

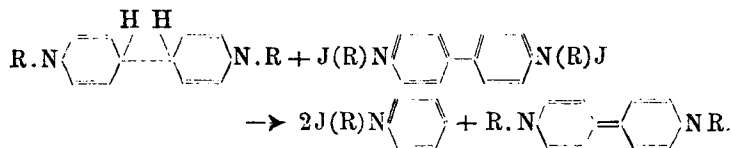
**260. Bruno Emmert und Otto Varenkamp: Über *N,N'*-Dialkyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl].**

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

(Eingegangen am 14. Juni 1922.)

Wie vor kurzem Dimroth und Frister<sup>1)</sup> zeigten, setzen sich *N,N'*-Diacetyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] und  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl in heißer Essigsäure-anhydrid-Lösung zu Pyridin und Diacetyl-[dihydro-dipyridyl] um. Dieser merkwürdige Vorgang wurde so gedeutet, daß das Dipyridyl zu Dihydro-dipyridyl reduziert wird, während sich die Tetrahydro-Verbindung zu Pyridin oxydiert. Das Dihydro-dipyridyl wird gleichzeitig acetyliert.

Findet sich die Neigung zu dieser Reaktion bei den von dem einen von uns<sup>2)</sup> untersuchten *N,N'*-Dialkyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridylen] wieder, so hätten wir mit der Möglichkeit folgender Umsetzung zu rechnen: Die Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle] können unter Umständen die  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl-dijodalkylate durch Entziehung der Jodatome in *N,N'*-Dialkyl-[dihydro-dipyridyle] überführen, während sie selbst sich dabei unter Addition von 2 Atomen Jod in 2 Moleküle Alkyl-pyridiniumjodid spalten:



Tatsächlich nahm eine heiße, alkoholische Lösung von *N,N'*-Dibenzyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] bei der Zugabe einer äquivalenten Menge  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl-Dijodbenzylat die tiefblaue Farbe an, welche dem *N,N'*-Dibenzyl-[dihydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] oder einer chinhydron-artigen Verbindung<sup>3)</sup> desselben eigen ist. Beim Schütteln mit Luft oder Zugabe von Jod verschwand diese Farbe, ohne beim Stehen wiederzukehren. Aus der blauen Lösung konnten wir das erwartete *N*-Benzyl-pyridiniumjodid, ferner aber ein krystallinisches, tiefvioletttes Produkt isolieren, welches heißem Alkohol und andern Lösungsmitteln die charakteristische, luft-unbeständige, blaue Farbe erteilt. Seine Zusammensetzung schwankte bei verschiedenen Substanzproben etwas, deutete aber auf eine merochinoide Substanz, welche auf 1 Mol. des chinon-artig konstitu-

<sup>1)</sup> B. 55, 1223 [1922].

<sup>2)</sup> B. 52, 1351 [1919]; 53, 370 [1920]; 54, 3168 [1921]; 55, 1352 [1922].

<sup>3)</sup> B. 55, 1356 [1922].

ierten Dibenzyl-[dihydro-dipyridyls] 1 Mol. Dipyridyl-Dijodbenzylat enthält. Es hatte sich also nur die eine Hälfte des zugesetzten Dipyridyl-Dijodbenzylats nach obiger Gleichung in Dibenzyl-[dihydro-dipyridyl] verwandelt, die andere hatte sich an diese Substanz angelagert. Die Ausbeute an violetter Substanz entsprach dieser Anschauung. Es mußte indessen noch unverbrauchtes Dibenzyl-[tetrahydro-dipyridyl] vorhanden sein. Bei Zusatz von zwei Mol. Dipyridyl-Dijodbenzylat vermehrte sich jedoch die Ausbeute kaum merklich, sondern es blieb Dipyridyl-Dijodbenzylat unverändert. Eine Erklärung für diese Tatsache fehlt uns noch. Im Aufbau erinnert die violette Substanz an das Wurstersche Rot. Weitz und seine Mitarbeiter zeigten, daß das von ihnen isolierte Dibenzyl-[dihydro-dipyridyl] in heißem Aceton oder Chloroform unter Aufnahme von 2 Atomen Jod mit guter Ausbeute in Dipyridyl-Dijodbenzylat übergeht. Bei unserer Substanz wurden in heißem Alkohol  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  der für diese Komponente berechneten Jodmenge verbraucht. Wir erhielten Dipyridyl-Dijodbenzylat, da aber daneben viel amorphe Substanz auftritt, entspringt es wohl der Hauptsache nach der salzartigen Komponente.

