

136. Alfred Kirpal und Ewald Reiter: 3-Nitro-pyridin und seine Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 2. März 1925.)

Das Reduktionsschema des Nitro-benzols ist durch eine Reihe grundlegender Arbeiten von Bamberger, Wohl, Gattermann, Elbs, Haber und anderen festgelegt. In saurer Lösung entsteht Anilin, die Zwischenstufen der Reaktion werden rasch durchlaufen und sind schwer nachzuweisen: $R.NO_2 \rightarrow R.NO \rightarrow R.NH.OH \rightarrow R.NH_2$. Durch Anwendung neutraler Reduktionsmittel gelang es Bamberger¹⁾ und Wohl²⁾, Phenyl-hydroxylamin darzustellen und das Entstehen von Nitroso-benzol mit Sicherheit zu erkennen. In alkalischer Lösung treten neben dem Desoxydations- und Hydrierungsprozeß Kondensationsreaktionen auf, welche, nach Wahl der Bedingungen, zu Azoxy-, Azo- und Hydrazo-benzol führen.

Einen analogen Reaktionsverlauf hat Friedl³⁾ bei der alkalischen Reduktion von 3-Nitro-pyridin beobachtet und das Entstehen von Azoxy-, Azo- und Hydrazo-pyridin nachgewiesen. Bei der Reduktion in saurer Lösung wurde ausschließlich 3-Amino-pyridin erhalten. Nach dem Stande der Dinge schien die Hoffnung berechtigt, durch Anwendung neutraler Reduktionsmittel vom 3-Nitro-pyridin zum 3-Nitroso-pyridin und *N*-3-Pyridyl-hydroxylamin gelangen zu können.

Bei dem Versuche, 3-Nitro-pyridin nach der Vorschrift von Friedl⁴⁾ in größeren Mengen darzustellen, stießen wir jedoch auf die größten Schwierigkeiten; bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen erhielten wir im besten Falle eine Ausbeute von 1% gegenüber 20%, die wir erwarten durften. Da die Glaubwürdigkeit Friedls nicht fraglich sein kann⁵⁾, mußte bei der Nitrierung des Pyridins noch ein Umstand von Bedeutung gewesen sein, der seinerzeit übersehen wurde. Rauchende Schwefelsäure, die zur Herstellung des Monohydrates von Friedl verwendet worden sein dürfte, pflegt mit Eisen verunreinigt zu sein, die zufällige Anwesenheit dieses Metalles konnte daher die Reaktionsgeschwindigkeit katalytisch beeinflußt haben. Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, hatten den gewünschten Erfolg. Die Anwesenheit geringer Mengen eines Eisensalzes genügen, um die Ausbeute an Nitro-pyridin bedeutend zu erhöhen. Die besten Resultate erzielten wir jedoch durch Zufügen eines Stückchens metallischen Eisens in Form von Blumendraht.

Die Rolle, welche das metallische Eisen dabei spielt, ist bisher nicht völlig aufgeklärt; das Eisen bleibt größtenteils ungelöst, eine Vermehrung desselben oder eine Vergrößerung der Oberfläche wirkt anscheinend nicht beschleunigend auf den Prozeß. Einige andere Katalysatoren erwiesen sich als weniger wirkungsvoll, Abänderungen der übrigen Versuchsbedingungen blieben ohne Gewinn. Man arbeitet am besten nach der Vorschrift von Friedl und wirft in das Nitriergefäß ein Stückchen, ca. 0.1 g, Blumendraht. Wir erzielten im Durchschnitt eine Ausbeute von 22% vom Ausgangsmaterial.

¹⁾ B. 27, 1347, 1548 [1894].

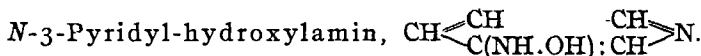
²⁾ B. 27, 1432 [1894].

³⁾ B. 45, 428 [1912]; M. 34, 759 [1913].

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Dr. Friedl war zu jener Zeit Privatassistent des einen von uns. Kirpal.

Als Heizflüssigkeit für hohe Temperaturen empfehlen wir geschmolzenes Kaliumhydrosulfat; nach längerem Gebrauch scheidet sich oberflächlich etwas Pyrosulfat aus, durch Anfeuchten mit verd. Schwefelsäure kann das Hydrosulfat leicht regeneriert werden.



Unsere ersten Versuche zur Darstellung von 3-Pyridyl-hydroxylamin nach den verschiedenen Zinkstaub-Methoden blieben erfolglos, immer entstand der Hauptmenge nach 3,3'-Azoxy-pyridin; auch die Patentvorschrift von Kalle & Co.⁶⁾ führte nicht zum Ziele, das Reaktionsgemisch zeigte zwar eine starke Reduktionskraft gegenüber Fehlingscher Lösung, die reduzierende Substanz konnte aber nicht isoliert werden.

Nach diesem Fehlgriff versuchten wir, die Reduktion in neutralen organischen Lösungsmitteln vorzunehmen und bedienten uns zunächst der ausgezeichneten Methode von Wislicenus⁷⁾. 3-Nitro-pyridin reagiert in ätherischer Lösung mit aktiviertem Aluminium äußerst heftig, unter den von Wislicenus angeführten Bedingungen entsteht jedoch fast ausschließlich 3-Amino-pyridin; arbeitet man aber unter ständiger Eiskühlung bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur, so bleibt die Reduktion auf der Stufe des Hydroxylamins stehen, eine weitere Reduktion findet nur allmählich statt, und es gelingt so, das *N*-3-Pyridyl-hydroxylamin in guter Ausbeute darzustellen.

