

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° schmelzen.

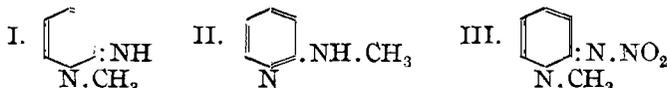
0.0598 g Subst.: 0.0186 g Pt. — $(C_5H_8N_2, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.17. Gef. Pt 31.10.

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

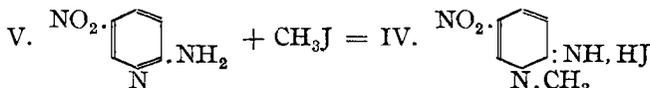
315. A. E. Tschitschibabin und R. A. Konowalowa: Über Nitroderivate von methylierten Formen des α -Amino-pyridins.

(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 Aminoform zur Iminoform statt, das heißt, das Methyl wandert vom Stickstoffatom der Aminogruppe zum Stickstoffatom des Pyridin-Kerns.

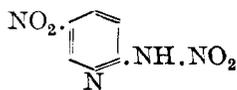
Beim Nitrieren des β' -Nitro- α -amino-pyridins (V) bildet sich, wie schon früher bewiesen³⁾, das stark saure β' -Nitro- α -nitramino-pyridin (VI). Wenn man bei der Einwirkung des Methylsulfats auf die Lösung dieses Pro-

1) B. 58, 406 [1925].

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

3) ZK. 47, 1286 [1915].

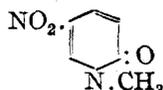
duktes in wäßrigen Alkalien überschüssiges Alkali vermeidet, so erhält man als Hauptprodukt eine Substanz vom Schmp. 182° , die in ihrer Zusammensetzung der Formel VII entspricht. Für das analoge, jedoch die Nitro-



VI.



VII.



VIII.



IX.

gruppe im Pyridin-Kern nicht enthaltende Produkt III haben Tschitschibabin und Menschikow (l. c.) gefunden, daß es bei Gegenwart von Alkalien katalytisch in Stickstoffoxydul und *N*-Methyl- α -pyridon zerfällt. Ganz analog verläuft die Reaktion VII \rightarrow VIII auch bei der Substanz vom Schmp. 182° ; während aber die Verbindung III nur gegen Ätzalkali-Lösungen empfindlich ist und sogar beim Erwärmen mit Sodalösungen unzersetzt bleibt, ist die im Pyridin-Kern eine Nitrogruppe enthaltende Substanz vom Schmp. 182° gegen Hydroxyl-Ionen in solchem Grade empfindlich, daß sie nicht nur mit Sodalösungen, sondern sogar schon beim Erwärmen mit Wasser aus der Moskauer städtischen Wasserleitung sich merklich in Stickstoffoxydul und β' -Nitro-*N*-methyl- α -pyridon vom Schmp. 172° zersetzt.

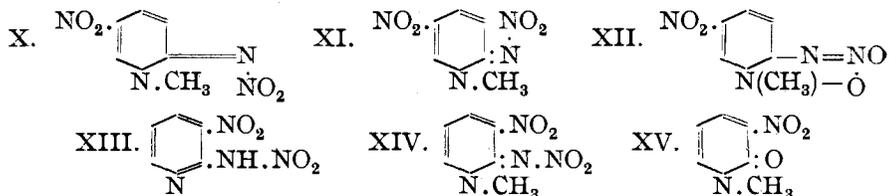
Die Struktur der letzteren Verbindung wird durch die Übereinstimmung ihrer Eigenschaften mit denen des Nitro-methyl-pyridons bewiesen, welches von O. Fischer und Chur⁴⁾ durch direktes Nitrieren des *N*-Methyl- α -pyridons erhalten worden ist.

