

432. A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow: Nitramine der Pyridin-Reihe: β -Nitramino-pyridin.

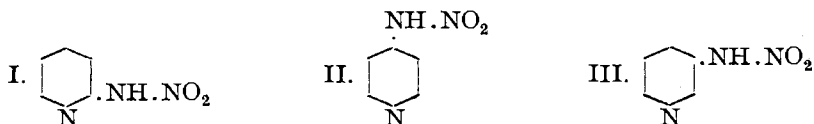
(Eingegangen am 5. Oktober 1927.)

Im Jahre 1915 hat der eine von uns gefunden¹⁾, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das in Schwefelsäure gelöste α -Amino-pyridin sich äußerst leicht das α -Nitramino-pyridin (I) bildet. Später wurde eine große Reihe von analogen Verbindungen aus verschiedenen Homologen und Derivaten des α -Amino-pyridins erhalten. Alle diese, für α -Amino-pyridin-Derivate charakteristischen Nitramine zeichnen sich durch ihre bedeutende Beständigkeit im Vergleich zu den entsprechenden Benzol-Derivaten aus, da sie nur bei verhältnismäßig starkem Erwärmen in konz. Schwefelsäure sich zu Amino-nitro-pyridinen isomerisieren, und einzelne Nitramine, wie z. B. das Nitramino-aldehydkollidin²⁾, sogar überhaupt nicht isomerisiert werden konnten.

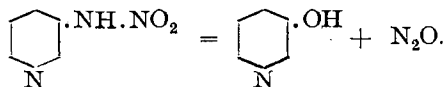
Inzwischen hat dann E. Königs³⁾ gezeigt, daß auch das γ -Amino-pyridin ein Nitramin (II) liefert, welches in Bezug auf Bildungsweise und Beständigkeit vollständige Analogie mit dem Nitramin II aufweist.

Es war nun von Interesse, auch die Nitrierung des β -Amino-pyridins zu untersuchen, welches in seinem chemischen Verhalten in vielen Hinsichten den aromatischen Aminen nähersteht, als die eigenartigen und untereinander sehr ähnlichen Amino-pyridin-Derivate der α - und der γ -Reihe.

Bei der Nitrierung des β -Amino-pyridins haben wir aber ziemlich unerwartete Resultate erhalten: Es zeigte sich, daß auch hier das entsprechende



Nitramin (III) sich sehr leicht bildet, daß es aber gegen Säuren so beständig ist, daß es beim Erwärmen in konz. Schwefelsäure überhaupt nicht isomerisiert wird. Bei stärkerem Erwärmen in konz. Schwefelsäure verändert sich das β -Nitramin allerdings, doch verläuft dabei die Reaktion nicht in der Richtung einer Isomerisation zu Amino-nitro-pyridinen, sondern hauptsächlich unter Bildung des β -Oxy-pyridins. Diese Reaktion kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Diese Umwandlung ist aber nicht nur für Nitramine der β -Reihe charakteristisch, sondern sie verläuft auch, wie unsere Versuche zeigten, analog beim Erwärmen der Nitramine der α -Reihe in konz. Schwefelsäure,

1) Tschitschibabin, Rasorenow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1286 [1915].

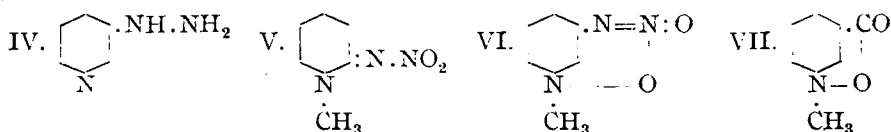
2) Tschitschibabin, Widonowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **53**, 238 [1922].
Sehr schwer isomerisiert sich auch das α -Chinolylnitramin, s. Tschitschibabin, Witkovsky, Lapschin, B. **58**, 803 [1925].

3) B. **57**, 1172, 1179 [1924]; vergl. auch das γ -Chinolylnitramin in der oben zitierten Abhandlung von Tschitschibabin, Witkovsky und Lapschin.

und zwar gleichzeitig mit der Isomerisation zu Amino-nitro-pyridinen. Aus dem α -Pyridyl-nitramin bildet sich, neben Amino-nitro-pyridinen, auch eine gewisse Menge α -Pyridon unter Entwicklung von Stickstoffoxydul. Die Bildung des β' -Nitro- α -oxy-pyridins bei den Versuchen von R th⁴⁾ durch Erwärmen des β' -Nitro- α -nitramino-pyridins in Schwefelsäure erklärt sich durch diese Reaktion ebenfalls leicht.

