

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.

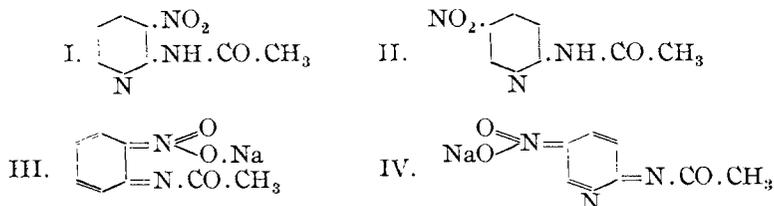
30. A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow: Über Acetyl- α -amino-nitro-pyridine.

(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.

Das Verhalten des β' -Nitro- α -acetamino-pyridins zu Ätznatron-Lösungen erinnert sehr an das in der voranstehenden Abhandlung beschriebene Verhalten des β' -Mononitro-di- α -pyridylamins. Die Substanz löst sich in Ätzalkalien unter Bildung von orangefarbenen Flüssigkeiten; doch ist ihre Löslichkeit nicht groß — wie es scheint, infolge der Umkehrbarkeit der tautomeren Umwandlung. Die Löslichkeit nimmt mit der Konzentration der Ätzalkali-Lösungen zu, und beim Verdünnen mit Wasser fällt die hydrolysierte Substanz wieder aus.

Beschreibung der Versuche.

Acetylieren des β -Nitro- α -amino-pyridins.

24.3 g der Base wurden mit 35.6 g Essigsäure-anhydrid vermischt; die Lösung wurde 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, wobei sie sich dunkel färbte. Dann wurden das Essigsäure-anhydrid und die Essigsäure unter vermindertem Druck auf einem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand krystallisierte bald nach dem Erkalten. Er wurde durch Umlösen aus heißem Wasser gereinigt. Beim Erkalten scheidet sich zuerst das Acetylderivat in großen, grünen Nadeln aus, die zu Aggregaten vereinigt sind, später folgt eine kleine Menge von unverändert gebliebenem Amino-nitro-pyridin. Um das letztere zu entfernen, wurde zu der erkalteten Lösung unmittelbar vor dem Absaugen ein wenig Salzsäure zugesetzt, von welcher es leicht aufgelöst wird. Nach dem Absaugen des Acetylderivates kann das Amino-nitro-pyridin durch Ammoniak gefällt werden. Die Ausbeute an abgesaugtem und getrocknetem Acetylderivat vom Schmp. 135—136° war = 25 g.

8.727 mg Subst.: 1.609 ccm N (19°, 758 mm). — $C_7H_7N_3O_3$. Ber. N 23.20. Gef. N 23.36.

Das β -Nitro- α -acetamino-pyridin wird bei der Krystallisation aus heißem Wasser teilweise verseift, so daß sich schließlich immer eine kleine Menge des Amino-nitro-pyridins ausscheidet. Salzsäure verseift das Acetylderivat äußerst leicht. Wenn z. B. zu einer wäßrigen Lösung desselben bei 70° 1%, Salzsäure zugesetzt wird, so beginnt nach einigen Minuten die Ausscheidung von verseiften Base, und unter diesen Bedingungen geht die Verseifung sogar bis zu Ende. In verd. kalten Mineralsäuren ist das Acetylderivat unlöslich. In Ätzalkalien, selbst in sehr verdünnten, löst es sich äußerst leicht. Dabei werden hellgelbe Lösungen erhalten, aus welchen Essigsäure und verd. Mineralsäuren das Acetylderivat wieder ausfällen. Beim Stehen scheiden alkalische Lösungen mehr oder weniger bald, in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration, die verseifte Base aus.

Das Acetylderivat kann auch aus Alkohol oder aus Benzol umkrystallisiert werden. Aus dem letzteren fällt es in fast ungefärbten Nadelchen von demselben Schmelzpunkt aus, die einen kaum merkbaren Stich ins Grünliche erkennen lassen. Bei erneuter Krystallisation aus Wasser werden wiederum große, hellgrüne Aggregate von Nadeln erhalten. Das Acetylderivat verflüssigt sich beim Erwärmen mit Wasser.