

In der soeben erschienenen Abhandlung von C. R ath und C. Prange⁴⁾ „Über einige Reaktionen des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins“ schreiben die Verfasser in bezug auf die Angabe von Tschitschibabin und Rasorenow⁵⁾, gem a  der man das 2-Amino-3,5-dinitro-pyridin beim Behandeln des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins mit konz. Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen durch Umlagerung erhält, Folgendes: „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^o, wie ihn Tschitschibabin für das Umlagerungsprodukt angibt. Derselbe erwies sich aber als das 5-Nitro-2-oxy-pyridin.“ Genauere Daten über die Bedingungen bei den bezüglichen Versuchen von C. R ath und C. Prange fehlen in der angeführten Abhandlung.

Da ich glücklicherweise über beide in Rede stehende Präparate verfüge, so habe ich sie nebeneinander gepr ft⁶⁾ und die Analyse des Präparats von Tschitschibabin und Rasorenow wiederholt; ich kann nunmehr auf das bestimmteste behaupten, daß die von mir und Rasorenow dargestellte Verbindung wirklich das Dinitro-amino-pyridin ist. Ich halte daher meine Behauptung in vollem Umfang aufrecht und muß die Aufklärung eines von meinem Befund abweichenden Verlaufes der Reaktion Hrn. R ath überlassen.

**314. A. E. Tschitschibabin und E. D. Ossetrowa:
Zur Tautomerie des γ -Amino-pyridins, II. Mitteilung über methylierte
Derivate des γ -Amino-pyridins¹⁾.**

(Eingegangen am 20. Juli 1925.)

Im Zusammenhang mit den Arbeiten unseres Laboratoriums über die Tautomerie des α -Amino-pyridins war es von Interesse, zu untersuchen, in welchem Ausmaße das γ -Amino-pyridin und seine Derivate sich analog den Abkömmlingen des α -Amino-pyridins verhalten würden.

Die Untersuchungen von Tschitschibabin, R. Konowalowa und A. Konowalowa²⁾ haben gezeigt, daß bei der direkten Einwirkung von Methyljodid auf das α -Amino-pyridin als Hauptprodukt sich das *N*-Methyl- α -pyridon-imin (I) bildet, während bei der Einwirkung des Methyljodids in ätherischer Lösung auf das Natriumderivat des α -Amino-pyridins vorwiegend das α -Methylamino-pyridin (II) und das α -Dimethylamino-pyridin entstehen.

Wie der eine von uns bereits bewiesen hat³⁾, folgt schon aus den alten Versuchen von Claus und seinen Schülern, daß bei direkter Einwirkung des Methyljodids auf das γ -Amino-chinolin das methylierte Derivat des γ -Chinolon-imins (V) sich bildet. Nunmehr zeigen unsere Versuche, daß auch die direkte Einwirkung des Methyljodids auf das γ -Amino-pyridin ein Produkt liefert, welches durch Ätzalkalien oder durch feuchtes Silberoxyd in eine starke, unter vermindertem Druck unzersetzt destillierende

⁴⁾ B. 58, 1208 [1925]. ⁵⁾ *Ж.* 47, 1286 [1915]; C. 1915, II 15.

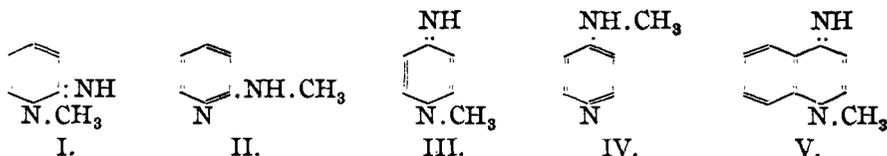
⁶⁾ Tatsächlich liegt der Schmelzpunkt des reinsten 5-Nitro-2-oxy-pyridins bei 186^o (korr.).

¹⁾ I, Mitteilung, B. 54, 822 [1921]; *Ж.* 53, 213 [1922].

²⁾ B. 54, 814 [1921]; *Ж.* 53, 193 [1922].

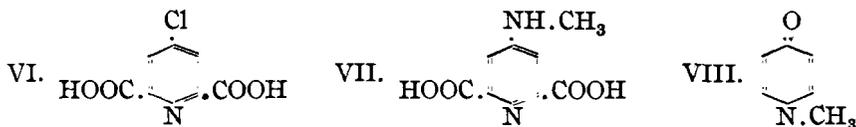
³⁾ l. c.; vergl. auch E. Diepolder, J. pr. [2] 106, 41 [1923].

Base übergeführt wird, die nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften das *N*-Methyl- γ -pyridon-imin (III) darstellt.



