

Tabellè III.

Nr.	Einwage g	Material	Dauer der HCl- Behandlung (Min.)	Mit Kupfer- oxyd-Ammoniak behandelt:	Roh-Lignin- Ausbeute	
					g	% (vom Holz)
1	4.000	Holz	6	einmal	2.784	69.6
2	3.995	"	10	"	2.406	60.3
2a	2.406	Produkt aus Nr. 2	—	zum 2. Male	2.195	54.9
3	4.007	Holz	15	einmal	2.241	56.0
3a	2.241	Produkt aus Nr. 3	—	zum 2. Male	2.100	52.4
4	4.004	Holz	30	einmal	1.888	47.2
5	2.989	"	45	"	1.055	35.5
5a	1.934	Produkt aus Nr. 5	—	zum 2. Male	0.936	32.1
5b	0.935	" " " 5a	—	" 3. "	0.905	31.1
5c	0.904	" " " 5b	—	" 4. "	0.894	30.8
6	4.033	Holz	60	einmal	1.039	26.8
7	4.000	"	90	"	1.008	25.4
8	4.050	"	120	"	0.932	23.0
9	4.100	"	150	"	0.932	22.7

Chlordioxyd-Natriumsulfit-Behandlung einiger der vorstehenden Präparate:

Nr.	Einwage g	Rückstand g	Polysaccharide, in % des Lignin- Präparates	Berechnete ²⁸⁾ Rein- Lignin-Ausbeute % vom Holz
5c	0.760	0.222	29.2	21.9
6	0.869	0.187	21.5	21.1
7	0.199	0.023	11.5	22.5
8	0.676	0.007	1.0	22.8

Für die Unterstützung dieser Arbeit möchten wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft auch an dieser Stelle unseren aufrichtigsten Dank aussprechen.

155. Ernst Koenigs, Hans Christian Gerdes und Alfred Sirot: Über die Nitrierung des 3-Äthoxy-pyridins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. März 1928.)

Substitutionsprodukte der 2- und 4-Amino- und -Oxy-pyridine sind vielfach dargestellt worden, so von Marckwald, Collie, Tschitschibabin, Ernst Koenigs und deren Mitarbeitern. Besonders die Sulfurierung und Nitrierung ist eingehend untersucht worden. Bei diesen gehen die neu ein-

²⁸⁾ Durch Abzug der gefundenen Polysaccharide von den Roh-Ausbeuten.

tretenden Gruppen in die 3- bzw. 5-Stellung, da sich die dirigierende Wirkung des Pyridin-Stickstoffs und die der schon vorhandenen Substituenten erster Ordnung unterstützen. Sehr wenig untersucht ist die weitere Substitution von 3-substituierten Pyridinen. Es existierte bisher nur eine Arbeit von Weidel und Murmann¹⁾, welche die Nitrierung des 3-Oxy-pyridins durchgeführt haben. Dieses ist so empfindlich, daß es bei dem Versuch der Nitrierung größtenteils oxydiert wird. Die genannten Forscher hatten Erfolg, als sie das 3-[Acetyl-oxy]-pyridin in Essigsäure-anhydrid mit Salpetersäure, die vorher mit salpetriger Säure gesättigt war, behandelten. Sie erhielten so zwei Mononitro- und ein Dinitroderivat. Neuerdings haben Tschitschibabin und Kirssanow²⁾ das 3-Amino-pyridin nitriert. Sie haben dabei ein Nitramin erhalten, das sich überraschenderweise nicht in ein Amino-nitro-pyridin umwandeln ließ.