Da bei der Titration von Dialkyl-[tetrahydro-dipyridylen] mit Jod in heißer alkoholischer Lösung<sup>1)</sup> Dipyridyl-Dijodalkylate entstehen, müssen hierbei die oben beschriebenen Reaktionen, insbesondere, was die Entstehung der Blaufärbung anlangt, ebenfalls eine Rolle spielen.

In sehr einfacher Weise konnten wir das oben genannte Produkt durch Schütteln von Dipyridyl-Dijodbenzylat-Lösung mit Natrium-amalgam erhalten. Es fällt dabei ein violettes Pulver aus<sup>2)</sup>. Auch hier entsteht aus dem Dipyridyl-Dijodbenzylat durch die Entziehung des Jods zunächst Dibenzyl-[dihydro-dipyridyl], welches sich sofort mit 1 Mol. noch unverbrauchter Substanz zusammenlagert. Man bekommt aber hier ein Produkt von geringer Reinheit, vielleicht, weil die entstehende Natronlauge etwas auf das Jodid einwirkt.

<sup>1)</sup> In Übereinstimmung mit Weitz und Ludwig, B. 55, 395 [1922], verbrauchten wir hierbei bei neuerdings angestellten Versuchen bis zum Verschwinden der Blaufärbung ein Atom Jod auf ein Molekül des Tetrahydro-Produkts. Der ältere Befund, nach dem 2 Atome Jod verbraucht worden waren, ließ sich bisher nicht reproduzieren.

<sup>2)</sup> Auch Weitz und Ludwig haben Natrium-amalgam auf Dipyridyl-Dijodbenzylat einwirken lassen. Das Einwirkungsprodukt, welches sie nicht isolierten, sprachen sie als *N,N'*-Dibenzyl  $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium an. Auch bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Dipyridyl-Dijodbenzylat entsteht vermutlich das Chinhydrone.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des *N,N'*-Dibenzyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyls]<sup>1)</sup>.

20 g *N*-Benzyl-pyridiniumchlorid, in 30 ccm Wasser gelöst, wurden unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff in einem Scheidetrichter mit 200 g 2-proz. Natriumamalgam versetzt. Zur Aufnahme des entstandenen Dibenzyl-[tetrahydro-dipyridyls] wurde das Reaktionsgemisch von vornherein mit ca. 25 ccm Äther überschichtet. Nach einigen Stunden wurde die ätherische Schicht abgetrennt, rasch filtriert und unter Eiskühlung in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben mit dem gleichen Volumen 96-proz. Alkohol vermischt. Das *N,N'*-Dibenzyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl] fiel rein weiß aus. Es wurde in der von Schlenk, Weickel und Herzenstein<sup>2)</sup> beschriebenen Apparatur abfiltriert, mit kaltem Alkohol und wenig Äther gewaschen, im Wasserstoff-Strom trocken gesaugt und in Wägeröhrchen gefüllt. Ausbeute 1–2 g.

Der verwendete Wasserstoff wurde zur völligen Befreiung von Luft-Sauerstoff (auch in allen folgenden Versuchen) durch alkalische Natriumhydrosulfit-Lösung- und über glühende Kupferspiralen geleitet.

#### Einwirkung von $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl-Dijodbenzylat auf *N,N'*-Dibenzyl-[tetrahydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl].