Zugleich mit der Substanz vom Schmp. 182° bildet sich bei der Einwirkung des Methylsulfats auf das β' -Nitro- α -nitramino-pyridin (VI) immer noch eine kleine Menge der zweiten Substanz vom Schmp. 60° , deren Zusammensetzung ebenfalls der Formel VII entspricht. Die Bildungsreaktion dieser Substanz läßt für sie auch die Struktur IX zu. Doch, abgesehen davon, daß sie aus dem Nitrierungsprodukt des α -Methylamino-pyridins bisweilen nicht abgeschieden werden konnte, widerspricht dieser Formel auch der Umstand, daß dieselbe Substanz sich beim Nitrieren des *N*-Methyl- β' -nitro- α -pyridonimins (IV) als Hauptprodukt bildet. Aber selbst wenn man bei letzterer Reaktion auch die Möglichkeit einer Isomerisierung der Iminoform in die Aminoform zugeben wollte, welche eine Umkehrung der erwähnten, bei der Nitrierung des α -Methylamino-pyridins stattfindenden Isomerisierung der Aminoform in die Iminoform bedeuten würde, so steht mit einer solchen Erklärungsweise schon die Tatsache in völlig unauflösbarem Widerspruch, daß die Substanz vom Schmp. 60° , die gegen Alkalilösungen in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen unempfindlich ist, beim Kochen mit 10-proz. Ätzalkali-Lösungen eine Nitrogruppe abspaltet, wobei das *N*-Methyl- β' -nitro- α -pyridonimin (IV) sich zurückbildet. Daß die Isomerisierung der Aminoform IX in die Iminoform IV unter dem Einfluß von Ätzalkalien stattfinden könnte, ist kaum anzunehmen.

Vorläufig halten wir als Erklärung für die Existenz der beiden Isomeren vom Schmp. 182° und vom Schmp. 60° zwei Voraussetzungen für möglich: Entweder sind die beiden Substanzen stereoisomer und unterscheiden sich als die *syn*-Form X von der *anti*-Form XI, oder es liegt hier eine Strukturisomerie vor, bei welcher außer der Formel VII noch die Formel XII in

⁴⁾ J. pr. [2] 93, 363 [1916].

Erwägung zu ziehen ist. Mit der Lösung der Frage nach der Struktur dieser Formen beschäftigen wir uns jetzt.



Beim Nitrieren des α -Amino- β -nitro-pyridins in kalter konz. Schwefelsäure bildet sich das Nitramin von der Struktur XIII. Beim Umsetzen desselben mit Methylsulfat wird als Hauptprodukt eine Substanz XIV vom Schmp. 209° erhalten, die gegen Hydroxyl-Ionen ebenso empfindlich ist wie das Isomere vom Schmp. 182° , welches die Nitrogruppe in der β '-Stellung enthält. Vor allem zersetzt sich die Substanz XIV analog in Stickstoffoxydul und *N*-Methyl- β -nitro- α -pyridon (XV) vom Schmp. 176° . Auch bei der Einwirkung des Methylsulfats auf das α -Amino- β -nitro-pyridin bildet sich in kleiner Menge eine zweite, niedrig (bei $70-72^{\circ}$) schmelzende Substanz.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Nitrierung des *N*-Methyl- α -pyridon-imins.

10 g *N*-Methyl- α -pyridon-imin⁵⁾ wurden in 100 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 unter guter Kühlung mit Schneewasser aufgelöst. Zu dieser Lösung wurden in kleinen Portionen, ebenfalls unter guter Kühlung, 6 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 zugesetzt. Das Reaktionsgemisch blieb noch $\frac{1}{2}$ Stde. in Schneewasser stehen und wurde dann in Eiswasser eingegossen. Beim unvollständigen Neutralisieren mit Natronlauge fielen Krystalle (7 g) aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und aus heißem Benzol bei 161° schmolzen. Sie erwiesen sich als identisch mit dem von Tschitschibabin und Menschikow (l. c.) auf andere Weise erhaltenen *N*-Methyl- α -pyridon-nitroimin

0.1144 g Stbst.: 28.05 ccm N (23° , 753 mm). — $C_6H_7O_2N_3$. Ber. N 27.45. Gef. N 27.74.

