

108<sup>0</sup>, dem Zinndoppelsalz vom Schmp. 107<sup>0</sup>) völlige Identität mit dieser Base auf<sup>3</sup>).

0.1808 g Subst.: 0.5449 g CO<sub>2</sub>, 0.1498 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 81.93, H 9.37. Gef. C 82.19, H 9.26.

Das bisher noch nicht beschriebene Jodmethylat bildet sich sehr leicht bei Erwärmen mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade; es schmilzt unter Zersetzung bei 159<sup>0</sup>.

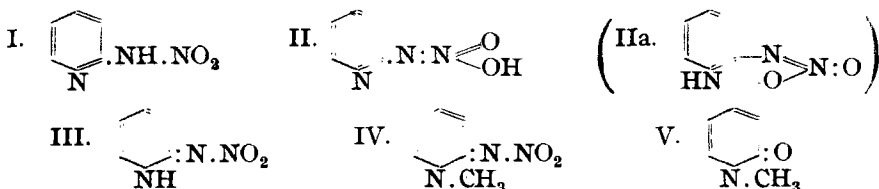
0.1434 g Subst.: 0.1113 g AgJ — C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NJ. Ber. J 41.89. Gef. J 41.95.

Entsprechend dem Verhalten des Jodmethylats des Phenyl-piperidins<sup>4</sup>) wird dieses quartäre Jodid nach der Behandlung mit Silberoxyd beim Destillieren der entsprechenden quartären Base in reines *N*-Phenyl- $\alpha$ -methyl-pyrrolidin zurückverwandelt, ohne daß auch nur spurenweise eine Aufspaltung des Ringes erfolgt.

### 81. A. E. Tschitschibabin und G. P. Menschikow: Über die Alkylierung des $\alpha$ -Pyridyl-nitramids, I: Eine neue, der Kishner-Wolffschen analoge Reaktion.

(Eingegangen am 8. Januar 1925.)

Für das  $\alpha$ -Pyridyl-nitramid<sup>1</sup>) kann man die Existenz der drei tautomeren Formen I, II und III erwarten:



In unserem Laboratorium wurde nun eine Reihe von Versuchen unternommen, in der Absicht, alkylierte Derivate aller möglichen Formen des  $\alpha$ -Pyridyl-nitramids, und vor allem der Form II (Isonitroverbindung), zu erhalten. Nachdem vorläufige Versuche einer direkten Ätherifikation des Pyridyl-nitramids mit Methylalkohol mißglückt waren, wurden von uns Alkylierungsversuche von Alkalimetallsalzen des Pyridyl-nitramids, welche aller Wahrscheinlichkeit nach die der Formel II entsprechende Struktur haben, in wäßrigen Lösungen mit Alkylsulfaten oder mit Alkalisalzen von Alkylschwefelsäuren ausgeführt. Diese Versuche führten zwar mit guten Ausbeuten zur Gewinnung von Alkylderivaten, die, wie z. B. IV, jedoch nicht der Isonitroverbindung II, sondern der Pyridon-nitroimid-Form III entsprechen<sup>2</sup>). Die angenommene Struktur dieses Methylderivates wird bereits durch die Identität mit derjenigen Substanz bewiesen, die der eine von uns und R. A. Konowalowa durch direkte Nitrierung des *N*-Methyl-

<sup>3</sup>) vergl. Scholz und Friehmelt, B. 32, 850 [1899] Markwalder, J. pr. [2] 75, 355 [1907] J. v. Braun, B. 42, 4548 [1909].

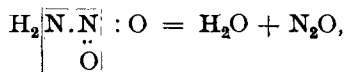
<sup>4</sup>) vergl. J. v. Braun, B. 40, 3921 [1907].

<sup>1</sup>) Tschitschibabin, Rasorenow, ZR. 47, 1291 [1915].

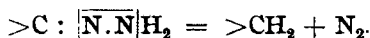
<sup>2</sup>) Es kann sein, daß sich dabei zuerst der Methyläther der Isonitroverbindung II bildet, welcher sich dann aber — vielleicht unter Zwischenbildung des der Formel IIa entsprechenden Betains — in das *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-nitroimid IV umwandelt.

$\alpha$ -pyridon-imids dargestellt haben<sup>3)</sup>. Doch folgt diese Struktur außerdem aus einer von uns entdeckten interessanten Reaktion unseres Methylderivates, die unter dem Einfluß von Ätzalkalien vor sich geht. Hierbei zerfällt die Substanz quantitativ in je 1 Mol. *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon (V) und Stickstoff-oxydul.

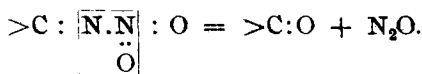
Diese Reaktion ist einerseits der Zersetzung des Nitramids selbst in Wasser und Stickstoffoxydul analog:



andererseits weist sie aber auch eine große Analogie mit der Zersetzung von Hydrazonen in Gegenwart von Alkalien oder Alkalimetallalkoholaten (Reaktion von Kishner-Wolff) auf, die folgendermaßen ausgedrückt werden kann<sup>4)</sup>:



Weitere Untersuchungen unseres Laboratoriums, die jedoch erst später veröffentlicht werden sollen, beweisen, daß unsere Reaktion eine allgemeinere Geltung im Sinne des Schemas haben kann:



Die vollständige Analogie zwischen der von uns entdeckten Reaktion und der Zersetzungsreaktion des Nitramids unter dem Einfluß von Alkalien spricht zugunsten der Formel  $\text{H}_2\text{N.N.O}_2$  für das Nitramid, die von Thiele und Lachman<sup>5)</sup> aufgestellt wurde, und gegen die Formel  $\text{HO.N:N.OH}$  von Hantzsch<sup>6)</sup>, da für das *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-nitroimid eine der Hantzschschen Formel analoge Struktur unmöglich ist<sup>7)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-nitroimids.