Die gleiche Umwandlung tritt auch beim Erwärmen von Nitraminen mit Essigsäure-anhydrid sowohl in der α -Reihe, als auch in der β -Reihe ein.

Das β -Pyridyl-nitramin ist eine ebenso starke Säure wie die Nitramine der α -Reihe. Seine Struktur wurde, außer durch die Umwandlung in das β -Oxy-pyridin, auch durch die Reduzierbarkeit zum β -Pyridyl-hydrazin (IV) bewiesen.



Beim Methylieren des α -Pyridyl-nitramins mit Dimethylsulfat in alkalischen Lösungen haben Tschitschibabin und Menschikow⁵⁾ das Derivat V der tautomeren Form des α -Nitramins erhalten. Beim Methylieren des β -Pyridyl-nitramins unter denselben Bedingungen bildet sich eine Substanz, die mit der Verbindung V aus dem α -Nitramin isomer ist. Doch ist für die β -Verbindung eine der Formel V analoge Struktur unmöglich. Die gute Löslichkeit der methylierten Verbindung aus dem β -Pyridyl-nitramin und die neutrale Reaktion ihrer Lösungen können am besten durch die Formel VI erklärt werden. Gemäß dieser Formel besitzt die Substanz eine eigentümliche betain-artige Konstitution, die zu der Struktur des Methyl-betains der Nicotinsäure, des sog. Trigonellins (VII), eine interessante Analogie aufweist, nur mit dem Unterschied, daß hier der Betain-Ring sechsgliedrig ist, während im Trigonellin ein fünfgliedriger Ring vorhanden ist.

Beschreibung der Versuche.

Das β -Amino-pyridin wurde durch trockne Destillation der β -Amino-picolins ure dargestellt, welche nach Sucharda⁶⁾ aus der Chinolinsäure mit guter Ausbeute erhalten werden kann. Da die Ausbeuten an β -Amino-pyridin aus der Amino-picolins ure fast quantitativ sind, stellt dieses Verfahren die bequemste Gewinnungsmethode des β -Amino-pyridins dar.

Darstellung des β -Pyridyl-nitramins (III).

10.4 g reines, gepulvertes β -Amino-pyridin wurden in 49 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 aufgelöst, wobei die Temperatur sich etwas erhöhte und bald große Blättchen von β -Amino-pyridin-Sulfat sich auszuscheiden begannen. Das Gemisch wurde bis zur Auflösung des Salzes erwärmt und dann rasch, unter Umrühren mit einem Glasstab, bis auf -2° abgekühlt, wobei eine feste, breiartige Masse entstand. Zu dieser Masse

4) R th, Prange, B. 58, 1208 [1925].

5) B. 58, 406 [1925]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 57, 316 [1926].

6) B. 58, 1727 [1925].

wurden unter Abkühlen im Kältegemisch 9 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 auf einmal zugesetzt. Bei starkem Umrühren des Gemisches erhöhte sich die Temperatur zuerst etwas, begann dann aber wieder zu sinken. Der Kolben wurde hierauf aus der Kältemischung herausgenommen und das Reaktionsgemisch bis zur völligen Verflüssigung (ungefähr 20 Min.) umgerührt. Nach weiteren 20 Min. wurde die klare, hellgelbe Flüssigkeit auf Eis ausgegossen. Nach dem Schmelzen des Eises wurden zu der Flüssigkeit 250 g Bariumcarbonat, mit 1 l Wasser angerührt, zugesetzt. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Schütteln, wobei es gegen Lackmus neutrale Reaktion annahm, wurde das Gemisch bis zum Sieden erwärmt und dann die Lösung von dem aus Bariumsulfat und Bariumcarbonat bestehenden Niederschlag abfiltriert. Das gelbe Filtrat wurde durch Aufkochen mit Tierkohle entfärbt und im Vakuum bis auf 100 ccm eingedampft. Beim Erkalten fällt dann ein krystallinisches Bariumsalz des β -Pyridyl-nitramins aus, welches in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich ist.

Zu der siedenden Lösung dieses Bariumsalzes wurden 13 ccm Eisessig zugesetzt; nach dem Erkalten des Gemisches fielen hellgelbe Nadeln (1.7 g) aus, welche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert wurden, wobei kleine, weiße Nadeln mit einem kaum merkbaren, grünlichen Stich ausfielen, welche sich beim Erwärmen in einer Capillare, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, bei 170–175° zersetzten.

