

## 55. Franz Friedl: Über die Darstellung von Nitro-pyridin.

(Eingegangen am 12. Februar 1912.)

Das Pyridin setzt bekanntlich dem Eintritt negativer Substituenten großen Widerstand entgegen, während es jedoch gelingt, Halogen- und Sulfosäure-Derivate unter Anwendung hoher Temperaturen zu gewinnen, ist die Darstellung des Nitro-pyridins trotz vielfacher Versuche bisher nicht geglückt. Decker<sup>1)</sup> und Marckwald<sup>2)</sup> erklären dieses Verhalten des Pyridins durch den acidifizierend wirkenden Einfluß des tertiären Stickstoffs, der nach Ansicht Deckers besonders in saurer Lösung stark zum Ausdruck kommt, da in diesem Falle die Einwirkung des Reagens nicht auf die Base, sondern auf ihr Salz stattfindet. Wird dieser Einfluß des tertiären Stickstoffs durch Einführung einer Amino- oder Hydroxylgruppe abgeschwächt, gelingt eine direkte Nitrierung. Marckwald erhielt so aus  $\alpha'$ -Amino-nicotinsäure,  $\beta'$ -Nitro- $\alpha'$ -amino-nicotinsäure, Philips<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure  $\beta'$ (?)-Nitro- $\alpha$ -amino-nicotinsäure und Weidel, Murmann<sup>4)</sup> aus  $\beta$ -Oxypyridin mehrere Nitroderivate. In der Erwägung, daß die Einführung der stark negativen Sulfogruppe in das Pyridin durch bloße Temperaturerhöhung gelingt<sup>5)</sup>, schien die Hoffnung berechtigt, mit Hilfe hoher Temperaturen auch eine Nitrierung des Pyridins erreichen zu können. Tatsächlich gelang es mir, durch Eintragen von Kaliumnitrat in eine auf 330° erhitzte Lösung von Pyridin in rauchender Schwefelsäure das Nitropyridin, diese lange gesuchte Verbindung, darzustellen. Nachstehend gebe ich eine Bereitungsvorschrift, die sich nach vielen Versuchen als vorteilhaft erwies.

In einer tubulierten Retorte mit gut gekühlter Vorlage wird eine Lösung von 20 g Pyridin in 120 g 18-prozentiger rauchender Schwefelsäure im Sandbad auf 330° erhitzt. In die Lösung werden vorsichtig in kleinen Partien 110 g Kaliumnitrat eingetragen und zugleich ein kräftiger Luftstrom durch die Retorte und Vorlage durchgesaugt. Nach ungefähr einer Stunde ist die Operation beendet. Das Destillat, welches neben Salpetersäure und Pyridin das Nitropyridin enthält, wird durch Eindampfen auf dem Wasserbade zum größten Teil von der Salpetersäure befreit. Die Lösung wird hierauf mit Soda im Überschuß versetzt und mit Äther wiederholt extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers und des überschüssigen Pyridins hinterbleibt ein dickflüssiger bräunlicher Rückstand, der in Salpetersäure gelöst

<sup>1)</sup> J. pr. [2] **45**, 52 [1892].      <sup>2)</sup> B. **26**, 2187 [1893]; **27**, 1317 [1894].

<sup>3)</sup> A. **288**, 262 [1895].

<sup>4)</sup> M. **16**, 749 [1895].

<sup>5)</sup> O. Fischer, B. **15**, 62 [1882].

wird. Bei längerem Stehen der Lösung scheiden sich derbe Krystalle von Nitro-pyridin-Nitrat ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure kann das Salz nahezu farblos erhalten werden. Aus der wäßrigen Lösung des salpetersauren Salzes scheidet sich die freie Base auf Zusatz von Soda in Form farbloser Nadelchen aus. Durch Auflösen in Benzol und Zusatz von Ligroin werden zentimeterlange, farblose Nadeln erhalten, ebenso aus Alkohol und Wasser. Das Nitro-pyridin schmilzt bei  $41^{\circ}$  und siedet bei  $216^{\circ}$  (unkorr.). Ausbeute 15 % der Theorie.

0.2068 g Sbst.: 0.3649 g  $\text{CO}_2$ , 0.0665 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1557 g Sbst.: 30.9 ccm N ( $18^{\circ}$ , 745 mm).

$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 48.38, H 3.22, N 22.58.

Gef. » 48.21, » 3.59, » 22.48.

