

**236. Ernst Koenigs, Martin Miels und Helmut Gurlt:
Nitrierungsprodukte des γ -Amino-pyridins.**

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

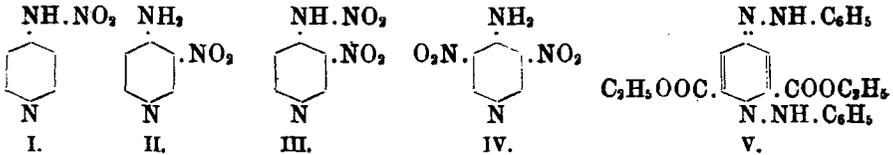
(Eingegangen am 21. Mai 1921.)

Auf Grund der Resultate von Koenigs, Kinne und Weiß¹⁾ hielten wir das von ihnen beschriebene primäre Nitrierungsprodukt des γ -Amino-pyridins für das β -Nitroderivat dieses Stoffes. Wir beabsichtigten, die Aminogruppe desselben gegen Hydroxyl auszutauschen, um weiter über ein Chlor-nitro-pyridin zu neuen Derivaten zu kommen. Alle unsere Versuche, durch Alkalieinwirkung oder Diazotierung ein Oxy-nitro-Derivat zu erhalten, schlugen naturgemäß fehl, da wir ja faktisch das Nitramin in Händen hatten. Dies zeigte ein sehr merkwürdiges Verhalten gegen Salzsäure; durch Diazotieren in stark salzsaurer Lösung wurde in guter Ausbeute γ -Chlor-pyridin gebildet. Dies entstand aber auch in annähernd theoretischer Menge beim bloßen Abrauchen des nitrierten Amino-pyridins mit Salzsäure; durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck erhielten wir gar neben γ -Chlor-pyridin ein Dichlor-pyridin. Da diese Reaktionen nicht die eines Amino-nitro-pyridins sein konnten, untersuchten wir den Nitrierungsprozeß genauer, um festzustellen, ob eventuell ein Gemisch oder eine Verbindung zweier isomerer Stoffe vorlag. Zunächst fanden wir, daß bei dem Nitrieren mit überschüssiger Salpetersäure eine ganze Reihe von Nebenprodukten sich in den Mutterlaugen auffinden ließ und ein Teil des Amino-pyridins diazotiert wurde. Unter diesen Nebenprodukten vermuteten wir Dinitroderivate und, um diese in größerer Menge zu erhalten, haben wir das primäre Nitrierungsprodukt energisch mit Nitriergemisch behandelt und bekamen bei einer Temperatur von 160—170° ein gelbes Dinitroprodukt vom Schmp. 172°, das im Gegensatz zu dem Mononitroderivat deutlich basische Eigenschaften besaß. Bei Wiederholung des Versuchs bei niedrigerer Temperatur entstand ein fast weißer Dinitrokörper vom Schmp. 204°, der eine Säure stärker als Kohlensäure war. Da beide Stoffe in guter Ausbeute entstanden, war anzunehmen, daß sie in einander übergingen, tatsächlich ließ sich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure die Säure vom Schmp. 204° in die Base vom Schmp. 172° umlagern. Dies ist vollkommen analog den Verhältnissen, die Tschitschibabin und Rasorenow²⁾ bei dem Nitrieren des α -Amino-pyridins beobachtet und aufgeklärt haben. Zunächst bildet sich ein Nitramin, dann ein Nitronitramin; diese Stoffe lagern sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure in das Amino-nitro- resp. Amino-dinitro-pyridin um. Wenn diese Analogie wirklich vorhanden war, mußte das primäre Nitrierungsprodukt das γ -Nitramino-pyridin (I) sein; beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstand tatsächlich ein neuer Stoff von deutlich basischen Eigenschaften vom Schmp. 200°. Dies mußte das γ -Amino- β -nitro-pyridin (II) sein, während durch weiteres Nitrieren des Nitramins das β -Nitro- γ -nitramino-pyridin (III) erhalten würde, das sich durch Erhitzen mit Schwefelsäure in das β , β' -Dinitro- γ -amino-pyridin (IV) verwandeln ließ; durch Behandeln mit Nitriergemisch bei

¹⁾ vergl. die voranstehende Arbeit.