Es gelang uns nicht, aus der Mutterlauge des obigen Produktes das γ -Methylamino-pyridin (IV) abzuscheiden. Auch durch die Einwirkung des Methyljodids auf das Natriumderivat des γ -Amino-pyridins konnten wir das γ -Methylamino-pyridin nicht erhalten. Im Gegensatz zur Reaktion mit dem α -Amino-pyridin bildet sich dabei als Hauptprodukt ebenfalls das *N*-Methyl- γ -pyridon-imin.

Die Gewinnung des γ -Methylamino-pyridins gelang uns nur mit Hilfe eines der Königsschen Darstellungsmethode des γ -Amino-pyridins⁴⁾ analogen Verfahrens: Bei der Einwirkung von Methylamin auf die γ -Chlor-dipicolinsäure (VI) bildet sich die γ -Methylamino-dipicolinsäure (VII), welche beim Erhitzen unter vermindertem Druck unter Kohlendioxyd-Abspaltung das γ -Methylamino-pyridin liefert.



Ebenso wie das Methyl- α -pyridon-imin bei den Versuchen von Tschischibabin, R. Konowalowa und A. Konowalowa wird auch das Methyl- γ -pyridon-imin beim Erwärmen mit starken Ätzalkali-Lösungen unter Ammoniak-Abspaltung hydrolysiert, wobei sich das *N*-Methyl- γ -pyridon (VIII) bildet.

Die Untersuchung der methylierten Derivate der beiden tautomeren Formen des γ -Amino-pyridins sowie anderer Reaktionen, bei welchen tautomere Formen des γ -Amino-pyridins entstehen, wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Das γ -Amino-pyridin wurde nach E. Königs (l. c.) dargestellt, mit dem einzigen Unterschied, daß die Kohlensäure-Abspaltung bei der γ -Aminodinicotinsäure nicht durch Erhitzen mit Calciumoxyd, sondern durch vorsichtige trockne Destillation der Säure unter vermindertem Druck ausgeführt wurde. Das fast in quantitativer Ausbeute erhaltene rohe γ -Amino-pyridin wurde aus heißem Benzol umkrystallisiert, worauf es bei 158⁰ schmolz.

Einwirkung von Methyljodid auf das γ -Amino-pyridin.

2.4 g γ -Amino-pyridin wurden mit 14.5 g Methyljodid versetzt. Bald fing das Gemisch zu kochen an und erstarrte zu einer gelben, krystallinischen Masse. Es wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf einem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und hiernach mit 25 ccm Alkohol versetzt. Beim Erwärmen löste

⁴⁾ E. Königs, W. Jäschke, B. 54, 1351 [1921]; E. Königs, G. Kinne, W. Weiß, B. 57, 1174 [1924].

sich die krystallinische Masse auf, und nach dem Erkalten schieden sich aus der Lösung große, glänzende, blättrige Krystalle aus, die abfiltriert, mit absol. Alkohol und mit Äther gewaschen und schließlich getrocknet wurden. Nach dem Einengen der Lösung durch Abdestillieren des Alkohols konnten wir noch eine kleine Menge derselben Krystalle ausscheiden (im ganzen 4.25g). Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol schmolz die Substanz bei 187—188°.

0.1985 g Sbst.: 0.1981 g AgJ. — $C_6H_5N_2J$. Ber. J 53.81. Gef. J 53.92.

Das Jodid löst sich leicht in Wasser, ziemlich gut in Alkohol und ist in Äther und Benzol unlöslich.

Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Jodids mit Natriumpikrat schied sich ein schwer lösliches Pikrat aus, das nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser feine, lange, blättrige, bei 188—189° schmelzende Nadeln bildete.

0.0949 g Sbst.: 17.9 ccm N (21°, 747 mm).

$C_6H_5N_2$, $C_6H_5O_7N_3$. Ber. N 20.77. Gef. N 20.99.

Der beim völligen Verdampfen des Alkohols aus der Mutterlauge des Jodids hinterbliebene Rückstand wurde mit 5 ccm 20-proz. Sodalösung versetzt und dann mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgelöst, wobei 0.1 g eines bei 201—202° schmelzenden Pikrats ausfielen.

Aus der wäßrigen Lösung wurden nach dem Extrahieren mit Äther durch Fällen mit Natriumpikrat-Lösung noch 0.3 g Pikrat erhalten, welches sich mit dem aus dem Jodid erhaltenen, bei 188—189° schmelzenden Pikrat identisch erwies.

N-Methyl- γ -pyridon-imin (III).

