pyridils (Schmp. 125°).

Eine weitere Stütze für unsere Hypothese glaubten wir in einem Befund von F. CRAMER und W. KRUM<sup>3)</sup> erblicken zu können. Die Genannten erhielten bei *kurzem* Erwärmen einer Eisessiglösung äquimolekularer Mengen von I und *un-*substituiertem Phenylhydrazin ein Produkt vom Schmp. 165°; bei *längerem* Erhitzen entstand ein Rohprodukt vom Schmp. 150°, der beim Umkristallisieren aus Butanol auf 138° fiel. Wir vermuteten, daß das höherschmelzende Produkt die Phenylhydrazino-Verbindung VIa sei, die sich schließlich zum Phenylhydrazon VIIa isomerisierte. Leider gelang es uns auch bei Variation der Bedingungen bisher nicht, das Produkt vom Schmp. 165° zu erhalten; es entstand vielmehr stets unmittelbar das Produkt vom Schmp. 138°. Dieses reduziert Tillmans-Reagenz weder in schwach saurem noch in neutralem oder schwach alkalischem Medium; es muß also die Formel VIIa haben.

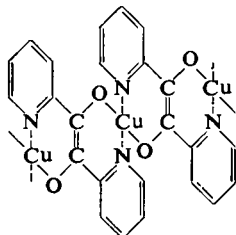
Übrigens sind auch vom *Benzoin* zwei isomere Phenylhydrazone bekannt<sup>10)</sup>, die man als *cis-trans*-Isomere ansieht.

Eine Umsetzung von I mit Acetamidin-hydrochlorid zu einem Imidazol-Derivat gelang uns bisher nicht.

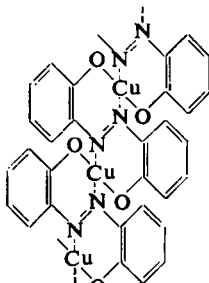
Im Hinblick auf die Chelat-Formel I des  $\alpha$ -Pyridoins war zu erwarten, daß es auch *Metallkomplex*-Verbindungen bilden kann. Es gelang, ein *Kupfer*-Chelat herzustellen, das in sehr feinen, violett-schwarzen Nadelchen ausfiel, wenn eine äthanolische Lösung von I unter Stickstoff mit der wäßrigen Lösung von weniger als 1 Mol. Kupfer(II)-acetat versetzt und zur tief-violett gewordenen Lösung etwas Natriumacetat hinzugefügt wurde. Jeder Überschuß von Kupfer(II)-Ionen, Luftzutritt und Erwärmen muß dabei vermieden werden, weil sich das Chelat sonst unter Bildung grüner bis gelber Niederschläge (vermutlich Cu<sub>2</sub>O und auch Cu?) zersetzt. In trockenem Zustand ließ sich das Kupfer-Chelat unter N<sub>2</sub> einige Zeit aufbewahren. Die Analyse ergab, daß es je Mol.  $\alpha$ -Pyridoin *ein* Kupferatom enthielt.

10) A. SMITH und J. H. RANSOM, Amer. Chem. Journ. 16, 107 [1896].

Wir nehmen für die Kupfer-Komplexverbindung das durch Formel VIII wiedergegebene Bauprinzip an. Eine ähnliche „*trans*-Schichtgitter“-Struktur (IX) wurde bereits vor längerer Zeit<sup>11)</sup> für die 1:1-Kupfer-Komplexverbindung des mit dem  $\alpha$ -Pyridoin isomeren *o,o'*-Dihydroxy-azobenzols<sup>12)</sup> vorgeschlagen. IX ist naturgemäß erheblich stabiler als das Endiol-Derivat VIII, ähnelt ihm aber äußerlich bis auf die (dort kupferrote) Farbe.



VIII



IX

Wir danken auch an dieser Stelle der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung unserer Arbeiten durch Sachbeihilfen und den Firmen Dr. F. RASCHIG G. m. b. H. und BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen a. Rhein, für Chemikalien-Spenden.

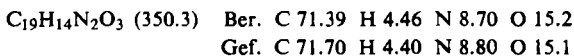
### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Umsetzung von festem  $\alpha$ -Pyridoin mit Benzoylchlorid:* 2 g feingepulvertes  $\alpha$ -Pyridoin wurden mit 2.61 g (2 Moll.) reinem Benzoylchlorid verrieben. Da die Masse sich kaum erwärmte, unterblieb Außenkühlung. Nach 1–2 Min. hatte sich das Gemisch fast völlig verflüssigt; nach 6–8 Min. begann es zähflüssig zu werden. Man ließ es verschlossen 36–40 Stdn. stehen, verrieb es dann mit Eis und stumpfte die gelbe wäßr. Suspension mit Natriumacetatlösung auf  $p_H$  5–6 ab. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, im Exsikkator getrocknet und mehrmals mit warmem Äther extrahiert; auch das wäßr. Filtrat wurde ausgeäthert.