²⁾ A. E. Tschitschibabin, *Ж.* 46, 1236 [1914]; A. E. Tschitschibabin und B. Rasorenow, *Ж.* 47, 1286 [1915].

höherer Temperatur wurde dies direkt gewonnen. Durch Nitrieren von Amino-nitro-pyridin konnten wir nicht zu dem Nitro-nitramino-, sondern nur zu dem Amino-dinitro-pyridin gelangen. Die Verhältnisse liegen also sehr ähnlich wie bei den Nitroderivaten des α -Amino-pyridins, nur scheint das γ -Nitramino-pyridin noch etwas beständiger zu sein, als der entsprechende Stoff der α -Reihe.



Um die Nitramin-Struktur des primären Nitrierungsproduktes zu beweisen, haben wir dasselbe mit Zinkstaub und Natronlauge zum Hydrazin reduziert. Das γ -Pyridyl-hydrazin selbst haben wir zwar nicht fassen können, wohl aber verschiedene Kondensationsprodukte desselben. Der eine von uns (Koenigs) hat gemeinsam mit Hrn. A. Zscharn das γ -Pyridyl-hydrazin dargestellt und durch verschiedene Kondensationsprodukte charakterisiert, worüber demnächst berichtet werden wird; durch Vergleich mit diesen Präparaten konnten wir mit Sicherheit nachweisen, daß γ -Pyridyl-hydrazin entstanden war. Die Konstitution des γ -Nitramino-pyridins ist damit einwandfrei erwiesen; die Bildung von γ -Chlor-pyridin bei dem Diazotieren in salzsaurer Lösung steht mit ihr in gutem Einklang, denn die Nitramine lassen sich nach Bamberger³⁾, wenn auch wohl nicht leicht⁴⁾ diazotieren. Auch das Entstehen des γ -Chlor-pyridins durch bloßes Erhitzen mit starker Salzsäure ist zu erklären; man muß eine Autodiazotierung annehmen, wie sie Bamberger³⁾ bei der Diazobenzolsäure beobachtet hat. Schwieriger läßt sich Einblick in die Bildung des Dichlor-pyridins aus Nitramin gewinnen, auch sind die experimentellen Anhaltspunkte so dürftig, daß wir auf eine Deutung dieser Reaktion verzichtet haben; doch haben wir wegen der allgemein bei Substitutionen beobachteten Bevorzugung der β -Stellung, diese auch für unser zweites Chloratom angenommen. Äußerst merkwürdig schien zunächst das Entstehen des β, γ -Diamino-pyridins; wir haben die Versuche wiederholt und festgestellt, daß die Ausbeute recht mäßig ist und nebenbei γ -Chlor-pyridin gebildet wird. Wahrscheinlich befindet sich auch γ -Pyridyl-hydrazin unter den Reaktionsprodukten, aber bei der angewandten Arbeitsweise bleibt es in den Mutterlaugen, da es in Wasser leicht und in Äther fast gar nicht löslich ist. Man muß annehmen, daß das Nitramin durch die starke Salzsäure partiell in das Amino-nitro-pyridin verwandelt wird oder eine ähnliche Umlagerung mit einem unvollkommen reduzierten Nitramin-Abkömmling stattfindet.

Um festzustellen, daß im Amino-nitro-pyridin die Nitrogruppe am Kern haftet, versuchten wir, die Aminogruppe gegen Hydroxyl auszutauschen. Dies gelang durch Kochen mit Alkalilauge oder Barytwasser. Das so entstandene Oxy-nitro-pyridin war identisch mit dem Produkt, das durch direktes Nitrieren des γ -Oxy-pyridins von einem von uns gemeinsam mit Fr. Freter und Hrn. Jaeschke⁵⁾ erhalten worden war. Ein Versuch

³⁾ E. Bamberger, B. 30, 1248 [1897]. ⁴⁾ vergl. O. N. Witt, B. 42, 2961 [1909].

⁵⁾ vergl. die auf S. 1187 folgende Arbeit.

bei dem γ -Amino- β,β' -dinitro-pyridin dieselbe Reaktion durchzuführen, schlug fehl; es wurde durch kochendes Alkali unter lebhafter Entwicklung von mehr Ammoniak, als einem Molekül auf die Menge des angewandten Amino-dinitro-pyridins entsprochen hätte, völlig zersetzt.

Durch Reduktion des γ -Amino- β -nitro-pyridins hofften wir glatt das β,γ -Diamino-pyridin zu erhalten und so die Stellung der Nitrogruppe festlegen zu können. Es entstand aber ein Stoff von ganz anderen Eigenschaften; die Nitrogruppe war wohl durch das Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert worden, zugleich war aber ein Chlor in den Kern eingetreten, so daß ein Diamino-chlor-pyridin vorlag. Ähnlich Kernsubstitutionen sind ja in der Benzolreihe öfters beobachtet worden. Das Dinitro-amino-pyridin ergab bei der Reduktion ein Triamino-dichlor-pyridin.