5.02 mg Sbst.: 1.32 ccm N (20°, 754 mm). — $C_5H_6O_2N_3$. Ber. N 30.21. Gef. N 30.40.

Das β -Nitramino-pyridin ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, in Benzol fast unlöslich. Durch Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol kann es in derben Nadeln erhalten werden. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer, gegen Kongo neutral; sie läßt sich mit Phenol-phthalein genau, mit Methylrot etwas schlechter titrieren. Das β -Nitramin löst sich leicht in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. Seine wäßrigen Lösungen zersetzen unter Verdrängen der Kohlensäure Bariumcarbonat rasch. In verd. Mineralsäuren löst sich das Nitramin leicht, in verd. Essigsäure ist es unlöslich.

Beim Titrieren von 3.615 g β -Nitramino-pyridin (Indicator: Phenol-phthalein) wurden 25.77 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ätznatron-Lösung verbraucht.

$C_5H_6O_2N_3$. Äquiv.-Gew. ber. 139, gef. 140.3.

Das β -Pyridyl-nitramin-Sulfat ist in heißem Wasser leicht, in kaltem bedeutend schwerer löslich. Das Kalium- und Natriumsalz können leicht durch Neutralisieren des Nitramins mit den betr. Alkalien in alkohol. Lösung erhalten werden, wobei sie sich in Nadeln ausscheiden, die in Wasser leicht löslich sind. Die trocknen Kalium-, Natrium- und Bariumsalze verpuffen beim Erwärmen stark. Auch beim Übergießen des Nitramins mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 findet Verpuffung statt.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf β -Pyridyl-nitramin.

Das β -Nitramin reagiert in der Kälte nicht mit Essigsäure-anhydrid; beim Erwärmen dagegen geht die Reaktion zu heftig vor sich, und das Produkt stellt dann ein harz-artiges Gemisch dar. Die Reaktion wurde deshalb in Eisessig durchgeführt, mit welchem das Nitramin auch bei 100° nicht reagiert.

1.30 g Nitramin wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler, der mit einem Gasometer verbunden war, mit 7 ccm Eisessig übergossen und der Kolben dann auf ein siedendes Wasserbad gestellt. Beim Zutropfen eines

Gemisches von 1.5 ccm Essigsäure-anhydrid mit 7 ccm Eisessig begann eine Gas-Entwicklung, welche nach $\frac{1}{2}$ Stde. wieder aufhörte. Das gesammelte Gas, 230 ccm, erwies sich nach seinen Reaktionen als Stickstoffoxydul. Das flüssige, dunkle Reaktionsprodukt wurde auf einem Wasserbade eingedampft; der Rückstand, ein dickes, dunkles Harz, wurde 1 Stde. mit 10 ccm 20-proz. Ätznatron-Lösung gekocht, wobei Ammoniak-Geruch bemerkbar war. Dann wurde die Lösung mit Salzsäure neutralisiert, mit Soda-Lösung übersättigt und im Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Der fein gepulverte Rückstand wurde mit siedendem Benzol extrahiert. Aus der durch Abdestillieren des Benzols auf einem Wasserbade bis auf 10 ccm eingengten Lösung schieden sich nach dem Erkalten 0.25 g einer krystallinischen Substanz ab, die sich als bereits ziemlich reines β -Oxy-pyridin erwies (Schmelzpunkt der reinen und der gemischten Probe 124°).

Versuch zur Isomerisation des β -Pyridyl-nitramins.

Bei gewöhnlicher Temperatur änderten sich die Lösungen des β -Nitramins in starker Schwefelsäure nicht; bei 60° und besonders heftig bei 100° entwickelten sich Blasen von Stickstoffoxydul.

1 g gepulvertes Nitramin wurde in kleinen Portionen in 5 ccm bis auf 0° erkalteter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 eingetragen. Nach beendeter Auflösung wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf 60° erwärmt. Das Gemisch rötete sich und entwickelte Gasblasen. Dann wurde die Flüssigkeit auf Eis gegossen, wobei sich eine orangerote Lösung ergab. Diese wurde mit Soda neutralisiert, wobei sich kein Niederschlag bildete. Dann wurde im Vakuum bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mehrmals mit heißem Benzol extrahiert. Nach dem Abdestillieren des größeren Teils des Benzols und nach dem Erkalten schied sich das β -Oxy-pyridin (durch den Schmp. der gemischten Probe identifiziert) aus. Im Rückstand konnte unverändertes Nitramin nicht nachgewiesen werden.