Zunächst wurde der als Lösungsmittel verwendete 99- oder 96-proz. Alkohol (500 ccm) zur Befreiung von Luft mehrere Stunden unter Durchleiten von Wasserstoff in dem Fraktionierkolben, in welchem später die Umsetzung stattfinden sollte, am Rückflußkühler ausgekocht. Nun wurde der Rückflußkühler durch einen graduierten Tropftrichter ersetzt und das Ansatzrohr des Fraktionierkolbens mit einem absteigenden Kühler verbunden, der zum Luftabschluß in Wasser tauchte. Unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff gaben wir sodann 0.5–1.6 g Dibenzyl-[tetrahydro-dipyridyl] in den Kolben, welches im heißen Alkohol mit braungelber Farbe in Lösung ging. Nun ließen wir tropfenweise eine Lösung von nahezu der äquivalenten Menge Dipyridyl-Dijodbenzylat<sup>3)</sup>, gelöst in 30–80 ccm heißem, ausgekochtem Wasser, zutropfen. Jeder Tropfen erzeugte beim Einfallen eine helle Blaufärbung, die sich verteilte und anfänglich nach einiger

<sup>1)</sup> vergl. auch A. W. Hofmann, B. 14, 1503 [1881], und Weitz und Nelken, A. 425, 201 [1921].

<sup>2)</sup> A. 372, 1 [1910].

<sup>3)</sup> Dargestellt aus den Komponenten.

Zeit zugunsten der Braungelbfärbung wieder verschwand<sup>1)</sup>. Nach Zusatz von ca. 1 ccm blieb die Farbe bestehen und vertiefte sich bei weiterem Zutropfen rasch zu einem undurchsichtigen Blau. Den Rest der Lösung ließen wir etwas schneller zufließen, hielten die Temperatur noch 1 Stde. bei ca. 70° und engten dann unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff auf 100—150 ccm ein. Insbesondere beim Erkalten schied sich das Chinhydron als dunkelvioletter Belag an der Glaswand ab. Es wurde nun (bei Luft-Zutritt) abgesaugt und die feste Substanz zur Reinigung 2-mal mit kaltem Wasser durchgeschüttelt, nochmals abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther vorsichtig gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure in einer verdünnten Wasserstoff-Atmosphäre getrocknet. Die Ausbeute war etwa gleich der 1½-fachen Menge des verwendeten Dibenzyl[tetrahydro-dipyridyls]. Jede der zu den folgenden Bestimmungen verwendeten Substanzproben entstammt einem andern Versuch.

0.1825 g Sbst.: 0.4202 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O. — 0.3374 g Sbst.: 0.7520 g CO<sub>2</sub>, 0.1498 g H<sub>2</sub>O. — 0.1853 g Sbst.: 0.4144 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O. — 0.2916 g Sbst.: 0.1433 g AgJ (nach Carius).

C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 61.92, H 4.77, J 27.29.  
Gef. » 62.81, 60.84, 61.01, » 4.94, 4.97, 5.16, » 26.57.

Die vom Chinhydron abgesaugte, nunmehr braune Mutterlauge wurde zur Isolierung des *N*-Benzyl-pyridiniumjodids eingedampft. Der hinterbleibende Sirup wurde zur Befreiung von Harzen bei Zimmertemperatur mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, die Lösung verdünnt, mit Tierkohle gekocht und eingedampft. Nach Wiederholung dieses Verfahrens wurde mit wenig kaltem Alkohol verrührt, wobei fast alles in Lösung ging. Nach Einengen der mit Wasser verdünnten Lösung auf ein sehr kleines Volumen und Erkalten scheidet sich das Benzyl-pyridiniumjodid unter der wäßrigen Schicht als rotes Öl ab. • Da es wenig Neigung zur Krystallisation zeigt, wurde es in das Perchlorat übergeführt, welches sich, wie Weitz und Ludwig<sup>2)</sup> zeigten, gut zur Identifizierung eignet. Schmp. nach 2-maliger Umkrystallisation 88.5°, Misch-Schmp. 89°.