Ogleich es sehr wahrscheinlich ist, daß bei der Umlagerung des Nitramins die Nitrogruppe in α -, d. h. β -Stellung tritt, suchten wir das zu beweisen; ein Versuch das oben erwähnte Chlor-diamino-pyridin mit Glyoxal zu kondensieren mißlang. Wir versuchten deshalb das Amino-nitro-pyridin zu diazotieren, um dann durch Verkochen mit Alkohol zu dem bekannten β -Nitro-pyridin zu gelangen. Aber das γ -Amino- β -nitro-pyridin ließ sich, auch nach der Methode von Witt nicht diazotieren. Durch den Eintritt der Nitrogruppe ist offenbar die Diazotierbarkeit des γ -Amino-pyridins noch weiter verringert worden. Wir konnten aber feststellen, daß im Gegensatz hierzu das Chlor-diamino-pyridin sich in verd. Salzsäure glatt diazotieren läßt; dies läßt mit Sicherheit auf eine β -ständige Aminogruppe schließen.

Der leichte Eintritt von Chlor bei der Reduktion veranlaßte uns, das Amino-nitro-pyridin selbst auf seine Substituierbarkeit durch Halogen zu untersuchen. In der Tat ließ sich mit Brom ziemlich glatt ein Brom-amino-nitro-pyridin gewinnen.

Was die Konstitution der hier erwähnten Stoffe angeht, so dürften die primären Nitrierungsprodukte in neutraler und saurer Lösung wohl Nitramine sein, die sich erst bei der Salzbildung mit Alkalien in die $\alpha\alpha'$ -Form, die Diazopyridinsäuren, umlagern. Für die Stellung der verschiedenen Substituenten haben wir zwar keinen strikten Beweis, doch können wir mit großer Sicherheit annehmen, daß bei der Umlagerung der Nitramine die Nitrogruppe stets in β -Stellung geht, daß also ein γ -Amino- β -nitro-pyridin und ein γ -Amino- β,β' -dinitro-pyridin vorliegt. Bei der Reduktion des ersteren dürfte das Chlor wohl in die α' -Stellung eingetreten sein, während bei der Reduktion des letzteren mit Sicherheit α,α' -Dichlor- β,γ,β' -triamino-pyridin entsteht. Bei der direkten Bromierung des Amino-nitro-pyridins halten wir es für wahrscheinlicher, daß das Brom nach der β' -Stellung geht, also das β' -Brom- γ -amino- β -nitro-pyridin sich bildet.

Endlich sei hier noch ein Stoff aufgeführt, den wir bei Versuchen, eine bequemere Darstellungsweise des γ -Amino-pyridins aufzufinden, erhalten haben. Wir wollten den Aceton-dioxalester in sein Phenylhydrazon verwandeln, dies durch Erhitzen mit Ammoniak in das Phenylhydrazon der Chelidamsäure überführen, um durch Reduktion zu der γ -Amino-dipicolinsäure zu gelangen. Der Aceton-dioxalester reagiert sehr leicht mit Phenylhydrazin, aber gleichzeitig mit der Bildung des Phenylhydrazons

tritt noch ein zweites Molekül Phenyl-hydrazin ein, das wahrscheinlich den Ringschluß bewirkt, so daß das Phenyl-hydrazon des *N*-Anilino-chelidamsäure-diäthylesters (V) entsteht. Versuche, diesen Körper zur Amino-dipicolinsäure zu reduzieren, schlugen fehl.

Beschreibung der Versuche.

I. Diazotieren des γ -Nitramino-pyridins.

(Bearbeitet von Martin Miels.)

Arbeiteten wir nach Witt⁶⁾ in rauchender Salpetersäure oder nach Misslin⁷⁾ in Eisessig, so bekamen wir zwar Lösungen, die mit alkalischer Resorcin-Lösung eine intensive Rotfärbung gaben, doch konnte durch Verkochen mit Wasser kein krystallisiertes Produkt erhalten werden. Als wir dieselben Bedingungen einhielten, die Marckwald⁸⁾ bei dem γ -Aminolutidin anwandte, d. h. diazotieren in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure, konnten wir nach dem Verkochen mit Wasser einen Stoff vom Schmp. 180—182° isolieren, der zwar die Zusammensetzung eines Oxy-nitro-pyridins + 2H₂O hatte, jedoch offenbar kein Krystallwasser enthielt. Seine Konstitution haben wir nicht aufklären können.