Die noch sauer reagierende Mutterlauge wurde nunmehr mit Ätznatron-Lösung bis zu alkalischer Reaktion versetzt. Aus der rot gewordenen Flüssigkeit schieden sich dabei gelbe Krystalle aus. Beim Umkrystallisieren dieser Krystalle aus heißem Wasser fielen gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 181° in federartigen Aggregaten aus, die in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind.

Bei einem anderen Nitrierungsversuch, der mit 2 g Methyl-pyridon-imin bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt wurde, bildete sich die zweite Substanz (vom Schmp. 181°), als Hauptprodukt (1.5 g).

Auch bei vorsichtigem Auflösen in konz. Schwefelsäure isomerisierte sich das *N*-Methyl- α -pyridon-nitroimin bereits bei gewöhnlicher Temperatur zu der oben beschriebenen Substanz vom Schmp. 181° . Nach ihren Eigen-

⁵⁾ Tschitschibabin, R. Konowalowa, A. Konowalowa, B. 54, 814 [1921]; H. 53, 193 [1922].

schaften erwies sich diese Substanz als identisch mit dem *N*-Methyl- β' -nitro- α -pyridon-imin, welches aus dem Einwirkungsprodukt des Methyljodids auf das β' -Nitro- α -amino-pyridin (vergl. unten) erhalten wurde.

Einwirkung des Methyljodids auf α -Amino- β' -nitro-pyridin.

5 g α -Amino- β' -nitro-pyridin wurden im Einschmelzrohr mit 12 g Methyljodid 3 Stdn. erwärmt. Das feste Produkt wurde nach dem Verdampfen des überschüssigen Methyljodids mit Alkohol gewaschen (9.5 g) und dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Bei langsamem Erkalten schieden sich grünlichgelbe, lange Tafeln aus, die bei 205—207° schmolzen. Sie lösen sich leicht in Wasser und wäßrigem Alkohol, schwerer in absol. Alkohol und sind in Äther fast unlöslich.

0.2233 g Sbst.: 0.1858 g AgJ. — $C_6H_6O_2N_3J$. Ber. J 44.96. Gef. J 45.22.

2 g dieses Jodids wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit konz. Natronlauge versetzt. Aus der gelb gewordenen Flüssigkeit schied sich dabei ein gelber, pulveriger Niederschlag aus. Nach einiger Zeit wurde dieser Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Hierbei wurden 0.8 g glänzender, gelber Blättchen vom Schmp. 181° in federartigen Aggregaten erhalten, die sich, wie gesagt, mit dem obigen *N*-Methyl- β' -nitro- α -pyridon-imin identisch erwiesen.

9.047 mg Sbst.: 15.587 mg CO_2 , 3.790 mg H_2O . — 4.140 mg Sbst.: 1.050 ccm N (24°, 741 mm).

$C_6H_7O_2N_3$. Ber. C 47.03, H 4.51, N 27.45. Gef. C 46.99, H 4.69, N 27.57.

Das Pikrat des *N*-Methyl- β' -nitro- α -pyridon-imins krystallisiert aus heißem Wasser in feinen Nadelchen vom Schmp. 200—201°. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol ist es schwer löslich.

5.868 mg Sbst.: 1.185 ccm N (23°, 746 mm).

$C_6H_7O_2N_3$, $C_6H_5(NO_2)_3.OH$. Ber. N 21.99. Gef. N 22.21.

Die Einwirkung von Methylsulfat auf das α -Nitramino- β' -nitro-pyridin⁶⁾

wurde mehrmals unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Wenn die Reaktion unter Erwärmen und bei Gegenwart von überschüssigem Alkali ausgeführt wird, so entwickelt sich während der Reaktion Stickstoffoxydul, und in dem aus der Lösung ausgeschiedenen Produkt finden sich, neben ein wenig Substanz vom Schmp. 60°, in wechselnden Mengen die Verbindungen vom Schmp. 182° und vom Schmp. 172°, zuweilen vorwiegend die letztere. Beim Vermeiden eines Alkali-Überschusses und in der Kälte bildet sich dagegen hauptsächlich die Substanz vom Schmp. 182° und nur wenig der Substanz vom Schmp. 60°. Die nebeneinander entstandenen Substanzen konnten durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt und dann in reinem Zustande erhalten werden. Wir führen, als Beispiel, die Beschreibung nur eines Versuches an:

