

Über 1,2-Di- α -pyridyl-1,2-diphenyläthan

Von

R. Haberl und J. Derkosch

Aus dem I. und II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. November 1956)

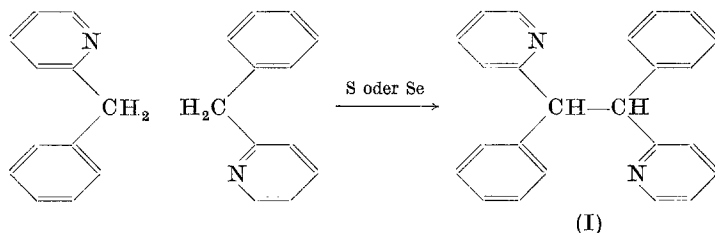
1,2-Di- α -pyridyl-1,2-diphenyläthan wurde durch Dehydrierung von 2-Benzylpyridin mit Schwefel oder Selen dargestellt. Seine Konstitution wird durch C-, H-, N-Mikroanalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Untersuchung des UV-Spektrums der Verbindung im Vergleich mit denen ähnlicher Substanzen bewiesen.

In ihrer Arbeit über das photochemische Verhalten von Pyridin, 2-Benzylpyridin, Papaverin und einigen Derivaten dieser Verbindungen untersuchten A. Müller und M. Dorfman¹ auch die Photooxydation von 2-Benzylpyridin. Durch Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht erhielten sie 2-Benzoylpyridin und als Nebenprodukt — wie die Autoren vermuten — unter Kondensation zweier Moleküle des Ausgangsstoffes in geringer Menge 1,2-Di- α -pyridyl-1,2-diphenyläthan (I) vom Schmp. 220 bis 221°. Als Konstitutionsbeweis wird nur das Ergebnis einer CH-Analyse angegeben, das aber mit den theoretisch zu erwartenden Werten z. B. beim C-Wert um ein Absolutprozent differiert. Die Autoren selbst führen diese Abweichung auf eine Verunreinigung ihres Produktes mit 2-Pyridylphenylpinakon zurück.

Wir selbst haben im Rahmen anderer Untersuchungen die Umsetzung von 2-Benzylpyridin mit Schwefel durchgeführt. Dabei erhielten wir in sehr geringer Menge I mit einem Schmp. von 244 bis 245°. In etwas besserer Ausbeute bekommt man die Verbindung, wenn man anstatt Schwefel Selen verwendet.

¹ Mh. Chem. 65, 411 (1935).

Es werden in dieser Reaktion also 2 Moleküle 2-Benzylpyridin durch Schwefel oder Selen intermolekular zu I dehydriert.



Eine mögliche Dehydrierung zu Azafluoren oder Diazafluorenyl konnte nicht beobachtet werden.

Als Strukturbeweis führen wir folgendes an:

1. Die Werte der C-, H-, N-Mikroanalyse unserer Verbindung und ihres Pikrats stimmen mit den theoretisch zu erwartenden überein. Hätte unsere Verbindung die Struktur eines Azafluorens, müßte dies im H-Wert zum Ausdruck kommen.

2. Bei der Molgewichtsbestimmung nach der Methode von *Rast* erhielten wir mit Kampfer als Lösungsmittel Werte von 248 und 250, mit Borneol 261. Die Abweichung vom theoretischen Wert (366) um zirka 25% führen wir darauf zurück, daß die Verbindung bei den verhältnismäßig hohen Temperaturen des Mischschmp. (zirka 170°) nicht mehr ganz beständig ist. Dagegen ergab die Molgewichtsbestimmung in Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3)² (Schmp. 101°) mit der Theorie übereinstimmende Werte von 329 und 342.

3. Um einen weiteren Beweis zu bringen, daß die Verbindung I die Konstitution eines 1,2-Di- α -pyridyl-1,2-diphenyläthans und nicht die eines Azafluorens oder Diazafluorenyls besitzt, wurde das Spektrum von I in Alkohol aufgenommen. Zum Vergleich wurden die Spektren von Diphenylmethan, 1,1,2,3-Tetraphenyläthan, 2-Benzylpyridin, Fluoren, Difluorenyl und Azafluoren herangezogen. Die Spektren von Diphenylmethan³, 1,1,2,2-Tetraphenyläthan^{4, 5}, Fluoren⁶ und Azafluoren⁶ waren in der Literatur bereits beschrieben.

Das Tetraphenyläthan wurde bereits von *Arends*⁴ in Chloroform gemessen. Er fand nur eine Hauptbande bei 262 μ ($\log \epsilon = 3,16$). Im Gegensatz dazu weist das von *Kortüm* und *Dreesen*⁵ in Cyclohexan ermittelte Spektrum zwei Maxima bei 270,5 und 263,5 μ auf. Um eine sichere Ver-

² *J. Pirsch*, Mh. Chem. 85, 162 (1954).

³ *Mme. Ramart-Lucas* und *M. J. Hock*, Bull. Soc. chim. France [5] 2, 1376 (1935).

