

dieser Temperatur nur mehr einen sehr geringen Dampfdruck hat. Das nicht kondensierte Gas erwies sich bei der Analyse als reiner Stickstoff. Schließlich wurde noch das Stickoxydul abgepumpt, gemessen und identifiziert. Stickoxydul ist in den Gasen nicht enthalten.

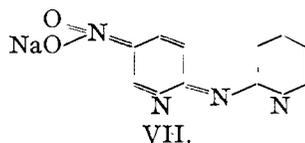
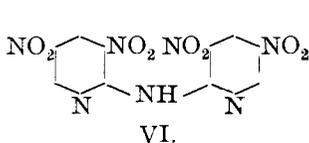
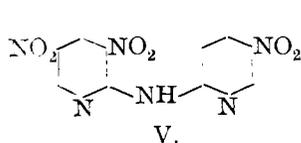
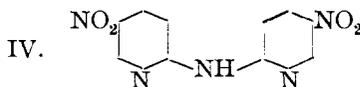
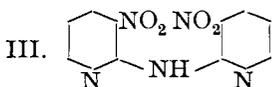
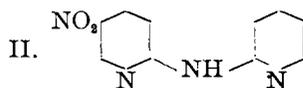
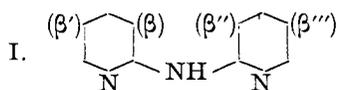
Nach Thum¹⁹⁾ und nach Raschig²⁰⁾ verbraucht untersalpetrige Säure bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung 4 Äquivalente; wird aber die Oxydation in alkalischer Lösung begonnen und nach Ansäuern zu Ende geführt, so sind 8 Äquivalente erforderlich. Die Differenz im Permanganat-Verbrauch für Hypo-nitrit nach beiden Methoden erlaubt die Bestimmung von Nitrit und Hypo-nitrit nebeneinander, allerdings nur mit mäßiger Genauigkeit. Wir haben auf diese Weise den Rückstand des Hydro-nitrits bei der Zersetzung mit Wasser analysiert. Das Mengenverhältnis der Produkte wechselt mit den Bedingungen. In einem Versuch wurden beispielsweise 9.9% des Stickstoffs als freier Stickstoff, 11.9% als Stickoxydul, 50.7% als Nitrit und 22.7% als Hypo-nitrit gefunden; die Lösung gab außerdem Nitrat-Reaktion und enthielt 57.3% des Natriums als freies Alkali.

Wir sind der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung von Mitteln, Hrn. Prof. Hönigschmid für die Überlassung von Apparaten und der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Werk Höllriegelskreuth, für die kostenlose Lieferung flüssiger Luft zu großem Dank verpflichtet.

29. A. E. Tschitschibabin und W. A. Preobraschensky: Di- α -pyridylamin und seine Nitroderivate.

(Eingegangen am 9. Dezember 1927.)

Das Di- α -pyridylamin (I) wurde zum erstenmal von Tschitschibabin und Seide¹⁾ durch Einwirkung von α -Chlor-pyridin auf α -Amino-pyridin bei Gegenwart von Zinkchlorid dargestellt. Etwas später haben Steinhäuser und Diepolder²⁾ es durch Erwärmen derselben Ausgangsprodukte mit Bariumoxyd gewonnen. Tschitschibabin und Seide beschrieben



¹⁹⁾ A. Thum, l. c.

²⁰⁾ F. Raschig, l. c., S. 97.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1235 [1914].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **93**, 387 [1916].

das Di- α -pyridylamin als Nadeln vom Schmp. 84^o, während Steinhäuser und Diepolder als Schmp. 95^o angeben. Noch später erhielten Tschitschibabin und Worobieff³⁾ dasselbe Dipyridylamin durch 20–30-stdg. Erwärmen äquivalenter Mengen α -Amino-pyridin und seines Chlorhydrats auf 240–250^o. Beim Umlösen aus heißem Wasser krystallisierte es in sehr langen Nadeln vom Schmp. 95^o. Die Verfasser nahmen an, daß es sich bei den verschieden schmelzenden beiden Formen um Dimorphismus handle, da eine Probe des Präparats von Tschitschibabin und Seide zwar zunächst bei 84^o, nach dem Wiedererstarren aber erst bei 95^o schmolz.