Wir wollten die Nitrierung 3-substituierter Pyridine untersuchen, um festzustellen, an welcher Stelle die Substitution vor sich geht. Wir nahmen an, daß dieselbe in einer α - oder γ -Stellung stattfindet, da die leichte Substituierbarkeit des 3-Oxy-pyridins sich nur durch den substitutionserleichternden Einfluß der Hydroxylgruppe erklären läßt und dieser sich nur auf die α - oder γ -Stellung erstrecken kann. Auch die Analogie der Nitrophenole spricht für diese Auffassung. Es schien uns dann weiter von besonderem Interesse, das Verhalten dieser Nitrokörper, d. h. einer α - oder γ -ständigen Nitrogruppe, zu untersuchen. Wir haben zunächst die Versuche von Weidel und Murmann¹⁾ wiederholt. Wir haben die von diesen Forschern geschilderten Stoffe erhalten, doch waren die Ausbeuten mäßig und die Darstellung so mühsam, daß wir nach einem anderen β -Derivat des Pyridins als Ausgangsmaterial Umschau hielten. Am geeignetsten erschien uns der Äthyläther des 3-Oxy-pyridins. Diesen haben bereits Weidel und Blau³⁾ aus dem 3-Brom-pyridin dargestellt.

Dies letztere ist nach einer Vorschrift von Blau⁴⁾ in leidlicher Ausbeute zu erhalten. Zuerst ist es von A. W. v. Hofmann⁵⁾ gewonnen worden. Blau löste Pyridin in konz. Schwefelsäure, erhitzte dieses Gemisch zum Sieden und leitete mit einem Kohlensäure-Strom Brom darüber. Wir konnten die Ausbeuten von Blau nicht ganz erhalten, auch nachdem wir Eisen als Katalysator zugegeben hatten, wodurch unsere Ausbeuten verbessert wurden. Wir haben später das Brom nicht mehr mittels Kohlensäure-Stroms zugeführt, sondern eintropfen lassen.

Versuche, das 3-Brom-pyridin selbst zu nitrieren oder zu anderweitigen Umsetzungen, wie mit Ammoniak, Kaliumsulfhydrat, Hydrazin-Hydrat, zu benützen, schlugen fehl. Die Umsetzung mit Natriumäthylat ging dagegen glatt, und das 3-Äthoxy-pyridin ließ sich erwartungsgemäß glatt nitrieren. Bei milder Einwirkung konnten wir ein Mononitroderivat erhalten. Das Entstehen eines Isomeren, wie es Weidel und Murmann beim Nitrieren des [Acetyl-oxy]-pyridins bekamen, konnten wir nicht beobachten. Das von uns gewonnene Äthoxy-nitro-pyridin ist ein krystallisierter Körper, der bei 32° schmilzt und bei 175° unter 50 mm Druck siedet. Basische Eigenschaften hat es nicht mehr, gegen Alkali ist es sehr empfindlich. Vermutlich

¹⁾ H. Weidel und E. Murmann, *Monatsh. Chem.* **16**, 749 [1895].

²⁾ A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow, *B.* **60**, 2433 [1927].

³⁾ H. Weidel und F. Blau, *Monatsh. Chem.* **6**, 651 [1885].

⁴⁾ F. Blau, *Monatsh. Chem.* **10**, 372 [1889].

⁵⁾ A. W. Hofmann, *B.* **12**, 988 [1879], **16**, 589 [1883].

wird zunächst die Äthoxygruppe verseift, es scheint aber auch leicht eine tiefer greifende Zersetzung stattzufinden.

Wir haben auch das 3-Methoxy-pyridin untersucht. Hier ließ sich das Mononitroderivat nicht rein gewinnen, dagegen durch energisches Nitrieren ein gut kristallisierter Dinitrokörper. Bei der Einwirkung von Hydrazin-Hydrat auf diese Nitrokörper konnten wir in einigen Fällen⁶⁾ die Äthoxy- bzw. Methoxygruppe leicht gegen Hydrazin ersetzen. Da wir aber später diese Körper nicht wiedererhalten konnten, und wir noch keine genaue Darstellungsweise angeben können, werden wir sie bei anderer Gelegenheit genauer beschreiben.