Amalgamierte Aluminiumfäden (2 g) wurden unter wasserfreiem Äther mit Eis gekühlt, hierauf eine gekühlte Lösung von 2 g 3-Nitro-pyridin in der 10-fachen Menge Äther zugesetzt und unter Rühren 1.5 ccm Wasser eingetragen. Nach 10 Min. wurde abfiltriert und der Niederschlag von Aluminiumhydroxyd mit Äther gewaschen. Aluminiumhydroxyd hat die Eigenschaft, organische Stoffe zu adsorbieren⁸⁾, insbesondere werden starke Basen energisch festgehalten. Durch zweckmäßiges Waschen mit Äther erzielten wir so eine freiwillige Trennung des Hydroxylamin-Derivates von dem stärker basischen Amino-pyridin.

Die ätherische Lösung zeigt einen stechenden Geruch, der die Anwesenheit von 3-Nitroso-pyridin deutlich erkennen läßt.

Mit dieser Feststellung und der Isolierung des Pyridyl-hydroxylamins, erscheint nunmehr auch das Reduktionsschema des 3-Nitro-pyridins aufgeklärt.

Beim Einengen der Lösung im Wasserstoff-Strom krystallisiert das *N*-3-Pyridyl-hydroxylamin in farblosen Tafeln oder Prismen von rhombischem Aussehen. Durch Auflösen in absol. Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Petroläther wurden große Tafeln erhalten. Schmp. 109°. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

0.1937 g Sbst.: 0.3914 g CO₂, 0.1035 g H₂O. — 0.0942 g Sbst.: 21.9 ccm N (19°, 734 mm).

C₆H₆ON₂. Ber. C 54.53, H 5.50, N 25.45. Gef. C 55.00, H 5.91, N 25.60.

N-3-Pyridyl-hydroxylamin ist eine einwertige Base. 0.1074 g Sbst. verbrauchten bei der Titration nach der Restmethode, mit Methylorange-Indigo als Indicator:

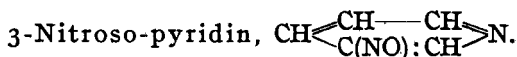
9.7 ccm *n*₁₀-Säure; ber. 9.7 ccm *n*₁₀-Säure.

⁶⁾ D. R. P. 89978; Frdl. 4, 48. ⁷⁾ B. 29, 494 [1896]; J. pr. [2] 54, 18 [1896]

⁸⁾ Wislicenus, J. pr. [2] 54, 53 [1896].

N-Aryl-hydroxylamine werden in wäßriger Lösung, nach Bamberger⁹⁾, durch den Luft-Sauerstoff zu Nitrosoverbindungen oxydiert, welche sich im Augenblicke ihres Entstehens mit unveränderter Substanz zu Azoxykörpern kondensieren; Anwesenheit von Hydroxyl-Ionen beschleunigt die Reaktion in hohem Maße.

Eine Pyridyl-hydroxylamin-Lösung zeigt ein analoges Verhalten, doch tritt hier die Abscheidung von Azoxy-pyridin auch ohne Zusatz von Alkali, infolge des basischen Charakters der Substanz, rasch ein.



Zur Darstellung des 3-Nitroso-pyridins haben wir das *N*-3-Pyridyl-hydroxylamin mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung unter starker Kühlung oxydiert, das Oxydationsgemisch mit Krystall-Soda neutralisiert und bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur ausgeäthert. Die grüngelb gefärbte Lösung hinterließ beim Verdunsten des Äthers einen mischfarbenen Rückstand. Bei der Reinigung durch Wasserdampf-Destillation zeigte sich das von der Destillation des Nitroso-benzols¹⁰⁾ her bekannte schöne Bild. Die ersten Anteile des Wasserdampfes kondensierten sich im Kühler zu einer grün gefärbten Flüssigkeit, welche alsbald unter Entfärbung zu einem Haufwerk von seidenglänzenden Nadelchen erstarrte. 3-Nitroso-pyridin ist außerordentlich leicht flüchtig, seine Flüchtigkeit ist gepaart mit einem äußerst stechenden Geruch.

0.0643 g Sbst.: 15.0 ccm N (22°, 753 mm). — C₅H₄ON₂. Ber. N 25.92. Gef. N 26.17.

Der Körper zeigt die charakteristische Eigenschaft der Nitrosoverbindungen, mit dem Aggregatzustand die Farbe zu ändern; er schmilzt bei 94° zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit und erstarrt bei raschem Abkühlen farblos; bei längerem Erhitzen tritt Zersetzung ein. In Wasser und organischen Solvenzien ist er in der Kälte schwer löslich, die Lösungen zeigen eine lichtgrüne Farbe. Auf den Zusammenhang der Farbe mit dem Molekularzustand der Nitrosoverbindungen hat zuerst Piloty¹¹⁾ hingewiesen.

Das Nitroso-pyridin ist ein starkes Oxydationsmittel; aus angesäuertem Jodkalium-Lösung wird durch die geringsten Mengen der Substanz momentan Jod abgeschieden, eine Auflösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure tiefblau gefärbt¹²⁾. Die Liebermannsche Reaktion gibt 3-Nitroso-pyridin nicht. Mit Hydroxylamin und α -Naphthol entsteht die von Bamberger angegebene Farbreaktion der aromatischen Nitrosokörper¹³⁾.

⁹⁾ B. 33, 113, 271 [1900]. ¹⁰⁾ Bamberger und Storch, B. 26, 471 [1893].

¹¹⁾ Piloty, B. 31, 456 [1898], 35, 3100 [1902]. — Schmidt, B. 33, 875 [1900], 35, 2324 [1902]. — Bamberger und Rising, B. 34, 3877 [1901], 36, 689 [1903].

¹²⁾ Kehrmann und Micewicz, B. 45, 2652 [1912]. ¹³⁾ B. 28, 1218 [1895].