3 g α -Nitramino- β' -nitro-pyridin wurden in 9 ccm 10-proz. Natronlauge unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wurden 2 g Dimethylsulfat zugesetzt und das Gemisch umgeschüttelt. Es erwärmte sich bald von selbst, und dann begann die Ausscheidung eines gelben Niederschlags, der

⁶⁾ vergl. Tschitschibabin, Menschikow, l. c.

abfiltriert und aus heißem Alkohol umgelöst wurde. Zuerst schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 182° schmolzen. Aus der Mutterlauge fielen nach vollständigem Erkalten Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 172° bildeten. Beim Einengen der alkoholischen Mutterlauge schied sich ein Öl ab, das in warmem Wasser aufgelöst wurde. Nach dem Erkalten der Lösung fielen dann allmählich federartige Aggregate fast weißer Krystalle vom Schmp. 60° aus.

Die Substanz vom Schmp. 182° hat die der Formel des *N*-Methyl-β'-nitro-α-pyridon-nitroimins entsprechende Zusammensetzung.

7.006 mg Sbst.: 9.284 mg CO₂, 2.312 mg H₂O. — 4.361 mg Sbst.: 1.07 ccm N (14°, 741 mm).

C₈H₈O₄N₄. Ber. C 36.35, H 3.05, N 28.29. Gef. C 36.14, H 3.21, N 28.11.

Das *N*-Methyl-β'-nitro-α-pyridon-nitroimin vom Schmp. 182° entwickelt schon bei gelindem Erwärmen mit 1/10-n. Ätznatron-Lösung stark Stickstoffoxydul. Aus der warmen Lösung schieden sich beim Erkalten kleine Nadelchen vom Schmp. 172° ab, die identisch mit der während der Reaktion des α-Nitramino-β'-nitro-pyridins mit Methylsulfat entstehenden Substanz von demselben Schmelzpunkt sind (s. oben).

Beim Umkrystallisieren der Substanz vom Schmp. 182° aus heißem, nicht destilliertem Wasser scheidet sich die Substanz nur zum Teil unverändert wieder ab. Dabei bilden sich außerdem immer beträchtliche Mengen der obigen Substanz vom Schmp. 172°.

Der Stickstoff-Gehalt dieser Substanz, deren Eigenschaften mit denen des *N*-Methyl-β-nitro-α-pyridons von O. Fischer und Chur (l. c.) übereinstimmen, entspricht ebenfalls der angenommenen Formel.

5.054 mg Sbst.: 0.8035 ccm N (14.5°, 741 mm).

C₈H₈O₃N₂. Ber. N 18.18. Gef. N 18.10.

In Übereinstimmung mit den Angaben von O. Fischer und Chur ist die Substanz vom Schmp. 172° in kaltem Wasser und kaltem Alkohol schwer, in Eisessig aber leicht löslich. Beim Zusatz einer kleinen Menge Zinkstaub färbt sich die Eisessig-Lösung blau, und beim Verdünnen mit Wasser wird die blaue Lösung violett.

Die Substanz vom Schmp. 60° stellt nach ihrer Zusammensetzung ein Isomeres des Methyl-nitro-pyridon-nitroimins dar.

4.384 mg Sbst.: 6.695 mg CO₂, 1.420 mg H₂O. — 4.770 mg Sbst.: 1.175 ccm N (16°, 741 mm).

C₈H₈O₄N₄. Ber. C 36.35, H 3.05, N 28.29. Gef. C 36.55, H 3.16, N 27.89.

Nitrierung des *N*-Methyl-β'-nitro-α-pyridon-imins.