Wurde das Nitramin in der 15-fachen Menge konz. Salzsäure gelöst und durch Zugabe der äquimolekularen Menge Natriumnitrit diazotiert, bei Zimmertemperatur einige Stunden stehen gelassen und ein zweites, und nach einer weiteren Stunde noch ein drittes Mal die gleiche Menge Natriumnitrit zugefügt und dann kurz aufgeköcht, so waren etwa 70% des Nitramins in γ -Chlor-pyridin verwandelt. Es wurde durch Destillation der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf isoliert und dann durch Eindampfen des Destillats mit überschüssiger Salzsäure als Chlorhydrat gewonnen und durch Analyse und Schmelzpunkt des Platinsalzes identifiziert.

Autodiazotierung des γ -Nitramino-pyridins.

Wurde 1g Nitramino-pyridin in 8ccm konz. Salzsäure aufgelöst, dann auf 2—3ccm eingedampft und dies einige Male wiederholt, so entstand in annähernd theoretischer Ausbeute γ -Chlor-pyridin, das in der oben beschriebenen Weise als salzsaures Salz isoliert wurde.

Anders verlief die Reaktion beim Erhitzen unter Druck: 2g γ -Nitramino-pyridin wurden im Einschmelzrohr mit 12ccm konz. Salzsäure 10 Stdn., auf 100° erhitzt. Das alkalisch gemachte Reaktionsgemenge ergab bei der Destillation mit Wasserdampf neben γ -Chlor-pyridin weiße Krystalle, die sich im Kühler absetzten und ein schweres Öl, das beim Abkühlen gleichfalls krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden durch Waschen mit Wasser von dem anhaftenden Mono-chlor-pyridin befreit und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.8 g.

0.1097 g Subst.: 0.1622 g CO₂, 0.0296 g H₂O, 0.0523 g Cl.

C₅H₅NCl₂. Ber. C 40.54, H 2.70, Cl 47.92. Gef. C 40.34, H 3.02, Cl 47.69.

Das Dichlor-pyridin krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei etwa 160° anscheinend unzersetzt sublimieren. Es besitzt einen schwachen stechenden Geruch, ist in Wasser und Äther mäßig löslich und gibt mit Sublimatlösung ein in farblosen, langen Nadeln krystallisierendes Quecksilberdoppelsalz, das bei 246—248° unter Zersetzung schmilzt.

⁶⁾ O. N. Witt, B. 42, 2953 [1909]. ⁷⁾ E. Misslin, Helv. 3, 626 [1920].

⁸⁾ W. Marckwald, B. 27, 1317 [1894].

Reduktion des

 γ -Nitramino-pyridins zum γ -Pyridyl-hydrazin.

2.8 g Nitramino-pyridin wurden in 125 ccm 2 $\frac{1}{2}$ -proz. Natronlauge gelöst und unter stetem Rühren im Verlauf von 3 Stdn. mit der der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen der theoretisch erforderlichen Menge eines auf seine Reduktionsfähigkeit analysierten Zinkstaubs versetzt. Stärkere Erwärmung wurde durch Kühlen mit Wasser verhindert. Nach dem Eintragen des Zinkstaubs wurde noch 2 Stdn. turbiniert, dann vom Zinkschlamm filtriert und stark alkalisch gemacht, worauf sich das Pyridyl-hydrazin in roten Öltröpfchen abschied. Zur Entfernung eines Nebenprodukts wurde die Lösung mit Äther durchgeschüttelt, und dann das in Äther unlösliche Pyridyl-hydrazin mit Aceton aufgenommen. Durch Kochen der getrockneten Acetonlösung entstand das γ -Pyridyl-hydrazon des Acetons; bei einer anderen Portion wurde aus der frischen Acetonlösung das salzsaure Pyridyl-hydrazon und aus diesem das Schwefelkohlenstoff-Anlagerungsprodukt gewonnen. Diese 3 Stoffe waren nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit den von Koenigs und Zscharn aus dem Pyridyl-hydrazin erhaltenen Derivaten, über die demnächst berichtet werden wird, identisch.

 γ -Amino- β -nitro-pyridin.

2 g γ -Nitramino-pyridin wurden unter Kühlung vorsichtig in 10 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und im Paraffinbade allmählich erwärmt. Wenn die Temperatur auf 70–80° gestiegen war, erwärmt sich meist die Flüssigkeit spontan bis auf 160° unter Rotfärbung und Gasentwicklung. Diese hörte schon nach kurzer Zeit auf und die Lösung nahm eine braune Farbe an. Nun wurde möglichst schnell abgekühlt und auf Eis gegossen. Die Hauptmenge der Schwefelsäure wurde mit Natronlauge abgestumpft, von dem abgeschiedenen Natriumsulfat abfiltriert und mit Ammoniak vollends neutralisiert. Das Amino-nitro-pyridin schied sich als gelbes Pulver ab, das abgesaugt und mit Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt waren, gewaschen wurde. Zur völligen Reinigung wurde aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 1 g.