In der letzten Zeit wurde die Darstellung des Di- α -pyridylamins aus α -Amino-pyridin und dessen Chlorhydrat in unserem Laboratorium mehrmals ausgeführt. Dabei zeigte es sich, daß die Ausbeuten an reinem Dipyridylamin bis auf 45% der theoretischen erhöht werden können, wenn das Erwärmen der genannten Ingredienzien unter sorgfältigem Vermeiden von Feuchtigkeits-Zutritt auf 40–50 Stdn. ausgedehnt wird. Noch längeres Erwärmen erhöht die Ausbeuten an Dipyridylamin dann nicht mehr.

Unsere letzten Versuche haben nun endgültig die Existenz von zwei polymorphen Formen des Di- α -pyridylamins festgestellt: Beim Krystallisieren der Substanz aus heißem Wasser werden stets sehr lange, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 95^o erhalten; beim Krystallisieren aus trockenem warmem Äther dagegen werden fast immer etwas kleinere und weniger lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 84^o gewonnen. Die letztere Form wird gewöhnlich auch beim Krystallisieren aus heißem Benzol und beim Sublimieren der beiden Modifikationen erhalten. Die nach dem Schmelzen und nachfolgendem Erkalten erstarrte Substanz schmilzt bei neuem Erwärmen gewöhnlich, aber nicht immer, bei 95^o.

Wir haben nunmehr eine Reihe von Nitrierungsversuchen des Di- α -pyridylamins in starker Schwefelsäure ausgeführt, wobei aus den beiden Formen dieselben Reaktionsprodukte erhalten wurden. Je nach der Menge der Salpetersäure und der Höhe der Versuchs-Temperatur erzielten wir Produkte, welche auf 1 Mol. Dipyridylamin 1–4 Nitrogruppen enthielten. In der Regel ergibt sich ein Gemisch von zwei oder noch mehr Produkten, in welchem oft ein Produkt in überwiegender Menge vorhanden ist.

In reinem Zustande wurden im ganzen fünf Nitrierungsprodukte des Dipyridylamins ausgeschieden: β' -Mononitro-dipyridylamin (II), β, β'' -Dinitro-dipyridylamin (III), β, β''' -Dinitro-dipyridylamin (IV), β, β', β''' -Trinitro-dipyridylamin (V) und $\beta, \beta', \beta'', \beta'''$ -Tetranitro-dipyridylamin (VI). Die Struktur der drei ersten Nitroprodukte wurde durch direkte Synthese bewiesen. Das Mononitroderivat II wurde aus dem β' -Nitro- α -chlor-pyridin + α -Amino-pyridin erhalten, und analog wurden die Substanz III aus β -Nitro- α -chlor-pyridin + β -Nitro- α -amino-pyridin und die Substanz IV aus β' -Nitro- α -chlor-pyridin + β' -Nitro- α -amino-pyridin dargestellt. Die Struktur der Substanz V wurde durch ihre Bildung beim Nitrieren der Substanz IV und die Struktur der Substanz VI dadurch bewiesen, daß beim Nitrieren des α -Amino-pyridins und seiner Derivate sich ausnahmslos Produkte mit den Nitrogruppen in β -Stellungen bilden.

Die Versuche, durch weiteres Nitrieren der Substanz VI noch eine fünfte Nitrogruppe in die Gruppe NH einzuführen, schlugen fehl. Sogar beim Er-

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 50, 519 [1920].

wärmen mit einem großen Überschuß an Salpetersäure wurde die Substanz VI unverändert zurückgewonnen.

