

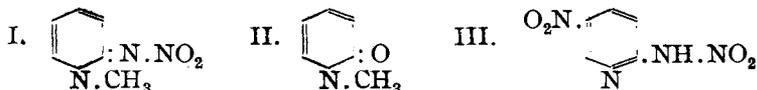
unter zeitweisem Schütteln aufbewahrt. Da Bildung von Salicylsäure-äthylester nicht nachweisbar war, so wurde der Äther verdampft und dann nochmals 8 Stdn. bei 100° geschüttelt. Um festzustellen, ob vielleicht eine geringe Menge Salicylsäureester gebildet worden war, wurde in Petroläther gelöst und mehrmals mit kalter, verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der am Rückflußkühler gekochten alkalischen Lösung schied sich beim Ansäuern nur eine geringe Menge Phenol aus, Salicylsäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für ihre Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

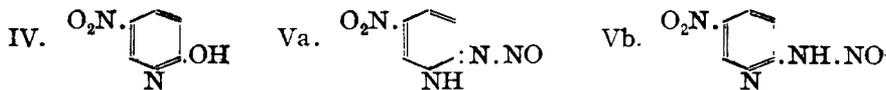
220. C. Räth und G. Prange: Über einige Reaktionen des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins.

(Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.)
(Eingegangen am 28. April 1925.)

Die Veröffentlichung von Tschitschibabin und Menschikow¹⁾ gibt uns Veranlassung, über einige Beobachtungen, die bei Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins gemacht wurden, zu berichten. In der erwähnten Arbeit geben Tschitschibabin und Menschikow an, daß das methylierte 2-Nitramino-pyridin (I)



bei Alkali-Einwirkung leicht in *N*-Methyl- α -pyridon (II) unter Abspaltung von Stickoxydul zerfällt. Diese Mitteilung war uns eine Bestätigung einer vor längerer Zeit anlässlich eines Versuches der Reduktion des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins gemachten Beobachtung. Erwärmt man nämlich die alkalische Lösung des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins (III), so beginnt unter Selbsterhitzung sehr bald eine lebhaft



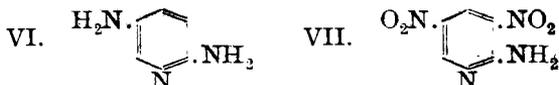
Gasentwicklung. Das entweichende Gas entflammt einen glimmenden Span und erweist sich als Stickoxydul. Beim Erkalten des Reaktionsproduktes krystallisiert in langen Nadeln ein hellgelber Körper aus, der als das Natriumsalz des 5-Nitro-2-oxy-pyridins identifiziert wurde. Das aus dem Natriumsalz mit wenig konz. Salzsäure ausgefällte 5-Nitro-2-oxy-pyridin (IV) bildet nach dem Umlösen aus wenig heißem Wasser lange rein weiße Nadeln vom Schmp. 191–192°. Diese Beobachtung ist deshalb bemerkenswert, weil bisher in der Literatur für das 5-Nitro-2-oxy-pyridin ein Schmelzpunkt von 184° und eine schwache Gelbfärbung angegeben wird²⁾.

Die obenbeschriebene Reaktion verläuft quantitativ; die entwickelte Menge N_2O wurde gasvolumetrisch bestimmt. Reduziert man dagegen in alkalischer Lösung das Nitramin III mit Zinkstaub, unter gleich-

¹⁾ B. 58, 406 [1925].

²⁾ C. 1915, I 1066.

zeitiger starker Kühlung, so scheidet sich ein gelbgrauer Niederschlag aus, der, mit Salzsäure übergossen, in ein hellgelbes Pulver übergeht, dem seinem Verhalten und seinen Analysen nach vermutlich die Konstitution Va oder Vb zukommt. Die Substanz ist stark explosiv. Beim Befeuchten mit konz.



Schwefelsäure detoniert sie heftig. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern explodiert beim Erhitzen bei ca. 240° unter Entwicklung von nitrosen Gasen.

Bei weiterer energischer Reduktion dieser Verbindung mit Zink und konz. Salzsäure erhält man das 2,5-Diamino-pyridin (VI). Tschitschibabin³⁾ gibt an, daß man beim Behandeln des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins (III) mit konz. Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen durch Umlagerung das 2-Amino-3,5-dinitro-pyridin (VII) erhält. Bei Versuchen, die wir anstellten, diese Verbindung auf dem von Tschitschibabin beschriebenen Wege zu erhalten, konnten wir die Angaben dieses Autors leider nicht bestätigen. Wir erhielten zwar einen Körper vom Schmp. 192°, wie ihn Tschitschibabin für das Umlagerungsprodukt angibt. Derselbe erwies sich aber als das 5-Nitro-2-oxy-pyridin (IV). Auch bei geänderten Versuchsbedingungen, z. B. Umlagerungsversuchen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig in der Kälte wie in der Hitze, wurde entweder das Ausgangsmaterial oder das 5-Nitro-2-oxy-pyridin erhalten.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Natronlauge auf 2-Nitramino-5-nitro-pyridin.

25 g 2-Nitramino-5-nitro-pyridin werden in 150 ccm 10-proz. Natronlauge unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach kurzer Zeit beginnt eine lebhafte Gasentwicklung, wobei sich die Flüssigkeit auf etwa 90° erwärmt. Das entweichende Gas entzündet einen glimmenden Span. Nach Beendigung der Gasentwicklung hält man den Kolbeninhalt noch ca. 1/2 Stde. auf eine Temperatur von ca. 90°. Von geringen Abscheidungen wird sodann in der Hitze abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich sodann das Na-Salz des 5-Nitro-2-oxy-pyridins in langen gelben Nadeln in annähernd quantitativer Ausbeute ab. Das Salz verpufft beim Erhitzen im Glührohr bei ca. 303°. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser krystallisiert es mit 3 Mol. Krystallwasser.