0.1059 g Sbst.: 0.1676 g CO₂, 0.0352 g H₂O. — 0.1133 g Sbst.: 29.5 ccm N (16°, 751 mm).
C₅H₅N₃O₂. Ber. C 43.17, H 3.60, N 30.13. Gef. C 43.17, H 3.72, N 29.99.

Das γ -Amino- β -nitro-pyridin krystallisiert aus Wasser langsam in derben, gelben Nadeln vom Schmp. 200°. Es löst sich außer in heißem Wasser, in heißem Alkohol und in Säuren; in Alkalien löst es sich unter Ammoniak-Entwicklung.

Das salzsaure Salz entsteht beim Abrauchen mit starker Salzsäure als farblose Prismen vom Schmp. 258–259°. In wenig Wasser löst es sich farblos, beim Verdünnen färbt die Lösung infolge von Hydrolyse sich gelb. Das Pikrat krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 197–198°. Das platinchlorwasserstoffsäure Salz bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 256°.

 β -Nitro- γ -nitramino-pyridin.

3 g γ -Amino-pyridin wurden unter guter Kühlung in 30 g konz. Schwefelsäure gelöst und ohne Rücksicht auf den beim Abkühlen entstehenden Krystallbrei 4.5 g rauchender Salpetersäure (D. 1.52) unter Rühren und Kühlen allmählich zugegeben. Es bildet sich eine rotbraune Lösung die etwa 7 Min. auf dem Wasserbad auf 85–90° erwärmt wurde. Nun wurde sie schnell abgekühlt und auf die 5-fache Menge Eis gegossen.

Das Nitro-nitramin schied sich als reichlicher hellgelber Niederschlag ab, der aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Ausbeute 4—5 g.

0.1025 g Sbst.: 0.1223 g CO₂, 0.0206 g H₂O. — 0.0973 g Sbst.: 25.9 ccm N (20°, 753 mm).
C₅H₄O₄N₄. Ber. C 32.62, H 2.23, N 30.43. Gef. C 32.55, H 2.25, N 30.11.

Das β-Nitro-γ-nitramino-pyridin krystallisiert in schönen tiefgelben Nadeln vom Schmp. 202° unter Zersetzung. Es löst sich in heißem Wasser, verd. Alkalien und konz. Mineralsäuren.

Aus konz. Salzsäure fällt nach anfänglichem Lösen ein salzsaures Salz, das recht unbeständig ist. Nicht nur in wäßriger Lösung, sondern auch beim Aufbewahren im Exsiccator gibt es seine Salzsäure leicht ab. Eine Analyse des eben getrockneten Salzes ergab knapp die Hälfte des theoretischen Chlorgehaltes. Das Pikrat krystallisiert in gelben Spießen vom Schmp. 188—189°. Konz. Kalilauge löst auch zunächst und fällt dann das Kaliumsalz als hellgelbe Blättchen vom Schmp. 243—244°; mit einiger Vorsicht läßt es sich aus Wasser umkrystallisieren. Es verpufft beim Erhitzen sehr viel energischer als das Nitro-nitramin selbst.

Das β-Nitro-γ-nitramino-pyridin konnte auch durch Nitrieren von γ-Nitramino-pyridin, nicht aber aus γ-Amino-β-nitro-pyridin gewonnen werden.

β, β'-Dinitro-γ-amino-pyridin.

γ-Amino-pyridin wurde in der bei dem Nitro-nitramin angegebenen Weise nitriert und die Lösung nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade kurze Zeit auf 170—175° erwärmt, bis eine Probe beim Vermischen mit der 5-fachen Menge Eis keinen Niederschlag von Nitro-nitramin mehr gab. Dann wurde die Lösung mit Eis verdünnt und vorsichtig mit konz. Ammoniak in geringem Überschuß versetzt. Es schieden sich gelbe Blättchen ab, die aus Wasser umkrystallisiert den Schmp. 170—171° zeigten.

0.2828 g Sbst.: 0.3359 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 0.1118 g Sbst.: 29.3 ccm N (18°, 752 mm).
C₅H₄O₄N₄. Ber. C 32.62, H 2.33, N 30.43. Gef. C 32.40, H 2.44, N 30.00.