Beim Umkristallisieren der ungelösten Anteile aus Aceton erhielt man 1.65 g gelblicher Kristalle. Sie erwiesen sich durch Schmp. und Misch-Schmp. ( $190^\circ$ ) mit einem nach F. CRAMER und W. KRUM<sup>3)</sup> hergestellten Produkt als die *Dibenzoylverbindung IIc*.

Beim Einengen der acetonischen Mutterlauge schieden sich 0.4 g Kristalle vom Roh-Schmp.  $139^\circ$  aus. Weitere Mengen der gleichen Verbindung (0.88 g) gewann man aus den Ätherauszügen ( $\epsilon$ . oben); sie enthielten außerdem noch 0.15 g unverändertes  $\alpha$ -Pyridoin (Schmp. und Misch-Schmp.  $156^\circ$ ).

Die Analyse der nochmals aus Äther umkristallisierten und dann bei  $140^\circ$  schmelzenden Verbindung erwies es als das *Monobenzoylderivat IVc*.



<sup>11)</sup> B. EISTERT: „Konstitution und Farbe“ (Habil.-Schrift Heidelberg 1942), S. 47, Formel XVIIc.

<sup>12)</sup> Erstmals dargestellt von P. PFEIFFER und W. SCHOLL, J. prakt. Chem. [2] 149, 287 [1937].

*Umsetzungen von  $\alpha$ -Pyridoin mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid:* a) 2 g  $\alpha$ -Pyridoin wurden mit 3.63 g (2 Moll.) Tosylchlorid verrieben. Da keine Umsetzung zu bemerken war, wurde auf 70–80° erwärmt. Dabei färbte sich die Schmelze rasch rotbraun und dann schwarz; es ließen sich keine definierten Produkte gewinnen.

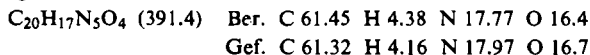
b) 2.1 g  $\alpha$ -Pyridoin und 3.8 g Tosylchlorid wurden, in 15 ccm trockenem Pyridin gelöst, in gut verschlossenem Gefäß stehengelassen. Als Farbumschlag von Rotbraun nach Bräunlich-grün eingetreten war (nach 2–3 Stdn., mitunter erst nach einigen Tagen), wurde die Lösung auf Eis gegossen. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle (1.9 g) schmolzen nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 155° und gaben im Gemisch mit  $\alpha$ -Pyridil (V) keine Schmp.-Depression. Beim Belichten trat die für V typische Blaufärbung ein.

*Partielle Alkoholyse des Diacetylderivats IIb:* 1 g IIb<sup>1)</sup> vom Schmp. 158° wurde mit 100 ccm absol. Äthanol 2–3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei alles unter Gelbfärbung in Lösung ging. Beim Einengen auf etwa 10 ccm und Anreiben schieden sich farblose Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus Äther bei 121° schmolzen und sich durch den Misch-Schmp. als identisch mit der Monoacetylverbindung IVb<sup>1,3)</sup> erwiesen.

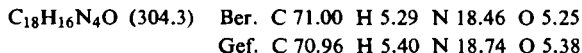
*Partielle Alkoholyse des Dibenzoylderivats IIc:* 0.5 g IIc<sup>3)</sup> wurden mit 40 ccm absol. Äthanol 3 Stdn. gekocht. Die Kristalle gingen nur allmählich in Lösung. Durch fraktioniertes Einengen wurden drei Fraktionen (0.09 g vom Schmp. 172°; 0.22 g vom Schmp. 135°; 0.08 g vom Schmp. 115°) gewonnen, die jeweils aus Aceton umkristallisiert wurden. Dabei erhielt man insgesamt 0.06 g unveränderte Dibenzoylverbindung (Schmp. 190°) und 0.25 g Mono-benzoylverbindung IVc (Schmp. und Misch-Schmp. 138–139°).

*Umsetzung des Monoacetylderivats IVb mit Hydrazinderivaten*

1. Die Lösung von 1 g IVb und 0.68 g *p*-Nitrophenylhydrazin in 5 ccm Eisessig wurde bei 0° stehengelassen. Nach 15 Stdn. wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert. Das *p*-Nitrophenylhydrazon des *O*-Acetyl- $\alpha$ -pyridoins schmolz bei 161°; Ausb. 1.2 g.

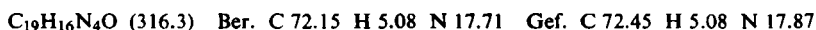


2. Die Lösung von 1 g IVb und 0.49 g Phenylhydrazin in 5 ccm Eisessig, aus der nach 24stdg. Stehenlassen bei 0° noch keine Kristalle ausgefallen waren, wurde mit 30 ccm Wasser verdünnt und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Beim Einengen der äther. Lösung des ausgeschiedenen zähen, dunklen Öls erhielt man 0.5 g  $\alpha$ -Pyridoin-phenylhydrazon in gelben Kristallen vom Schmp. 138°.