0.1528 g Sbst.: 17.6 ccm N (22°, 742 mm). — 0.2213 g Sbst. verlieren bei 2-stdg. Erhitzen im Aluminiumblock auf 130—150° 0.0555 g H₂O.

C₅H₃O₃N₂Na + 3H₂O. Ber. N 12.95, H₂O 25.0. Gef. N 13.0, H₂O 25.1.

Beim Ansäuern der warmen konz. Lösung des Natriumsalzes fällt das 5-Nitro-2-oxy-pyridin in weißen Flocken aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man es in langen, schneeweißen Nadeln vom Schmp. 191—192°.

0.1130 g Sbst.: 19.7 ccm N (20°, 750 mm). — C₅H₄O₃N₂. Ber. N 20.0. Gef. N 20.0. Quantitative Bestimmung des bei der Reaktion entweichenden Stickoxyduls.

0.1018 g 2-Nitramino-5-nitro-pyridin wurden in 12 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und in Kohlendioxyd-Atmosphäre erwärmt. Das entweichende Gas wurde

³⁾ C. 1916, II 15.

im Azotometer über Kalilauge aufgefangen. Die Erwärmung wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung fortgesetzt, worauf vorsichtig Kohlensäure nachgeleitet wurde. Es wurden erhalten: 12.9 ccm N_2O (18°, 756 mm), d. h. 12.04 ccm N_2O (0°, 760 mm). Ber. 12.31 ccm N_2O (0°, 760 mm).

2-Nitrosamino-5-nitro-pyridin.

10 g 2-Nitramino-5-nitro-pyridin werden mit 50 g 40-proz. Natronlauge übergossen und mit 160 ccm Wasser verdünnt. Unter Gelbfärbung geht das Nitramin bei gelindem Erwärmen in Lösung. In diese Lösung wurden bei ca. 40° allmählich 12 g Zinkstaub eingetragen. Es bildet sich bald ein grüner bis grauer Niederschlag, der sich zusehends vermehrt, während die Flüssigkeit sich auf ca. 65° erwärmt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit verd. Salzsäure übergossen. Unter Gasentwicklung, die durch die Lösung der Zinkreste bedingt ist, wird die Substanz alsbald reingelb. Nach dem Absaugen und gründlichen Waschen mit Wasser zersetzt sich das Produkt nach dem Trocknen im Vakuum über Kali bei ca. 240° unter Verpuffung. Die Verbindung ist in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie löst sich in heißer konz. Salzsäure und fällt dann beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Mit konz. Schwefelsäure befeuchtet, detoniert sie heftig, desgleichen beim Erhitzen im Röhrchen.

0.1542 g Sbst.: 0.2040 g CO_2 , 0.0420 g H_2O . — 0.1034 g Sbst.: 29.2 ccm N (22°, 756 mm).

$C_5H_4O_3N_4$. Ber. C 35.7, H 2.4, N 33.33. Gef. C 36.1, H 3.1, N 32.9.

2.5-Diamino-pyridin aus 2-Nitrosamino-5-nitro-pyridin.

3.5 g des Nitrosamins werden in ca. 70 g konz. Salzsäure gelöst. Die Lösung läßt man auf 8 g Zinkstaub fließen, wobei unter Verfärbung starke Erwärmung eintritt. Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man noch 1 Stde. auf dem Drahtnetz. Beim Erkalten scheidet sich das Zinkdoppelsalz der Base in rotgefärbten Krystallen ab. Nach dem Absaugen werden dieselben in wenig Wasser gelöst und mit konz. Alkali im Überschuß zerlegt. Die Base wird sogleich mit viel Äther extrahiert. Nach kurzem Trocknen über geschmolzenem Kaliumcarbonat und Abdunsten des Äthers erhält man sie in schwach rosagefärbten Nadeln. Durch ihren Schmp. 109—110° wurde sie als die erwartete Verbindung erkannt. Sie wurde noch identifiziert durch ihren Misch-Schmelzpunkt mit auf anderem Wege dargestelltem 2.5-Diamino-pyridin.

Berichtigungen.

Jahrg. 58, S. 432, 119 mm v. o. lies: „Bromierung des Diphenyl-cyclohexyl-methyl bleies“ statt „Bromierung des Diphenyl-cyclohexyl-bleies“.

Jahrg. 58, S. 663, 128 mm v. o. lies: „... dargestellt.“ statt „... dargestellt.“; S. 664, 151 mm v. o. lies: „mit 100 ccm“ statt „mit 100 g“; S. 665, 14 mm v. o. lies: „Bichromatbrei“ statt „Bichromatblei“.

Jahrg. 58, S. 729, 140—150 mm v. o., d. i. in der Formel des „ α, α' -Dinitrofluorocyclens“, ist an den Gruppen $-CH-C=$ bzw. $=C-CH-$ $C_{10}H_6$ < zu ergänzen.

Jahrg. 58, S. 740, 84 mm v. o. lies: „Fructose“ statt „ β -Fructose“.

Jahrg. 58, S. 925, 164 mm v. o. lies: „Unterdruck“ statt „Überdruck“.