⁴ *B. Arends*, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1936 (1931).

⁵ *G. Kortüm* und *G. Dreesen*, Ber. dtsh. chem. Ges. 84, 182 (1951).

⁶ *G. R. Cleme* und *D. G. I. Felton*, J. Chem. Soc. London 1952, 1658.

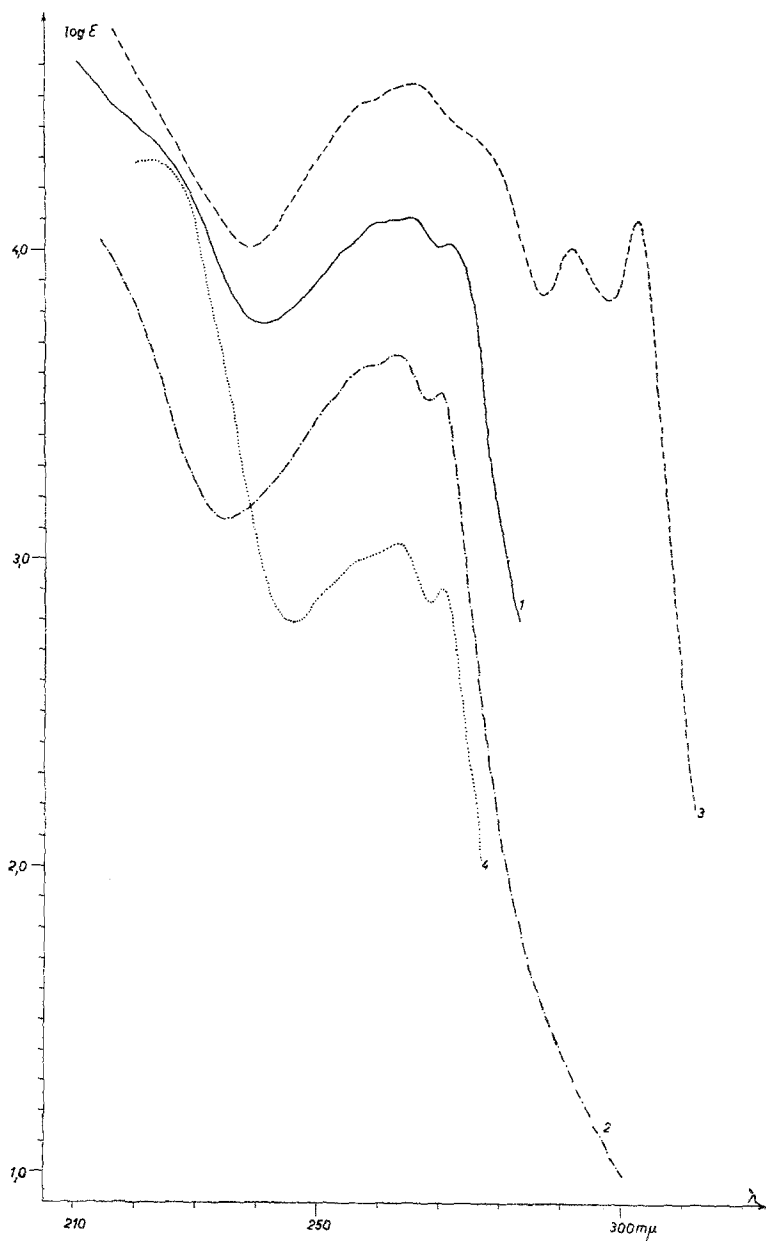


Abb. 1. Absorptionsspektren in alkoholischer Lösung. 1 = 1,2-Di- α -pyridyl-1,2-diphenyläthan; 2 = 2-Benzylpyridin; 3 = Difluorenyl; 4 = 1,1,2,2-Tetraphenyläthan.

gleichbasis zu besitzen und um mögliche — wenn auch kaum plausible — Lösungsmiteleinflüsse auf das Spektrum des Tetraphenyläthans auszuschießen, wurde die Substanz von uns erneut in Alkohol gemessen.

Die Spektren von 2-Benzylpyridin und Difluorenyl wurden von uns erstmals gemessen.

Ein Teil der Spektren ist in Abb. 1 wiedergegeben. In der Tabelle 1 sind die Maxima (Wellenlänge und Extinktion) der untersuchten Verbindungen sowie sämtliche zu Vergleichszwecken herangezogenen Literaturwerte angeführt. Vergleicht man die Extinktionskoeffizienten der Hauptmaxima von Diphenylmethan mit jenem des Tetraphenyläthans, den des Benzylpyridins mit jenem des Dipyridyldiphenyläthans und schließlich den des Fluorens mit jenem des Difluorenyls, so erkennt man, daß die Extinktionskoeffizienten der Bisverbindungen erwartungsgemäß in erster Näherung um den Faktor 2 größer sind als die der nicht-kondensierten Verbindungen.