Das β, β'-Dinitro-γ-amino-pyridin löst sich leicht in Mineralsäuren, mäßig leicht in heißem Wasser und Alkohol. In starken warmen Alkalien löst es sich unter Zersetzung und Ammoniak-Entwicklung.

Sein Pikrat bildet derbe, gelbe Nadeln, die unscharf bei 147° schmelzen. Das goldchlorwasserstoffsäure Salz krystallisiert in gelben Blättchen vom Schmp. 228—229°.

Um das Dinatriumsalz des β, β'-Dinitro-γ-amino-pyridins zu gewinnen, lösten wir 0.5 g der Base in möglichst wenig heißem Alkohol und gaben eine Lösung von 0.125 g Natrium in 10 ccm Alkohol zu. Nach dem Abkühlen konnten wir das Natriumsalz als bräunlich gelbe Nadeln durch Ausfällen mit absol. Äther erhalten. Es mußte nach dem Abnutschen so schnell wie möglich in den Exsiccator gebracht werden. Die Analyse ergab 19.7% Na, für C₅H₂N₄O₄Na₂ ber. 20.17% Na. Das Dinitro-amino-pyridin fungiert also unter diesen Umständen als zweibasische Säure.

II. γ-Oxy-β-nitro-pyridin aus Amino-nitro-pyridin.

(Bearbeitet von Helmut Gurtl.)

1 g γ-Amino-β-nitro-pyridin wurde mit 50 ccm heiß gesättigter Bariumhydroxyd-Lösung 1 Stde. gekocht. Die anfänglich deutliche Ammoniak-Entwicklung hatte dann erheblich nachgelassen, doch hörte dieselbe auch bei längerem Kochen nicht völlig auf. Die Reaktionsflüssigkeit wurde durch Einleiten von Kohlensäure von dem überschüssigen Bariumhydroxyd befreit, von dem Bariumcarbonat heiß abfiltriert, und endlich das Barium mit der eben nötigen Menge Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat wurde eingedampft und der schwach violett gefärbte Rückstand aus wenig kochendem

Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert und so das γ -Oxy- β -nitro-pyridin in bräunlichen Krystallen erhalten.

0.1537 g Sbst.: 0.2408 g CO_2 , 0.0399 g H_2O . — 0.1137 g Sbst.: 19.9 ccm N (17°, 756 mm).
 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 42.86, H 2.88, N 20.00. Gef. C 42.76, H 2.91, N 20.19.

Dies so erhaltene γ -Oxy- β -nitro-pyridin schmolz unter Zersetzung bei 284°, während das durch Nitrierung des γ -Oxy-pyridins erhaltene⁹⁾ sich bereits bei 270° zersetzt. Die übrigen Eigenschaften stimmen aber vollkommen überein, so daß man an der Identität der beiden Stoffe nicht zweifeln kann, zumal aus dem durch direkte Nitrierung dargestellten Oxy-nitro-pyridin durch Austausch des Hydroxyls gegen Chlor und des letzteren gegen den Amin-Rest ein Amino-nitro-pyridin erhalten werden kann, das mit dem unseren vollkommen übereinstimmt⁹⁾.

β, γ -Diamino- α' -chlor-pyridin.

2 g Amino-nitro-pyridin wurden in 30 ccm heißer, starker Salzsäure durch allmähliches Eintragen von 16 g feingepulvertem Zinnchlorür reduziert. Die Lösung nahm für kurze Zeit eine rotbraune Färbung an, die zum Schluß in Gelb überging. Nach weiterem 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, wobei sich ein weißes Zinndoppelsalz abschied. Dieses wurde abgesaugt, in wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat vom Zinnsulfid eingedampft. Der weiße Rückstand bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 218°. Ausbeute 0.6 g.

0.2947 g Sbst.: 0.1093 g Cl. — 0.1437 g Sbst.: 28.4 ccm N (19°, 757 mm).
 $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{Cl}$, $\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cl 37.52, N 22.24. Gef. Cl 37.04, N 22.56.

Eine Krystallwasser-Bestimmung war nicht möglich, da beim Trocknen in der Hitze auch Salzsäure abgespalten wurde. Aus diesem salzsauren Salz wurde durch Behandeln mit Natronlauge und Ausäthern die freie Base dargestellt. Man erhielt sie bequemer, durch direktes Zerlegen des Reaktionsgemisches nach durchgeführter Reduktion mit Natronlauge und Ausziehen mit Äther. Die Base, die nach Verdampfen des Äthers hinterblieb, war nicht leicht rein zu bekommen, da sie anscheinend an der Luft nicht beständig ist und sich leicht zersetzt. Sie krystallisierte aus Alkohol in bräunlichen Blättchen vom Schmp. 162°. Die Analysenwerte differierten von den für ein Chlor-diamino-pyridin berechneten um etwa 1%.