Als unerwartete Eigenschaft der erhaltenen Derivate mit einer kleinen Zahl von Nitrogruppen erscheint ihre Löslichkeit in Ätzalkalien unter Bildung von stark gefärbten Salzen. Hier offenbart sich besonders deutlich die im Vergleich mit dem Benzolkern viel größere Neigung des Pyridinkerns zur Umwandlung in chinoide Formen. Während bei den Nitroderivaten des Diphenylamins eine Löslichkeit in Alkalien unter Bildung von stark gefärbten Salzen nur für das *o,o',p,p'*-Tetranitro-diphenylamin und besonders für das Hexanitro-diphenylamin („Aurantia“⁴⁾ angegeben worden ist, löst sich hier schon die Mononitroverbindung II unter Bildung intensiv rot gefärbter Flüssigkeiten, welche ohne Zweifel das chinoide Salz VII enthalten. Die höheren Nitrierungsprodukte werden von Ätzalkalien noch leichter unter Bildung roter Lösungen aufgenommen.

Nachdem diese Untersuchung bereits völlig beendet war, haben wir die Arbeit von Wibaut und La Bastide nach dem Referat im „Chemischen Zentralblatt“⁵⁾ kennen gelernt, welchem wir entnehmen, daß Hr. Wibaut auf dem von uns entdeckten und im Laufe von 15 Jahren fleißig bearbeiteten Gebiet noch weiter tätig zu sein gedenkt; wir glauben, hiergegen Verwahrung einlegen zu müssen.

In der zitierten Abhandlung beschreiben die Verfasser die Darstellung des Di- α -pyridylamins und dessen Nitrierung. Wie es scheint, haben sie die Abhandlung von Tschitschibabin und Worobieff übersehen, welche die verhältnismäßig leichte und bequeme Darstellungsmethode des Dipyridylamins bekannt gibt. Mit der Methode von Tschitschibabin und Seide unzufrieden, welche nur ungefähr 25% der theoretischen Ausbeute liefert, schildern die Verfasser eine sehr unbequeme, nach ihren Angaben allerdings bis 40% der theoretischen Ausbeute ergebende Darstellungsmethode, die in der Einwirkung des α -Chlor-pyridins auf das Natriumderivat des α -Amino-pyridins besteht. Beim Nitrieren des Dipyridylamins in konz. Schwefelsäure haben die Verfasser eine Substanz — braungelbe Nadeln vom Schmp. 195—196° — erhalten, welche sie als ein Dinitroderivat des Dipyridylamins auffassen; ferner beschreiben sie deren Bromierung.

Wie man aus dem experimentellen Teil unserer Abhandlung ersehen kann, bilden sich beim Nitrieren des Di- α -pyridylamins in konz. Schwefelsäure zwei Dinitroderivate: das β',β''' -Dinitro-dipyridylamin vom Schmp. 219—220°, welches unter den für die Bildung des Dinitroderivates günstigen Bedingungen als Hauptprodukt erscheint, und das β,β'' -Dinitroderivat vom Schmp. 179—180°, welches sich unter allen Bedingungen immer nur als Nebenprodukt bildet. Wir zweifeln nicht, daß Wibaut und La Bastide keine reine Substanz, sondern nur ein Gemisch von mehreren Verbindungen in Händen hatten, zumal auch bei unseren Versuchen die beim Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser ausfallenden Substanzen unscharf bei etwa 195° schmolzen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Di- α -pyridylamins (I).

Die Reaktion wurde im ganzen so ausgeführt, wie sie in der zitierten Abhandlung von Tschitschibabin und Worobieff beschrieben worden

⁴⁾ Gnehm, B. 9, 1245 [1876]; vergl. auch Hantzsch und Opolski, B. 41, 1746 [1908].