3 g Methyl-nitro-pyridon-imin wurden in 30 g Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung mit Schneewasser tropfenweise und unter Umschütteln 2.1 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) zugegeben. Nachdem das Gemisch noch 1/2 Stde. im Schneewasser stehengeblieben war, wurde es auf Eis gegossen, wobei ein fast weißer Niederschlag ausfiel (2.7 g). Nach dem zweimaligen Umlösen aus heißem Alkohol wurden Krystalle vom Schmp. 59–60° in federartigen Aggregaten erhalten, die sich identisch erwiesen mit der obigen, aus Nitro-nitramino-pyridin mit Methylsulfat dargestellten Verbindung.

Beim Erwärmen der Substanz mit 10-proz. Natronlauge entwickelte sich kein Gas. Nach 1/2-stdg. Kochen wurde der Niederschlag abfiltriert und aus

heißem Wasser umkrystallisiert. Die gelben Blättchen, die dabei in federartigen Aggregaten ausfielen, schmolzen bei 181^0 und hatten alle Eigenschaften des *N*-Methyl- β' -nitro- α -pyridon-imins (Mischprobe).

Auffallenderweise konnten wir bei diesem Versuch die Bildung des Nitroimins vom Schmp. 182^0 nicht nachweisen.

Nitrierung des α -Amino- β -nitro-pyridins.

2.6 g α -Amino- β -nitro-pyridin vom Schmp. 162^0 wurden in 25 g Schwefelsäure gelöst und dann 3 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 unter sorgfältiger Kühlung tropfenweise zugesetzt. Nach $1\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen in Schneewasser wurde das Gemisch in Eiswasser eingegossen, der gebildete Niederschlag abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es schieden sich 1.7 g gelblicher Blättchen des α -Nitramino- β -nitro-pyridins aus, die bei 137^0 unter Zersetzung schmolzen.

4.156 mg Subst.: 1.175 ccm N (23^0 , 743.5 mm).

$C_5H_4O_4N_4$. Ber. N 30.43. Gef. N 30.88.

Die Einwirkung des Methyljodids auf das α -Nitramino- β -nitro-pyridin

wurde mit 1.5 g Substanz unter denselben Bedingungen wie oben bei dem α -Nitramino- β' -nitro-pyridin ausgeführt. Das abfiltrierte Produkt (1.3 g) wurde zweimal mit 100 ccm heißem Alkohol extrahiert. Beim Erkalten der alkohol. Lösung schieden sich glänzende, gelbe Blättchen (0.45 g) vom Schmp. 209^0 aus.

4.671 mg Subst.: 1.165 ccm N (17^0 , 735 mm).

$C_6H_4O_4N_4$. Ber. N 28.29. Gef. N 28.01.

Beim Erwärmen der Substanz mit eine Spur Alkali enthaltendem Wasser oder sogar schon mit Leitungswasser entwickelte sich ein Gas (Stickstoffoxydul), und nach dem Einengen der Lösung durch Verdampfen schieden sich beim Erkalten gelbliche Nadeln des *N*-Methyl- β -nitro- α -pyridons aus, die bei 175 176^0 schmolzen.

5.605 mg Subst.: 0.987 ccm N (17^0 , 735 mm).

$C_6H_6O_4N_2$. Ber. N 18.18. Gef. N 18.20.

Das *N*-Methyl- β -nitro- α -pyridon ist in Wasser und Alkohol ziemlich gut, in Benzol schwer löslich. Es löst sich leicht in Eisessig. Auf Zusatz von Zinkstaub färbt sich diese Lösung zunächst rosa, dann aber wird sie rötlichviolett. Diese letztere Färbung erhält sich auch beim Verdünnen der Lösung mit Wasser.

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand wurde aus heißem Wasser mehrmals umkrystallisiert. Dabei schieden sich zweierlei Krystalle ab: Drusen und Nadeln. Die Nadeln wurden mechanisch ausgelesen und nochmals umkrystallisiert, worauf sie bei 70 – 72^0 schmolzen. Auch hier bilden sich also wenigstens zwei voneinander verschiedene Substanzen.