Auch ein Platinsalz zeigte einen zu niedrigen Platingehalt, dagegen gelang es, einen reinen Dibenzoylkörper zu gewinnen: $\frac{1}{2}$ g salzsaures Chlor-diamino-pyridin wurde bei Gegenwart von überschüssiger Kalilauge mit 0.8 g Benzoylchlorid kombiniert und der Dibenzoylkörper mit Äther aufgenommen, der Äther verjagt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden schwach braunefärbte Nadeln vom Schmp. 218° gewonnen.

0.1308 g Sbst.: 0.0134 g Cl. — 0.1135 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 752 mm).
 $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 10.09, N 11.96. Gef. Cl 10.24, N 12.22.

Nach diesen Befunden lag sicher das vermutete Chlor-diamino-pyridin vor; bei der mühsamen Darstellungsweise haben wir auf eine nähere Untersuchung und Reingewinnung der Base verzichtet. Eine Probe wurde in verd. Salzsäure diazotiert; sie gab mit alkalischer Resorcin-Lösung einen rotbraunen Farbstoff.

⁹⁾ siehe die folgende Arbeit.

α, α' -Dichlor- β, γ, β' -triamino-pyridin.

In die heiße Lösung von 2 g β, β' -Dinitro- γ -amino-pyridin in 60 ccm konz. Salzsäure wurden allmählich 32 g feingepulvertes Zinnchlorür eingetragen und 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich aus dem Reaktionsgemisch das Zinndoppelsalz als weißer Krystallbrei ab. Dieser wurde abgesaugt, in Wasser gelöst, stark alkalisch gemacht, und die Base mit viel Äther aufgenommen. Beim Verdampfen der getrockneten Ätherlösung hinterblieben leicht bräunlich gefärbte Prismen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 206° schmolzen. Ausbeute 0.6 g Reinprodukt.

0.1018 g Sbst.: 0.1152 g CO₂, 0.0307 g H₂O, 0.0373 g Cl. — 0.1000 g Sbst.: 25.8 ccm N (18°, 750 mm).

C₅H₆N₄Cl₂. Ber. C 31.09, H 3.13, N 29.04, Cl 36.75. Gef. C 30.87, H 3.37, N 29.27, Cl 36.64.

Das Dichlor-triamino-pyridin ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, Äther und Ligroin; er reagiert stark alkalisch. An der Luft zersetzt es sich ziemlich schnell und färbt sich dunkel. Aus der wäßrigen Lösung fällt konz. Salzsäure ein salzsaures Salz in schönen farblosen Prismen vom Schmp. 220°; nach der Analyse enthält es nur 1 Mol. Salzsäure und außerdem 1 Mol. Krystallwasser.

 γ -Amino- β -nitro- β' -brom-pyridin.

Zu 2.2 g γ -Amino- β -nitro-pyridin in 30 ccm Eisessig wurden 2.5 g Brom, gleichfalls in Eisessig gelöst, zutropft und dann die Mischung 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Äther wurde ein amorpher Niederschlag gefällt, der nach einiger Zeit krystallin wurde; aus der Lösung konnte noch eine kleine Menge desselben Stoffes durch Eindunsten im Vakuum gewonnen werden. Es war ein Gemisch von 2 Körpern, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in wäßrigem Alkohol trennen ließen. Der eine bestand aus dunkelgelben, derben Prismen vom Schmp. 266°, die in wäßrigem Alkohol verhältnismäßig schwer löslich aus mäßig konz. Lösung auskrystallisierten. Es war bromwasserstoffsäures Amino-nitro-pyridin, das 3 Mol. Krystallwasser enthielt. Aus der Mutterlauge dieses Stoffes ließen sich mit Äther hellgelbe Prismen vom Schmp. 214° gewinnen; Reste des bromwasserstoffsäuren Amino-nitro-pyridins wurden durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus wäßrigem Alkohol entfernt. Der so gewonnene Stoff gab bei der Analyse Werte, aus denen sich keine wahrscheinliche Formel berechnen ließ, doch muß er ein Salz oder einfaches Derivat des gesuchten Brom-amino-nitro-pyridins sein, da dies aus seiner wäßrigen Lösung auf Zusatz von Natronlauge als gelbe Prismen gefällt wurde; nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser schmolzen sie bei 181°.