⁵⁾ C. 1927, II 2198.

ist, nur mit dem Unterschied, daß das Erwärmen — in zugeschmolzenen Röhren oder in offenen Gefäßen am Rückflußkühler — 40 bis 50 Stdn. dauerte, wobei der Zutritt von Luft-Feuchtigkeit sorgfältigst verhindert wurde. Das Produkt — eine dunkle, feste Masse — wurde mit heißem Wasser und Ätznatron behandelt; das nach dem Erkalten Ausgefällene wurde abgesogen und aus heißem Wasser, wenn nötig, unter Zusatz von Knochenkohle, umkrystallisiert. Beim langsamen Erkalten wurden sehr große Nadeln (von der Länge der ganzen wäßrigen Schicht) erhalten, die bei 95° schmolzen. (Über die Bildung der Form vom Schmp. 84° siehe S. 200.) Die Ausbeuten an Dipyridylamin betragen unter den oben beschriebenen Bedingungen 40—45% der Theorie.

Nitrierung des Di- α -pyridylamins.

Beim Nitrieren in konz. Schwefelsäure bilden sich immer Gemische von Nitroprodukten, und zwar besonders dann, wenn das Nitrieren ohne Regulierung der Temperatur ausgeführt wird. Doch war es möglich, durch Variieren der Menge der Salpetersäure und der Temperaturen die Bedingungen zu finden, unter welchen als Hauptprodukte Derivate von bestimmter Nitrierungsstufe, und zwar Mononitro- bis Tetranitroderivate, gewonnen werden.

Im Folgenden beschreiben wir einen Versuch, bei welchem ein Gemisch von vier Nitroprodukten erhalten und in seine Komponenten zerlegt wurde, ferner mehrere Versuche, bei welchen sich als Hauptprodukte einzelne Nitrierungsstufen bildeten.

I. Zu einer Lösung von 2 g Di- α -pyridylamin in 10 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 wurde langsam und unter gutem Durchschütteln ein Gemisch von 5 ccm Schwefelsäure und 1.71 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 (2 Mol. + 10% Überschuß) zugesetzt. Die Temperatur wurde immer zwischen 15—20° gehalten. Das Gemisch blieb bis zum folgenden Tage stehen und wurde dann in 200 ccm Wasser unter Umschütteln eingetropft. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abgesogen und mehrmals aus 80-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Die ausgeschiedenen, gelben, nadelförmigen, glänzenden, bis 2 cm langen Krystalle (0.3 g) schmolzen bei 197°. Die Substanz erwies sich später als das β , β' , β'' -Trinitro-dipyridylamin.

Die Mutterlaugen wurden mit Wasser bis zum Aufhören der Niederschlags-Bildung versetzt. Der Niederschlag wurde aus Essigsäure umkrystallisiert. Die so erhaltenen gelben, glänzenden, dreieckigen Blättchen (0.15 g) schmolzen bei 179—180°. Die Substanz erwies sich mit dem β , β'' -Dinitro-dipyridylamin identisch (s. unter IV.).

Das Filtrat wurde nach dem Ausfällen des β , β'' -Dinitro-dipyridylamins mit Soda bis zu schwach alkalischen Reaktion neutralisiert. Der ausgeschiedene, reichliche, gelbe Niederschlag krystallisierte aus 80-proz. Essigsäure in gelben, nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 219—220° (0.65 g). Er erwies sich als reines β' , β''' -Dinitro-dipyridylamin (s. unter III).

Die Mutterlauge wurde nach dem Krystallisieren des letzteren Dinitro-Derivats mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Soda übersättigt. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag schmolz nach dem Krystallisieren aus Toluol bei 196—197° (0.3 g). Er erwies sich mit dem synthetischen β' -Nitro-dipyridylamin (s. unter II) identisch.

II. β' -Nitro-di- α -pyridylamin: Zu einer mit Eiswasser abgekühlten Lösung von 0.5 g Di- α -pyridylamin in 10 ccm Schwefelsäure wurde tropfenweise unter Umschütteln ein Gemisch von 5 ccm Schwefelsäure und 0.21 g Salpetersäure (1 Mol. + 10% Überschuß) zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum folgenden Tag in Eiswasser stengelassen, dann in 200 ccm Wasser eingetropt und mit Sodalösung bis zu schwach alkalischer Reaktion neutralisiert. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren und Trocknen aus Toluol umkrystallisiert. Das ausgeschiedene Produkt stellte feine, kanariengelbe Nadelchen vom Schmp. 196—197° dar (0.3 g oder etwa 30% der theoretischen Ausbeute an Mononitro-Produkt).