Wurden auf 1.06 g (1 Mol.) Dibenzyl-[tetrahydro-dipyridyl] 3.4 g (annähernd 2 Mol.) Dipyridyl-Dijodbenzylat zur Einwirkung gebracht, so erhielten wir 1.5 g Chinhydron. Viel unverändert gebliebenes Dipyridyl-Dijodbenzylat konnte durch seine schwerere Löslichkeit in Wasser leicht vom Benzyl-pyridiniumjodid getrennt werden.

<sup>1)</sup> Eine ähnliche Erscheinung beobachteten Weitz und Ludwig, B. 55, 411 [1922], bei der Titration von Dibenzyl-[tetrahydro-dipyridyl] mit Jod.

<sup>2)</sup> B. 55, 412 [1922].

Einwirkung von Natrium-amalgam auf  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridyl-Dijodbenzylat.

1 g Dipyridyl-Dijodbenzylat, gelöst in 100 ccm Wasser, wurden mit einem großen Überschuß (200 g) von 2 proz. Natrium-amalgam in einer 200-ccm-Flasche, welche durch ein Bunsen-Ventil verschlossen war, bei Zimmertemperatur 3 Stdn. kräftig geschüttelt. Die sich ausscheidende Substanz verteilt sich als feines, violettes Pulver im Wasser und kann später leicht herausgespült werden. Es wurde abgesaugt und wie oben gereinigt. Ansbeute 0.3 g. Wie schon bemerkt, ist dieses Chinhydron von geringer Reinheit.

Ber. J 27.29. Gef. J 23.37.

Beschreibung des Additionsprodukts.

Das Chinhydron ist von dunkelvioletter Farbe. Manche Substanzproben bestehen aus unter dem Mikroskop gut erkennbaren, schiefwinkligen Täfelchen, bei anderen ist die krystallinische Struktur noch eben wahrnehmbar. Erstere besitzen einen starken, dunkel-bronzefarbenen Oberflächenglanz. In trockenem Zustand ist die Substanz gegen Luft recht beständig.  $\frac{1}{3}$  g veränderte bei 1-tägigem Stehen an der Luft sein Gewicht nicht merklich. Beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure bleibt das Chinhydron tagelang unverändert. Der Schmp. liegt bei raschem Erhitzen zwischen 180—185°. Das Produkt löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol, Anilin, Pyridin, Essigsäure-anhydrid und zwar mit tiefblauer Farbe<sup>1)</sup>. Die Farbe schlägt beim Schütteln mit Luft in braun um, doch geht diese Oxydation in Anilin- und besonders in Pyridin-Lösung auffallend langsam vor sich. Unlöslich ist die Substanz in kaltem Wasser, Äther, Chloroform und Benzol.

0.46 g Substanz gelöst in 500 ccm heißem Alkohol brauchten (unter Wasserstoff-Atmosphäre) bis zum Farbumschlag in gelb 5.5 ccm alkoholische  $\frac{1}{10}$ -Jod-Lösung statt der berechneten 9.9 ccm. Bei einem zweiten Versuch verbrauchten 0.81 g Chinhydron 13 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jod-Lösung statt der berechneten 17.4 ccm. Die Lösung wurde nach der Titration eingedampft und der rot gefärbte Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei eine dunkle, amorphe Substanz zurückblieb. Die Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich das Dipyridyl-Dijodbenzylat als gelbes Hydrat aus, welches bei 1-tägigem Stehen über Schwefelsäure, rasch beim Erwärmen in die krystallwasserfreie, rote Verbindung übergeht.

<sup>1)</sup> Alle Lösungsmittel wurden zur Befreiung von Luft-Sauerstoff vorher ausgekocht.