4 g des obigen Jodids wurden in Wasser aufgelöst, die Lösung mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd stark geschüttelt und dann noch einige Zeit auf einem Wasserbade unter Schütteln erwärmt. Nach kurzer Zeit wurde die Flüssigkeit abfiltriert und das Wasser unter vermindertem Druck abgedampft. Der Rückstand, ein dickes, grünliches Öl, wurde im Vakuum destilliert. Bei 10 mm Druck ging bei 180—181° eine gelbliche Flüssigkeit über, die bald zu einer weißen, krystallinischen, stark hygroskopischen Masse erstarrte. Die frisch erhaltenen Krystalle schmelzen bei 150—151°; an der Luft zerfließen sie und röten sich bald.

Die Substanz ist eine starke Base, die aus der Luft Kohlensäure anzieht. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther sehr schwer löslich. Ihre Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung des Pikrats und Chloroplatinats beweisen, daß die Base das *N*-Methyl- γ -pyridon-imin darstellt.

Das aus der wäßrigen Lösung der Base durch Pikrinsäure ausfallende Pikrat ist mit dem aus dem Jodid durch Fällen mit Natriumpikrat erhaltenen Salz vom Schmp. 189° identisch.

Das Chloroplatinat des Methyl- γ -pyridon-imins wurde durch Versetzen einer salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid erhalten und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es bildet große, rote Blättchen, die bei 226—227° unter Zersetzung schmelzen.

0.0515 g Sbst.: 0.0160 g Pt. — $(C_6H_5N_2, HCl)_3PtCl_4$. Ber. Pt 31.17. Gef. Pt 31.07.

Einwirkung von starker Ätzkali-Lösung auf das *N*-Methyl- γ -pyridon-imin.

0.51 g des *N*-Methyl- γ -pyridon-imins und die Lösung von 1.2 g Ätzkali in 2.5 ccm Wasser wurden 10 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dabei konnte

man Bildung von Ammoniak nachweisen. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt, bis zur Trockne abgedampft und der mit trockenem Sand zerriebene Rückstand im Soxhlet-Apparat mit trockenem Benzol 4 Stdn. extrahiert.

Der benzolische Auszug hinterließ nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein gelbes Öl, welches fast keinen Geruch hatte und auf Lackmuspapier schwach alkalisch reagierte. Nach dem Destillieren unter vermindertem Druck erstarrte das Produkt zu einer weißen, äußerst hygroskopischen Masse.

Für die Identifizierung dieser Substanz mit dem *N*-Methyl- γ -pyridon (VIII) wurde das letztere aus γ -Pyridon und Methyljodid nach Lieben und Haitinger⁵⁾ dargestellt. Das dabei erhaltene Produkt siedete unter 13 mm Druck bei 230—233° und schmolz, frisch destilliert, bei 92—94°. Lieben und Haitinger geben an, daß es unter vermindertem Druck höher als 200° siedet und oberhalb 80° schmilzt.

Aus unserem Produkt und aus dem nach Lieben und Haitinger erhaltenen *N*-Methyl- γ -pyridon wurde die Quecksilberchlorid-Verbindung auf folgende Weise dargestellt: Die wäßrige Lösung der Base wird mit gesättigter Sublimat-Lösung versetzt. Das Gemisch trübt sich bald und beim Stehen scheiden sich lange, feine, weiße, blättrige Krystalle aus. Die an der Luft getrockneten Krystalle sintern bei 120° zusammen (vielleicht unter Krystallwasser-Verlust) und schmelzen bei 177—180° (unt. Zers.). Die aus unserem Produkt und aus dem synthetischen Methyl- γ -pyridon erhaltenen Präparate, wie auch ihre Mischprobe, verhielten sich dabei identisch.

Einwirkung von Methyljodid auf γ -Amino-pyridin bei Gegenwart von Natriumamid.

Wegen seiner geringen Löslichkeit in Äther reagierte das γ -Amino-pyridin unter den Bedingungen des Versuches mit dem α -Amino-pyridin⁶⁾ fast gar nicht. Auch beim Ersatz des Äthers durch Benzol ging die Reaktion mit Natriumamid nur äußerst träge von statten. Aus dem Reaktionsprodukt mit Methyljodid wurde, wie im obigen Versuch ohne Natriumamid nur viel Jodid vom Schmp. 189° und ein wenig Pikrat vom Schmp. 204—205° erhalten.

Darstellung der γ -Methylamino-dipicolinsäure und des γ -Methylamino-pyridins.

Die nach E. Königs (l. c.) dargestellte γ -Chlor-dipicolinsäure wurde in einem zugeschmolzenen Rohr mit einem großen Überschuß an wäßriger 24-proz. Methylamin-Lösung 6 Stdn. auf 150° oder in einem Autoklaven bis auf 12 Atmosphären Druck erhitzt. Das Produkt wurde zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und nach dem Filtrieren mit der theoretischen Menge Salzsäure ausgefällt. Die gebildete γ -Methylamino-dipicolinsäure scheidet sich dabei in kleinen, prismatischen Krystallen aus, welche in Wasser etwas leichter löslich sind als die γ -Amino-dipicolinsäure. Mit Eisenchlorid färben sich ihre Lösungen intensiv kirschrot. Beim Versetzen der Alkalisalz-Lösungen mit Kupfersulfat fällt ein grüner, flockiger Niederschlag des Kupfersalzes aus.