0.1117 g Sbst.: 0.2274 g CO₂, 0.0353 g H₂O. — 0.1116 g Sbst.: 0.2275 g CO₂, 0.0383 g H₂O. — 0.1521 g Sbst.: 34.1 ccm N (16°, 754 mm).
C₁₀H₈N₄O₂. Ber. C 55.55, H 3.70, N 25.92. Gef. C 55.52, 55.60, H 3.54, 3.84, N 25.81.

Das β' -Nitro-di- α -pyridylamin löst sich leicht in konz. oder verd. Schwefel-, Salz- und Salpetersäure; es ist ferner — besonders in der Wärme — löslich in Essigsäure, Essigester und Chloroform; in Wasser und Alkohol ist es schwer löslich, in Äther unlöslich. In Natronlauge löst es sich langsam zu einer orangefarbenen Flüssigkeit. Beim Erwärmen nimmt die Löslichkeit zu, und die Farbe geht in rot über. Beim Abkühlen mit Eiswasser fällt das Nitro-dipyridylamin teilweise wieder aus, wobei die Lösung wiederum orange Farbe annimmt. Bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure zur orangen Lösung wird diese hellgelb, und dabei scheidet sich fast alles Nitro-dipyridylamin unverändert wieder aus.

Die Struktur des erhaltenen Nitro-dipyridylamins als des β' -Derivates wurde durch die folgende Synthese bewiesen: 4 g (2 Mol.) α -Amino-pyridin und 3.3 g (1 Mol.) β' -Nitro- α -chlor-pyridin wurden zusammengemischt und auf einem Paraffinbade erwärmt. Zwischen 67—80° schmolz das Gemisch, um nach einigen Minuten wieder zu erstarren. Nach 1 Stde. wurde das Reaktionsprodukt, eine dunkelgraue, krystallinische Masse, mit heißem Wasser bis zum Entfernen der unveränderten Ausgangsstoffe und ihrer Salze behandelt. Die unaufgelöste dunkle Masse wurde im Vakuum-Exsiccator getrocknet und dann aus Toluol unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. Hierbei schieden sich feine Nadelchen vom Schmp. 196—197° aus. Eine Mischprobe mit dem oben beschriebenen Nitro-dipyridylamin hatte denselben Schmelzpunkt. Ausbeute ungefähr 40% der Theorie.

III. β', β'' -Dinitro-di- α -pyridylamin: Zur mit Eiswasser abgekühlten Lösung von 0.5 g Dipyridylamin in 10 ccm Schwefelsäure wurde tropfenweise unter Umrühren ein Gemisch von 5 ccm Schwefelsäure und 0.41 g (2 Mol. + 10% Überschuß) Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 zugesetzt. Das Gemisch wurde eine Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stengelassen, dann in 150 ccm Wasser eingegossen und mit Soda neutralisiert. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde aus 80-proz. Essigsäure umkrystallisiert, wobei das Produkt sich in hellgelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 219—220° ausschied. Die Mutterlaugen enthielten noch viel β' -Nitro-dipyridylamin, welches durch Fällen mit Soda und Umkrystallisieren aus Toluol in reinem Zustande erhalten werden konnte.

Analyse der Dinitroverbindung vom Schmp. 219—220°: 0.1076 g Sbst.: 0.1812 g CO₂, 0.0253 g H₂O. — 0.0752 g Sbst.: 0.1268 g CO₂, 0.0173 g H₂O. — 0.1297 g Sbst.: 29.6 ccm N (13°, 764 mm).
C₁₀H₇N₅O₄. Ber. C 45.97, H 2.68, N 26.82. Gef. C 45.93, 45.99, H 2.63, 2.58, N 26.97.