Tabelle 1

Diphenylmethan	268,5 $m\mu$	$\log \varepsilon = 2,61$	260 $m\mu$	$\log \varepsilon = 2,70$
1,1,2,2-Tetraphenyläthan ..	270,5	2,91	263	3,05
2-Benzylpyridin	270	3,54	262,5	3,67
1,2-Di- α -pyridyl-1,2-di- phenyläthan	272	4,01	265	4,10
Fluoren	301	3,98	290	3,87 (271)* 4,15 262 4,27
Difluorenyl	302,5	4,09	291,5	3,99 (275,5) 4,36 265,5 4,53
Azafluoren	297	3,99	286	4,04 (275) 4,02 267 4,22

Die Spektren der Verbindungen, die nicht zwei direkt verknüpfte aromatische Ringe besitzen, ähneln alle dem Diphenylmethan und weisen nur eine gering ausgeprägte Schwingungsstruktur auf. Der Ersatz eines bzw. zweier Benzolringe durch einen bzw. zwei Pyridinringe ist nur von sehr geringem Einfluß auf den spektralen Charakter der Verbindungen. Hingegen besitzen Verbindungen mit einer Direktbindung zweier aromatischer Ringsysteme ein ausgeprägtes spektrales Verhalten und ähneln dem Fluoren. Die deutlicher ausgeprägte Schwingungsstruktur ist nach Kortüm und Dreesen⁵ leicht aus dem starren Molekülbau und der damit erhöhten Lebensdauer angeregter Zustände erklärlich.

Da sowohl 1,2-Di- α -pyridyl-1,2-diphenyläthan als auch 2-Benzylpyridin und 1,1,2,2-Tetraphenyläthan im Gegensatz zu Fluoren bzw. Azafluoren und Difluorenyl in ihrem UV-Spektrum kurzwelligere Maxima und schwächere Schwingungsstrukturen aufweisen, erscheint uns der Konstitutionsbeweis von I auch aus seinem spektralen Verhalten erbracht.

* Eingeklammerte Wellenlängenwerte bedeuten Inflexionen.

Experimenteller Teil

1,2-Di- α -pyridyl-1,2-diphenyläthan

a) *Durch Dehydrierung von 2-Benzylpyridin mit Schwefel*: 2,0 g 2-Benzylpyridin und 0,38 g Schwefel wurden zuerst während 1 Std. auf 200° erhitzt, wobei eine schwache H₂S-Entwicklung eintrat. Anschließend wurde während 5 Stdn. auf 250° erhitzt; hierbei wurde die H₂S-Entwicklung bedeutend stärker. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit verd. HCl ausgekocht, der Auszug alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Ätherextrakt wurde mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb eine geringe Menge von Kristallen, die in wenig Öl eingebettet waren. Sie wurden auf Ton abgepreßt, aus wenig Benzin, Sdp. 120 bis 180°, umkristallisiert und im Hochvak. sublimiert (130 bis 140°/0,005 Torr). Schmp. 244 bis 245°. Farblose Kristalle.

b) *Durch Dehydrierung von 2-Benzylpyridin mit Selen*: 4,0 g 2-Benzylpyridin wurden mit 2,0 g Selen in einem 50-ml-Rundkolben, der halb mit grobem Quarzsand gefüllt war (Quarz und Selen wurden trocken vermischt), 8 Stdn. auf 275° erhitzt. Dabei trat H₂Se-Entwicklung ein. Hierauf wurde nochmals 1,0 g Selen hinzugefügt und das Erhitzen weitere 8 Stdn. fortgesetzt, bis fast keine H₂Se-Entwicklung mehr stattfand. Das Reaktionsgemisch wurde dann portionenweise mit zusammen 150 ml verd. HCl ausgekocht und die Extrakte filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherextrakt mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr vom nicht umgesetzten Benzylpyridin befreit (80 bis 90°/0,01 Torr). Der verbleibende Rückstand wurde auf Ton abgepreßt, mit wenig Alkohol gewaschen, aus wenig Benzin, Sdp. 120 bis 180°, umkristallisiert und anschließend im Hochvak. sublimiert (130 bis 140°/0,005 Torr). Ausbeute 0,15 g. Schmp. 244 bis 245°.

C₂₄H₂₀N₂. Ber. C 85,68, H 5,94, N 8,33.
Gef. C 85,65, 85,49, H 6,07, 6,11, N 8,36, 8,42.

Pikrat: Aus Alkohol. Zersp. 252 bis 255°.

C₃₆H₂₆O₁₄N₈. Ber. C 54,41, H 3,30.
Gef. C 54,38, 54,67, H 3,37, 3,37.

UV-Spektren: Die Spektren wurden mit einem *Beckman*-Spektralphotometer DU gemessen.

Herrn Prof. Dr. O. *Hromatka*, in dessen Abteilung die Arbeit durchgeführt wurde, danken wir für die Förderung der Untersuchungen.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn Dr. W. *Padowetz* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Institutes der Universität Wien ausgeführt.