Methylierung des β -Pyridyl-nitramins.

3.5 g Nitramin wurden in 25 ccm Wasser + 2 g Soda aufgelöst, dann 2.4 g Dimethylsulfat zugesetzt und das Gemisch einige Minuten stark durchgeschüttelt. Nach 24-stdg. Stehen wurde noch 2 Stdn. auf einem siedenden Wasserbade erwärmt. Die dunkel gewordene Flüssigkeit wurde mit Knochenkohle entfärbt und mit Pottasche gesättigt; es schied sich dann ein Öl aus, welches bald krystallisierte. Die Krystalle wurden abgesogen, mit 150 ccm siedendem Alkohol behandelt und die alkohol. Lösung abfiltriert. Nach dem Erkalten schieden sich aus dem Filtrat weiße Nadeln ab, die beim Erwärmen in der Capillare bei 185° dunkel wurden und bei 189° schmolzen.

5.422 mg Sbst.: 1.284 ccm N (19° , 750 mm). — $C_6H_7O_2N_3$. Ber. N 27.45. Gef. N 27.22.

Das Methyl-betain des β -Pyridyl-isonitramins (VI) löst sich leicht in Wasser unter Bildung von neutralen Lösungen, schwer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, etwas leichter in heißem; in Äther und in Benzol ist es fast unlöslich. Beim Erwärmen auf einem Platinspatel verpufft es.

Reduktion des β -Pyridyl-nitramins.

Bei der Reduktion des β -Pyridyl-nitramins in alkalischer Lösung mit Zinkstaub bildet sich als Hauptprodukt β -Amino-pyridin; außerdem entstehen hierbei an der Luft leicht oxydierbare Substanzen und ein wenig β -Pyridyl-hydrazin, welches als Benzaldehyd-Derivat abgeschieden werden konnte.

13.9 g β -Pyridyl-nitramin wurden in 300 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst; die Lösung wurde bis auf 0° abgekühlt und allmählich (im Laufe von 2 Stdn.) unter energischem Umrühren mit 43 g Zinkstaub versetzt. Die Temperatur wurde zwischen 0° und 2° gehalten. Das Umrühren wurde dann noch 2 Stdn. fortgesetzt. Während der Reaktion war ein starker Ammoniak-Geruch bemerkbar. Nach beendigter Umsetzung wurde die Lösung, die sich an der Luft rasch rot färbte, mehrmals mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt wurde mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 20 mm Druck destilliert. Bei der Destillation erhöhte sich die Temperatur langsam von 132° bis auf 175°; im Destillierkolben blieb ein wenig Harz zurück.

Das Destillat (7 g) ist in Wasser leicht löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silberoxyd-Lösung. Nach einiger Zeit krystallisierte das Destillat teilweise. Die abgesogenen Krystalle wurden aus Benzol umgelöst. So wurden 3 g Krystalle erhalten, die sich als reines β -Amino-pyridin erwiesen (Schmelz-Mischprobe). Das Filtrat (2.35 g) nach dem Absaugen des rohen β -Amino-pyridins, welches einen dicken, an der Luft dunkel werdenden Sirup darstellte, wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 2.35 g Benzaldehyd versetzt. Da nach dem Erwärmen und Erkalten des Gemisches keine Krystall-Abscheidung stattfand, wurden der Eisessig und der Überschuß an Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Im Kolben blieb, außer der wäßrigen Flüssigkeit, ein dunkles, halbflüssiges Harz zurück. Es wurde mit viel heißem Wasser extrahiert: nach dem Erkalten schieden sich kleine, nadelförmige Krystalle (1 g) aus. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden 0.5 g weißer Nadeln vom Schmp. 163—165° erhalten.

0.0881 g Subst.: 0.2361 g CO₂, 0.0466 g H₂O.

C₁₂H₁₁N₃. Ber. C 73.10, H 5.59. Gef. C 73.31, H 5.88.

Das Benzaldehyd- β -pyridylhydrazon bildet mikroskopische Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heißem etwas leichter, in Alkohol und Äther leicht löslich sind.

Reaktionen des α -Pyridyl-nitramins.