Das β' , β''' -Dinitro-di- α -pyridylamin löst sich ebenso wie das Mono-nitro-Derivat leicht in Schwefel-, Salz- und Salpetersäure; es löst sich in Essigester, besser in heißem, viel schwerer in Alkohol, Toluol und Chloroform; in Wasser und in Äther ist es fast unlöslich. In Natronlauge löst es sich langsam unter Bildung einer hellroten Flüssigkeit; beim Erwärmen nimmt die Löslichkeit zu, und die Flüssigkeit wird dunkelrot. Beim Erkalten solcher Lösungen scheidet sich ein amorpher, dunkelroter Niederschlag aus. Beim Ansäuern der roten Lösungen fällt unverändertes Dinitro-dipyridylamin aus. In alkoholischen Lösungen von Ätzalkalien löst sich das β' , β''' -Dinitro-dipyridylamin ebenfalls mit roter Farbe. Bei langsamem Verdunsten solcher Lösungen scheiden sich dunkelrote Nadelchen aus. Die Substanz enthält Natrium und löst sich leicht in Wasser.

Die Struktur des β' , β''' -Dinitro-di- α -pyridylamins wurde durch folgende Synthese bewiesen: Ein Gemisch von 1 g β' -Nitro- α -chlor-pyridin und 0.87 g β' -Nitro- α -amino-pyridin wurde auf einem Ölbad bis zum schwachen Sieden erwärmt, wobei das heraus sublimierende Nitro-chlor-pyridin von Zeit zu Zeit in die Reaktionsmasse zurückgeschüttelt wurde. Das Erwärmen wurde beendet, als das Gemisch harzig und zähe zu werden begann, was ungefähr nach 2 Stdn. eintrat. Dann wurde das Gemisch zur Trennung von den Ausgangs-Produkten mit heißem Wasser behandelt und der Rückstand aus 80-proz. Essigsäure unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt war nach Aussehen und Eigenschaften mit dem beim Nitrieren des Dipyridylamins erhaltenen Dinitro-Produkt vom Schmp. 219–220° identisch (Schmp.-Mischprobe). Ausbeute: 0.5 g oder 30% der Theorie.

IV. β' , β''' -Dinitro-di- α -pyridylamin: Wie schon unter I. angegeben wurde, stellte das aus den Mutterlaugen nach dem Auskrystallisieren des Trinitro-dipyridylamins durch Wasser ausgefällte und aus 80-proz. Essigsäure umkrystallisierte Produkt glänzende, dreieckige, gelbe Blättchen vom Schmp. 179–180° dar.

0.1206 g Sbst.: 0.2036 g CO₂, 0.6278 g H₂O. — 0.1444 g Sbst.: 33.2 ccm N (14°, 760 mm).

C₁₀H₇N₅O₄. Ber. C 45.97, H 2.68, N 26.82. Gef. C 46.04, H 2.58, N 26.92.

Das Verhalten dieses Isomeren gegen Ätzalkalien ist völlig gleich dem des β' , β''' -Isomeren.

Die Synthese dieses Produktes wurde auf folgende Weise ausgeführt: Äquimolekulare Mengen von β -Nitro- α -chlor-pyridin (1 g) und β -Nitro- α -amino-pyridin (0.87 g) wurden in einem Probierröhr im Ölbad bis zum schwachen Sieden erwärmt. Das Erwärmen wurde bis zur Bildung einer dunklen, zusammengebackenen Masse fortgesetzt; nach dem Erkalten wurde das Produkt mit heißem Wasser behandelt und der unaufgelöst gebliebene Rückstand aus 80-proz. Essigsäure unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. Die dabei erhaltenen Krystalle waren mit dem oben beschriebenen Dinitro-dipyridylamin vom Schmp. 179–180° identisch.