Die γ -Methylamino-dipicolinsäure spaltet beim vorsichtigen Erhitzen im Vakuum Kohlensäure ab, und dabei destilliert eine gelbliche Flüssigkeit über, die bald krystallinisch erstarrt. Nach dem zweiten Destillieren unter vermindertem Druck schmilzt das Produkt bei 115—118°. Die Substanz

⁵⁾ M. 6, 309, 322 [1885].

⁶⁾ Tschitschibabin, R. Konowalowa, A. Konowalowa, l. c.

löst sich in Wasser leicht, doch ist sie nicht hygroskopisch. Auch in Alkohol, Äther und Benzol löst sie sich leicht.

Das Chloroplatinat des γ -Methylamino-pyridins stellt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser blättrige, orangefarbene Nadeln dar, die bei $214-215^{\circ}$ schmelzen.

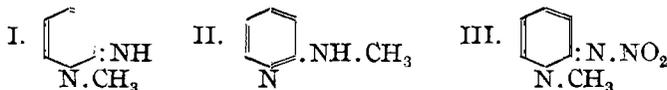
0.0598 g Subst.: 0.0186 g Pt. — $(C_5H_8N_2, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.17. Gef. Pt 31.10.

Das aus der Base erhaltene Pikrat krystallisiert aus heißem Wasser in langen, feinen, hellgelben Prismen, die bei $168.5-169^{\circ}$ schmelzen. Mischproben dieses Pikrats mit dem Methyl-pyridon-imin-Pikrat, so wie mit dem Pikrat vom Schmp. $204-205^{\circ}$ gaben starke Schmelzpunkts-Depressionen.

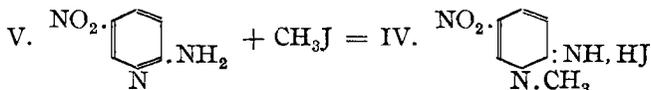
315. A. E. Tschitschibabin und R. A. Konowalowa: Über Nitroderivate von methylierten Formen des α -Amino-pyridins.

(Eingegangen am 20. Juli 1925.)

Beim Nitrieren des *N*-Methyl- α -pyridon-imins (I) in Schwefelsäure in der Kälte bildet sich eine Substanz vom Schmp. 161° , welche identisch mit der Verbindung ist, die Tschitschibabin und Menschikow¹⁾ bei der Einwirkung von Methylsulfat auf alkalische Lösungen des α -Pyridyl-nitramins erhalten haben. Diese Substanz besitzt ohne Zweifel die Struktur III. Sie



wird von konz. Schwefelsäure zur Verbindung IV vom Schmp. 181° isomerisiert. Letztere Formel ist dadurch sichergestellt, daß die gleiche Verbindung sich auch bei der Einwirkung von Alkalien auf das Anlagerungsprodukt von Methyljodid an das β' -Nitro- α -amino-pyridin (V) bildet²⁾:



Beim Nitrieren des α -Methylamino-pyridins (II) unter den oben angegebenen Bedingungen bildet sich ein Gemisch von Nitroprodukten. Nach der Einwirkung von Schwefelsäure auf dieses Gemisch unter den Isomerisierungs-Bedingungen für Nitramine konnten wir bisweilen zwei krystallisierte Nitroprodukte in reinem Zustande abscheiden: Außer einem noch nicht näher untersuchten Nitroprodukt vom Schmp. 149° hatten sich immer ziemlich bedeutende Mengen einer Verbindung vom Schmp. 181° gebildet, die sich als identisch mit der Substanz IV erwies, welche durch Isomerisierung des Nitrierungs-Produktes aus dem Methyl-pyridon-imin erhalten wurde (s. oben). Demgemäß findet hier ohne Zweifel die Isomerisierung der Aminof orm zur Iminoform statt, das heißt, das Methyl wandert vom Stickstoffatom der Aminogruppe zum Stickstoffatom des Pyridin-Kerns.

Beim Nitrieren des β' -Nitro- α -amino-pyridins (V) bildet sich, wie schon früher bewiesen³⁾, das stark saure β' -Nitro- α -nitramino-pyridin (VI). Wenn man bei der Einwirkung des Methylsulfats auf die Lösung dieses Pro-

1) B. 58, 406 [1925].

2) vergl. B. 54, 814 [1921]; ZK. 53, 193 [1922].

3) ZK. 47, 1286 [1915].