Die Verbindung gab mit einem durch 2–3stdg. Kochen der Lösung von 2 g  $\alpha$ -Pyridoin und 1.1 g Phenylhydrazin in 25 ccm Eisessig, Eingießen in Wasser und Umkristallisieren aus Butanol erhaltenen Produkt<sup>3)</sup> keine Schmp.-Depression. Das Auftreten einer höher schmelzenden Verbindung<sup>3)</sup> wurde weder hierbei noch bei kürzerem Kochen (1/2 Stde.) beobachtet.

3. a) 1 g IVb wurde in 15 ccm Eisessig unter Zusatz von 15 ccm Äthanol gelöst und nach Zugabe von 0.48 g (1 Mol.) Methylphenylhydrazin 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man goß in 50 ccm Wasser, neutralisierte mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und ließ bis zum Erstarren des ausgeschiedenen zähen Öls stehen. Durch fraktioniertes Einengen der äther. Lösung des Produkts erhielt man gelbe Kristalle vom Schmp. 125°; Ausb. 45 % d. Th. Sie erwiesen sich als das Mono-methylphenylhydrazon des  $\alpha$ -Pyridils.



b) Die Lösung von 1 g  $\alpha$ -Pyridil (V) und 0.65 g (1 Mol.) *Methylphenylhydrazin* in 8 ccm Eisessig wurde 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen, mit 25 ccm Wasser verdünnt und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Ausb. 0.95 g; Schmp. und Misch-Schmp. 125°.

*Umsetzungen von  $\alpha$ -Pyridoin (I) mit Methylphenylhydrazin*

1. 2 g I wurden in einem Gemisch aus 40 ccm Äthanol und 5 ccm Eisessig gelöst und mit 1.3 g (1 Mol.) *Methylphenylhydrazin* 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man engte auf 15 ccm ein, goß in 80 ccm Wasser und kristallisierte den getrockneten Niederschlag aus Äther fraktioniert um. Dabei erhielt man 0.8 g unverändertes I zurück. Die Hauptmenge (1.1 g) schmolz nach Umkristallisieren aus n-Butanol bei 137° und erwies sich als das *Methylphenylhydrazon* des  $\alpha$ -Pyridoins.

$C_{19}H_{18}N_4O$  (318.4) Ber. C 71.70 H 5.70 N 17.54 Gef. C 72.24 H 5.88 N 17.11

Mit dem oben beschriebenen Mono-methylphenylhydrazon des  $\alpha$ -Pyridils vom Schmp. 125° trat starke Schmp.-Depression ein.

2. Die Lösung von 1 g  $\alpha$ -Pyridoin in einem Gemisch aus 15 ccm Eisessig und 15 ccm Äthanol wurde nach Zugabe von 1.95 g (3 Moll.) *Methylphenylhydrazin* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann mit 80 ccm Wasser verdünnt und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Das ausgeschiedene sehr zähe Öl wurde aus Butanol umkristallisiert. Man erhielt 1.2 g *Bis-methylphenylhydrazon* des  $\alpha$ -Pyridils in gelben Kristallen vom Schmp. 154°.

$C_{26}H_{24}N_6$  (420.5) Ber. C 74.30 H 5.80 N 19.90 Gef. C 74.22 H 6.37 N 19.40

Beim Umsetzen von 1 g  $\alpha$ -Pyridil mit 1.24 g (2 Moll.) *Methylphenylhydrazin* in einem Gemisch aus 15 ccm Eisessig und 15 ccm Äthanol (5stdg. Kochen, dann Verdünnen mit 80 ccm Wasser und Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonat) wurde ein Gemisch von  $\alpha$ -Pyridil-mono- und -bis-methylphenylhydrazon erhalten. Es ließ sich durch fraktioniertes Einengen der äther. Lösung des zäh-öligem Reaktionsprodukts trennen; man erhielt dabei 0.7 g Bis-Derivat (Schmp. und Misch-Schmp. 154°) und 0.54 g Mono-Derivat (Schmp. und Misch-Schmp. 125°).

*Kupfer-Komplexverbindung des  $\alpha$ -Pyridoins*: Zur Lösung von 0.5 g  $\alpha$ -Pyridoin in 50 ccm Äthanol gab man im schwachen  $N_2$ -Strom die Lösung von 0.42 g (1 Mol.) wasserfreiem *Kupfer(II)-acetat* in 25 ccm Wasser. Zu der tiefviolett gewordenen Lösung fügte man 4 bis 5 ccm einer gesätt. wäßrigen Natriumacetatlösung; dabei fiel ein sehr fein-kristalliner Niederschlag aus, der im  $N_2$ -Strom auf hartem Filterpapier abgesaugt wurde. Die schwarz-violette *Kupfer-Komplexverbindung* wurde i. Vak. getrocknet; unter Stickstoff war sie einige Zeit haltbar.

$C_{12}H_9CuN_2O_2$  (292.8) Ber. Cu 21.6 N 9.57 Gef. Cu 20.9 N 9.57