V. β' , β' , β''' -Trinitro-di- α -pyridylamin: 1 g β' -Nitro-di- α -pyridylamin wurde in 15 ccm Schwefelsäure aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde langsam unter Umrühren ein Gemisch von 5 ccm Schwefelsäure und 0.6 g (2 Mol.) Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 zugesetzt. Nach 1/2 Stde. wurde das Gemisch auf einem Wasserbad bis auf 90° erwärmt und das Er-

wärmen dann 5 Stdn. fortgesetzt. Beim Eingießen des erkalteten Gemisches in 150 ccm Wasser bildete sich ein Niederschlag, welcher bei der Krystallisation aus 80-proz. Essigsäure sich in glänzenden, gelben, 2 cm langen Krystallen vom Schmp. 197° ausschied. Ausbeute 1.1 g oder 78% der Theorie.

0.1064 g Sbst.: 0.1530 g CO₂, 0.0192 g H₂O. — 0.1188 g Sbst.: 0.1712 g CO₂, 0.0209 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 34.4 ccm N (17°, 764 mm).

C₁₀H₈N₆O₆. Ber. C 39.21, H 1.92, N 27.45. Gef. C 39.21, 39.30, H 2.01, 1.96, N 27.33.

Das β , β' , β''' -Trinitro-di- α -pyridylamin löst sich leicht in Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, schwer in Toluol, Essigester und Chloroform; in Alkohol, Äther und Wasser ist es unlöslich. In wäßrigen Ätzalkalien löst es sich leicht schon in der Kälte, wobei sich rote Lösungen bilden. Beim Erwärmen dieser Lösungen zersetzt sich die Substanz, was man an der Entwicklung von Ammoniak, sowie daran erkennen kann, daß die erkalteten Lösungen beim Ansäuern keinen Niederschlag von unveränderter Substanz mehr abscheiden.

Aus dem Filtrat vom Trinitro-Produkt konnte durch Fällen mit Soda und Umkrystallisieren aus 80-proz. Essigsäure eine kleine Menge β' , β''' -Dinitro-dipyridylamin vom Schmp. 219—220° abgeschieden werden.

Dasselbe Trinitro-Produkt wurde durch Nitrieren des β' , β''' -Dinitro-di- α -pyridylamins erhalten: Zur Lösung von 0.5 g der Dinitro-Verbindung in 10 ccm Schwefelsäure wurde langsam ein Gemisch von 5 ccm Schwefelsäure und 0.15 g (1 Mol.) Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf einem Drahtnetz 2 Stdn. bis zum schwachen Sieden erwärmt und dann in 150 ccm Wasser eingegossen. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde 4-mal aus 80-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Das Produkt (ungefähr 30% der Theorie) wies alle Eigenschaften des oben beschriebenen Trinitro-dipyridylamins auf. Aus den Mutterlaugen konnte noch eine große Menge unveränderten β' , β''' -Dinitro-dipyridylamin abgeschieden werden.

VI. β , β' , β'' , β''' -Tetranitro-di- α -pyridylamin: Bei allen bisher geschilderten Versuchen wurde kein Tetranitro-Produkt gebildet; man gewinnt es jedoch bei folgender Arbeitsweise:

Zur Lösung von 2 g Di- α -pyridylamin in 20 ccm Schwefelsäure wurde unter Umschütteln ein Nitriergemisch aus 10 ccm Schwefelsäure und 4.5 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 zugesetzt. Nach 30 Min. wurde dann zum Reaktionsgemisch nochmals dieselbe Menge Nitriersäure zugesetzt. Nach 24-stdg. Erwärmen auf einem Wasserbade wurde das Gemisch in Wasser eingegossen. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und aus 3-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Die erhaltenen kleinen, hellgelben Nadelchen schmolzen bei 140—141°. Ausbeute 3 g oder 75% der Theorie.

0.1029 g Sbst.: 0.1284 g CO₂, 0.0128 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 30.3 ccm N (16°, 748 mm).

C₁₀H₅N₇O₈. Ber. C 34.18, H 1.42, N 27.92. Gef. C 34.03, H 1.39, N 27.79.