I.: 5 g  $\alpha$ -Pyridyl-nitramid wurden in einem kleinen Kolben in 14 ccm 10-proz. Natronlauge und 7 ccm 10-proz. Sodalösung oder in 25.5 ccm 10-proz. Sodalösung aufgenommen; dann wurden 3 g Dimethylsulfat zugesetzt und das Gemisch stark durchgeschüttelt. Dabei findet eine mäßige Erwärmung statt, und nach 10–15 Min. langem Schütteln beginnt die Ausscheidung von Krystallen, die manchmal blättrige Form haben, zuweilen aber auch dicke Nadeln darstellen. Das Gemisch wurde schließlich noch etwa  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf einem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltriert. Im Mittel wurden so etwa 80% d. Th. an rohem Methylpyridon-nitroimid erhalten, welches dann aus heißem Alkohol, aus heißem Wasser oder aus viel heißem Benzol umkrystallisiert wurde. Das reine, fast ungefärbte Produkt, welches sich auch hierbei bald in Blättchen, bald in Nadeln ausscheidet, schmilzt bei  $161^\circ$ .

<sup>3)</sup> Unveröffentlichte Untersuchung.

<sup>4)</sup> vergl. auch Thielepape, B. 55, 136, 2929 [1922].

<sup>5)</sup> A. 288, 267 [1895], 296, 100 [1897]. <sup>6)</sup> A. 292, 340 [1896], 296, 111 [1897].

<sup>7)</sup> Wenn man nicht die kompliziertere und wenig wahrscheinliche Voraussetzung für möglich hält, daß bei unserer Reaktion zunächst eine hydrolytische Spaltung des Methylpyridon-nitroimids stattfindet, wobei das gebildete echte Nitramid der Formel nach Thiele und Lachman dann zur Verbindung von Hantzsch isomerisiert wird.

0.1998 g Sbst.: 0.3444 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O. — 0.2040 g Sbst.: 51.1 ccm N (23°, 753 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 47.06, H 4.54, N 27.47. Gef. C 47.01, H 4.74, N 27.80.

II.: 5 g Pyridyl-nitramid wurden in einem Kolben in 14 ccm 10-proz. Natronlauge aufgelöst und dazu 7 ccm 10-proz. Sodalösung und 7 g methylschwefelsaures Kalium zugesetzt. Das Gemisch wurde einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle des Methyl-pyridon-nitroimids aus.

Die Zersetzung des *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-nitroimids in *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon und Stickstoffoxydul geht mit 5-proz. Ätznatronlösung in der Kälte nur langsam vor sich. Schon beim gelinden Erwärmen findet jedoch eine lebhaft Gasblasenbildung statt. Das gesammelte Gas besitzt die für das Stickstoffoxydul charakteristische Eigenschaft, eine lebhaft Verbrennung der glühenden Kohle zu unterstützen.

Nach beendigter Reaktion wurde die Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt und auf einem Wasserbade bis zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms aus der mit geglühter Pottasche getrockneten Lösung siedete der flüssige Rückstand bei 250–252°. Die in Wasser in allen Verhältnissen lösliche Substanz gab mit gesättigter Quecksilberchlorid-Lösung einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 127° schmolz. Diese und andere Eigenschaften der Substanz lassen keinen Zweifel, daß sie das *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon darstellt<sup>8)</sup>.

Gegen Sodalösungen weist das Methyl-pyridon-nitroimid eine bedeutende Beständigkeit auf; so wurde z. B. nach anhaltendem Kochen nicht nur mit 5-proz., sondern auch mit 20-proz. Sodalösung der größte Teil der Substanz unverändert zurückgewonnen.

#### *N*-Äthyl- $\alpha$ -pyridon-nitroimid.

Diese Verbindung wurde von uns analog dem Methylderivat mittels der äquivalenten Menge Diäthylsulfat dargestellt. Die Reaktion verläuft allerdings viel träger. Nach mehrstündigem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wurden nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert. Sie konnten ebenfalls aus heißem Alkohol, Wasser oder Benzol umkrystallisiert werden. Wie das Methylderivat krystallisiert auch das Äthylderivat bald in Nadeln, bald in Blättchen und hat eine schwach gelbliche Färbung. Die Nadeln wie auch die Blättchen schmelzen bei 139°.

0.1774 g Sbst.: 35.8 ccm N (24°, 758.5 mm). — C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 25.18. Gef. N 25.32.

Beim Erwärmen mit 5-proz. Ätznatronlösung zersetzte sich das Äthylpyridon-nitroimid sehr leicht unter Gasentwicklung; beim Kochen mit Sodalösungen erlitt es jedoch keine merkliche Zersetzung.

<sup>8)</sup> v. Pechmann, Baltzer, B. 24, 3149 [1891].