0.1168 g Sbst.: 0.1169 g CO₂, 0.0179 g H₂O, 0.0430 g Br.

C₅H₄O₂N₃Br. Ber. C 27.52, H 1.85, Br 36.66. Gef. C 27.30, H 1.71, Br 36.82.

Das γ -Amino- β -nitro- β' -brom-pyridin ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich. Mit Silbernitrat-Lösung gibt es erst nach längerem Erwärmen einen Niederschlag. Das platinchlorwasserstoffsäure Salz krystallisiert in schönen hellgelben Prismen vom Schmp. 276°.

Phenylhydrazon des

N-Anilino-chelidamsäure-diäthylesters (V).

Eine Lösung von 3 g trockenem Aceton-dioxyalester in 50 ccm Alkohol wurde mit 2.5 g Phenylhydrazin in 20 ccm Alkohol versetzt und

4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich reichlich farblose Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 194° schmolzen.

0.1395 g Sbst.: 0.3356 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 13.9 ccm N (22°, 733 mm).
C₂₃H₂₄O₄N₄. Ber. C 65.68, H 5.76, N 13.34. Gef. C 65.58, H 5.65, N 13.14.

Das Phenylhydrazon des *N*-Anilino-chelidamsäure-diäthylesters ist leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Bei einem Versuch, dasselbe mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zu reduzieren, wurde es unverändert zurück erhalten.

287. Ernst Koenigs und Käte Freter: Über die Nitrierung des γ -Oxy-pyridins.

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

(Eingegangen am 21. Mai 1921.)

Nachdem bei der Diazotierung des γ -Amino-pyridins¹⁾ als Nebenprodukt ein nitriertes Amino-pyridin erhalten worden war, lag es nahe, die Nitrierung des γ -Oxy-pyridins zu versuchen. Oxy-nitro-pyridine waren noch sehr wenige bekannt; Weidel und Murmann²⁾ haben das β -Oxy-pyridin unter großen Schwierigkeiten nitrieren können, und ein Gemenge verschiedener Mono- und Di-nitro-oxy-pyridine erhalten. Marckwald³⁾ hat durch Diazotieren der α' -Amino- β' -nitro-nicotinsäure die α' -Oxy- β' -nitro-nicotinsäure erhalten. Neuerdings haben Tschitschibabin und Schapiro⁴⁾ das α -Oxy-pyridin nitriert, und sowohl β - wie β' -Nitro- α -oxy-pyridin und β, β' -Dinitro- α -oxy-pyridin bekommen. Die Nitrierung des γ -Oxy-pyridins hat der eine von uns (Koenigs) gemeinsam mit G. Kinne im Sommer 1914 durchgeführt und das Oxy-nitro-pyridin über das Chlor-nitro-Derivat in ein Amino-nitro-pyridin verwandeln können. Die Aufzeichnungen von Kinne sind leider während des Krieges abhanden gekommen. Deshalb hat der eine von uns gemeinsam mit Hrn. W. Jaeschke diese Versuche wieder aufgenommen. Die Darstellung des Oxy-nitro-pyridins bereitete zunächst ziemliche Schwierigkeiten. Durch Erhitzen des γ -Oxy-pyridins mit konz. Salpetersäure im Einschmelzrohr auf 180—190° ließ sich ein Oxy-dinitro-pyridin in recht mäßiger Ausbeute gewinnen, mit schwächerer Salpetersäure ein Gemisch des Mono- und Dinitro-Derivates. Die beiden Stoffe konnten durch fraktionierte Krystallisation getrennt und analysiert werden; doch war die Gewinnungsweise sehr umständlich. Durch Abrauchen des Oxy-pyridins mit rauchender Salpetersäure über freier Flamme bis zur beginnenden Zersetzung und schnelles Zufügen von Wasser gelang es gelegentlich in leidlicher Ausbeute das Mononitro-Derivat zu fassen, doch war der Erfolg dieser brutalen Methode sehr unsicher.

Wir haben uns bemüht, zunächst eine präparativ brauchbare Darstellungsweise für das Oxy-nitro-pyridin aufzufinden und systematische Versuche mit Nitriergemischen verschiedenster Zusammensetzung gemacht;

1) siehe die beiden voranstehenden Arbeiten.

2) H. Weidel und E. Murmann, M. 16, 754 [1895].

3) W. Marckwald, B. 27, 1335 [1894].

4) A. E. Tschitschibabin und S. A. Schapiro, M. 53, 233 [1921].