Das Tetranitro-dipyridylamin löst sich leicht in Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, sowie in heißem Essigester und Eisessig, viel schwerer in Wasser, Alkohol, Toluol und Chloroform; in Äther ist es unlöslich. In Ätzalkalien löst es sich leicht schon in der Kälte, wobei sich rote Flüssigkeiten bilden. Beim Erwärmen wird die Färbung dunkler, und gleichzeitig entwickelt sich Ammoniak. Beim Ansäuern der erkalteten Lösungen fällt kein Niederschlag aus.

Dasselbe Tetranitro-Produkt bildete sich beim Nitrieren von 1 g β , β' , β''' -Trinitro-di- α -pyridylamin in 15 ccm Schwefelsäure mit einem großen Überschuß (1 ccm) an Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5. Nach 5-stdg., schwachem Kochen wurde das Gemisch in Wasser eingegossen und der hierbei ausfallende Niederschlag aus 3-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Die Ausbeute an Produkt vom Schmp. 140–141° betrug 0.55 g, d. h. ungefähr 50% der Theorie.

Die Untersuchung der Nitro-Produkte und ihrer Reaktionen wird fortgesetzt.

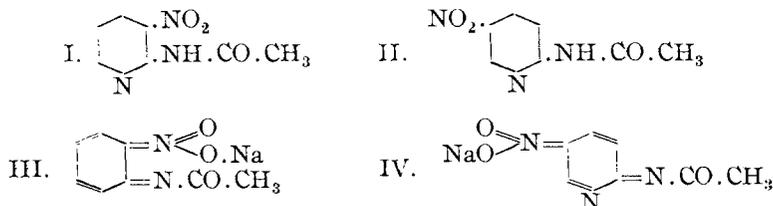
30. A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow: Über Acetyl- α -amino-nitro-pyridine.

(Eingegangen am 9. Dezember 1927.)

Die in der voranstehenden Abhandlung von Tschitschibabin und W. Preobraschensky beschriebenen Versuche beweisen, daß der Pyridin-kern eine größere Neigung zu tautomeren Umwandlungen in chinoiden Formen hat, als der Benzolkern, und zwar nicht nur in den Fällen, wie z. B. bei den Oxy-pyridinen, Amino-pyridinen usw., wo die Tautomerie auf der Wirkung des Ring-Stickstoffs beruht.

Diese größere Neigung zur Bildung von chinoiden Formen, im Vergleich mit der Benzol-Reihe kommt auch in den Eigenschaften der Acetyl-derivate des β - und β' -Nitro- α -amino-pyridins (I bzw. II) zum Ausdruck.

Das Acetyl-derivat des β' -Nitro- α -amino-pyridins (II) ist bereits von Tschitschibabin und Posdniakow¹⁾ in Form von kleinen, fast ungefärbten Kryställchen vom Schmp. 196° dargestellt, sein Verhalten gegen Ätzalkalien aber noch nicht untersucht worden. Das Acetyl-derivat des β -Nitro- α -amino-pyridins (I) wurde von uns dargestellt und wird in dieser Abhandlung beschrieben.



Während von den Acetyl-derivaten des *o*- und *p*-Nitranilins nur das erstere in Ätzalkalien löslich ist²⁾, und zwar unter Bildung des chinoiden Salzes III, löst sich nicht nur das Acetyl-derivat des β -(*ortho*)-Nitro- α -amino-pyridins, sondern auch das Derivat des β' -(*para*)-Nitro- α -amino-pyridins in Ätzalkalien unter Bildung von gefärbten Flüssigkeiten auf. Die Struktur des chinoiden Salzes des β' -Nitro- α -acetaminopyridins kann durch die Formel IV ausgedrückt werden.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 297 [1925].

²⁾ O. Witt, A. Utermann, B. **39**, 3903 [1906]. — Auf diese Eigenschaft ist das Trennungsverfahren der beiden Substanzen begründet worden.