Das salpetersaure Salz des Nitropyridins schmilzt bei  $150\text{--}151^{\circ}$

0.1423 g Sbst.: 18.3 ccm N ( $18^{\circ}$ , 755.6 mm).

$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2, \text{HNO}_3$ . Ber.  $\text{N}_2\text{O}_5$  28.87. Gef.  $\text{N}_2\text{O}_5$  28.53.

Der Eintritt negativer Substituenten in das Pyridin erfolgt dem orientierenden Einfluss des tertiären Stickstoffs gemäß zunächst in  $\beta$ -Stellung. Es war zu erwarten, daß bei der Nitrierung des Pyridins ebenfalls der Eintritt der Nitrogruppe in  $\beta$ -Stellung stattfinden würde. Der Beweis für diese Annahme ließ sich in einfacher Weise erbringen.

2 g Nitropyridin wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst und durch Zusatz von 12 g Zinnchlorür bei Wasserbad-Temperatur reduziert. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz des Amino-pyridins ab. Das Salz wurde mit Kalilauge zersetzt und die freie Base mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein öliges Rückstand, der nach einiger Zeit strahlig-krystallinisch erstarrte. Durch Auflösen in Benzol und nachheriges Fällen mit Ligroin wurden weiße, glänzende Blättchen erhalten, welche genau den von Pollak<sup>1)</sup> für  $\beta$ -Amino-pyridin angegebenen Schmelzpunkt von  $64^{\circ}$  zeigten. Die Reduktion des Nitropyridins erfolgte nahezu quantitativ. Zur weiteren Bestätigung der Struktur wurde das vorliegende Aminopyridin in schwefelsaurer Lösung diazotiert und in Oxypyridin übergeführt. Dieses erwies sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol in allen seinen Eigenschaften als identisch mit einem aus Pyridin-sulfosäure dargestellten Präparat von  $\beta$ -Oxy-pyridin<sup>2)</sup>.

Schließlich möchte ich bemerken, daß auch durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf eine Lösung von Pyridin in rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von  $330^{\circ}$  und Atmo-

<sup>1)</sup> M. 16, 55 [1895].

<sup>2)</sup> O. Fischer und Renouf, B. 17, 763, 1896 [1884].

sphärendruck das Entstehen geringer Mengen von Nitropyridin nachgewiesen werden konnte. Es läßt sich erwarten, daß bei zweckmäßiger Änderung der Versuchsanordnung eine höhere Ausbeute zu erzielen sein wird. Zusatz von Kaliumbisulfat scheint die Reaktion nicht zu begünstigen. Versuche zur Klarlegung der hier auftretenden Fragen sind im Gange.

Hrn. Prof. Dr. Alfred Kirpal sage ich für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Durchführung der Untersuchungen zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank.

### 56. Bruno Emmert: Über die Elektrolyse von Dialkyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodiden und über einige Homologe des Cholins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Februar 1912.)

Vor längerer Zeit<sup>1)</sup> habe ich über ein Verfahren berichtet, welches durch Elektrolyse der wäßrigen Lösung eines quartären Aniliniumsalzes an Bleikathoden zu tertiären aliphatischen Aminen führt. Während die Methode bis jetzt auf solche quartäre Ammoniumsalze Anwendung fand, welche außer dem Phenylrest nur gesättigte Alkylreste besitzen, versuchte ich neuerdings das Verfahren auch auf Aniliniumsalze mit ungesättigten Kohlenwasserstoffgruppen oder mit Alkoholresten auszudehnen, in der Hoffnung, daß auch hier der Phenylrest abgespalten werde, und ich so zu ungesättigten, aliphatischen Aminen, respektive zu dialkylierten Aminoalkoholen käme. Es zeigte sich nun, daß bei der Elektrolyse von Dimethyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid in sehr guter Ausbeute Propylen und Dimethylanilin entstanden, daß also nicht der Phenylrest, sondern der Allylrest abgespalten wird. Diese Versuche wurden daher nicht weiter ausgedehnt. Bei der Elektrolyse von Dimethyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodid und Methyl-äthyl-oxäthyl-phenyl-ammoniumjodid entstanden dagegen unter Abspaltung der Phenylgruppe reichliche Mengen von [Dimethyl-amino]-alkohol und [Methyl-äthyl-amino]-alkohol. Daueben verlief aber auch noch eine zweite Reaktion, nach welcher einer der aliphatischen Reste abgespalten wurde und sich ein tertiäres Anilin bildete. Diese

<sup>1)</sup> B. 42, 1507, 1997 [1909].