Die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid verläuft ohne Verdünnen sehr heftig. 13.9 g α -Nitramin wurden in einem Kolben, der durch einen Rückflußkühler mit einem Gasometer verbunden war, mit 27.8 ccm Essigsäure übergossen. Beim Erwärmen auf einem siedenden Wasserbade beginnt dann bald eine Entwicklung von Stickstoffoxydul; die Lösung wird dunkel, und das Nitramin löst sich auf. Nach 1 Stde. hörte die Gas-Entwicklung auf; es wurden 1.6 l, anstatt der theoret. Menge von 2.2 l Gas gesammelt. Aus dem Reaktionsprodukt, einer dunklen Flüssigkeit, wurde die Essigsäure im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand, eine dicke, dunkle Masse, wurde 1 Stde. mit 25 ccm 10-proz. Soda-Lösung gekocht; dann wurde alles im Vakuum bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit kochendem Benzol extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Benzols und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Benzol wurden 6 g reines α -Pyridon (60% der Theorie) erhalten.

Bei der Isomerisation von 10 g α -Pyridyl-nitramin in der üblichen Weise⁷⁾ wurden 9 g eines Gemisches von α , β '- und α , β -Nitramino-pyridin erhalten. Die Mutterlauge wurde mit Pottasche neutralisiert und

⁷⁾ Tschitschibabin, Rasorenow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 1296 [1915].

bis zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde gepulvert und mehrmals mit kochendem Benzol extrahiert. Aus der filtrierten und auf 5 ccm eingeeengten Benzol-Lösung schieden sich beim Erkalten 0.3 g Krystalle ab, welche aus heißem Benzol unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert wurden. Hierbei wurden 0.15 g reines α -Pyridon erhalten.

433. Julius v. Braun und Ernst Anton: Geruch und molekulare Asymmetrie, IV. Mitteilung: Die drei 1.3-Dimethylcyclohexanone-5 und die vier 1.3-Dimethyl-cyclohexanole-5.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1927.)

Wie in der III. Mitteilung¹⁾ gezeigt worden ist, läßt sich das bei der Hydrierung des *symm.* Xylenols entstehende Gemisch von raumisomeren Dimethyl-cyclohexanolen (I) durch Oxydation in ein Gemisch von Dimethyl-cyclohexanonen (II) verwandeln, welches mit Hilfe der Oximierung eine Zerlegung in zwei Bestandteile zuließ: das innerlich kompensierte 1.3-Dimethylcyclohexanon-5 (III) und das *rac.* 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-5 (IV), die sich von einander deutlich im Geruch unterscheiden. Daß IV, welches im Gegensatz zu III ein öliges Oxim liefert, die racemische Komponente von II darstellt, konnte dadurch bewiesen werden, daß das dem Oxim entsprechende Amin eine Spaltung in optisch aktive Bestandteile gestattete, was sich bei dem dem krystallisierten Oxim von III entsprechenden Amin nicht durchführen ließ.

Die sehr ausgesprochene Geruchsdifferenz von III und IV ließ erwarten, daß in dem hier vorliegenden, strukturell offenbar besonders geeigneten Material Unterschiede in der räumlichen Anordnung sich geruchlich vielleicht auch bei den einander noch näher als III und IV stehenden Isomeren äußern würden, und so entschlossen wir uns zu versuchen, die sämtlichen, theoretisch denkbaren Einzelindividuen, die in I und II enthalten sein konnten, zu fassen.

Die zum Teil langwierigen und ein recht sorgfältiges Arbeiten erfordernden Versuche führten uns zu vollem Erfolg. Wir fingen — da wir diesen Teil der Untersuchung für erfolgversprechender hielten — mit der Reindarstellung der optisch-aktiven Bestandteile von I und II an. Durch Weiterführung der früher schon begonnenen Spaltung des dem Oxim von IV entsprechenden Basen-Gemisches konnten wir (vergl. die tabellarische Zusammenstellung auf S. 2439) die linksdrehende Base VIII mit einem Drehwert erhalten, der sich nicht mehr steigern ließ und somit wohl den Endwert darstellt; bei dem rechtsdrehenden Isomeren VII kamen wir leider nicht ganz bis ans Ziel: die bei der fortschreitenden Reinigung sich einstellenden Verluste zwangen uns, das Umkrystallisieren in einem Punkt abzubrechen, wo die Rechtsdrehung noch dauernd eine kleine Zunahme zeigte und etwas unterhalb des Drehwertes von VIII sich befand. Die Folge davon war, daß auch XI und IVa eine kleinere Rechtsdrehung gegenüber dem linksdrehenden Alkohol XII und dem ebenfalls linksdrehenden Keton IVb zeigten. Trotz dieser geringen Beimengung von linksdrehenden Antipoden zu XI und IVa

¹⁾ B. 59, 1999 [1926].