Wir wollten zunächst in dem Mononitroderivat die Stellung der Nitrogruppe festlegen und versuchten, es zu diesem Zwecke in einen schon bekannten Körper überzuführen. Zunächst erhielten wir durch Reduktion das Äthoxy-amino-pyridin, dieses wurde mit Bromwasserstoff zu dem Oxy-amino-pyridin verseift. Wir wollten dieses diazotieren, um durch Zersetzen des eventuell entstehenden Diazokörpers zu einem Dioxy-pyridin zu gelangen. Von den in Betracht kommenden Dioxy-pyridinen sind alle bis auf eines bekannt. Die Einwirkung der salpetrigen Säure verlief aber nicht glatt, wir bekamen Harze und tiefbraun gefärbte Lösungen. Wahrscheinlich würde die Diazotierung des Äthoxy-amino-pyridins zum Ziele geführt haben, doch hatten wir mittlerweile einen bequemerem Weg gefunden.

Bei dem Versuch, unser Äthoxy-nitro-pyridin mit Bromwasserstoff in Eisessig zu verseifen, machten wir eine überraschende Beobachtung. Auch bei energischer Einwirkung der konz. Lösung bei 130⁰ blieb die Äthoxygruppe unverändert, dagegen wurde die Nitrogruppe glatt durch Brom ersetzt. Ähnlich wirkte wäßrige Salzsäure ein. Unter denselben Bedingungen ersetzt wäßrige Salzsäure die Nitrogruppe durch Chlor; in diesem Falle wurde aber auch die Äthoxygruppe verseift. Das Brom-äthoxy-pyridin haben wir mit Natriumäthylat umgesetzt und das so gewonnene Diäthoxy-pyridin zu Dioxy-pyridin verseift. Dieses erwies sich als identisch mit dem Dioxy-pyridin, das Kudernatsch⁷⁾ aus dem 3-Oxy-pyridin durch Natron-Schmelze erhalten und für das er die 3,6-Stellung mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen hat. Demnach ist zu schließen, daß beim Nitrieren des 3-Äthoxy-pyridins die Nitrogruppe in die *para*-Stellung, d. h. nach 6, geht. Da nicht anzunehmen ist, daß die *para*-ständige Äthoxygruppe der Nitrogruppe eine besondere Beweglichkeit verleiht, so kann man weiter folgern, daß die dem Pyridin-Stickstoff benachbart stehende Nitrogruppe nicht fest am Kohlenstoff haftet, sondern leicht gegen Halogen ausgetauscht wird.

Da bei der Darstellung des 3-Brom-pyridins ziemlich viel 3,5-Dibrom-pyridin als Nebenprodukt gewonnen wird, das sich leicht in 3,5-Diäthoxy-pyridin überführen läßt, haben wir auch dessen Nitrierung durchgeführt. Dieselbe erfolgt hier viel leichter, und es treten sofort zwei Nitrogruppen ein, für die wir aus Analogiegründen unter Vorbehalt die 2,6-Stellung annehmen. Das Produkt ist ein beständiger Körper ohne basische Eigenschaften. Das daraus durch Reduktion gewonnene Diaminoderivat ist dagegen recht empfindlich und färbt sich an der Luft

⁶⁾ Gerdes, Dissertat., Breslau 1924.

⁷⁾ R. Kudernatsch, Monatsh. Chem. 18, 615 [1897].

durch Oxydation sehr schnell intensiv blau. Weiter lassen sich in dem Diäthoxy-dinitro-pyridin die beiden Nitrogruppen glatt durch Brom ersetzen. Das Diäthoxy-dibrom-pyridin hat gleichfalls keine basischen Eigenschaften mehr und ist durchaus beständig. Aber das hieraus mittels Natriumäthylats dargestellte Tetraäthoxy-pyridin konnten wir nicht rein erhalten; es ist anscheinend sehr zersetzlich.

Beschreibung der Versuche.

3-Methoxy-pyridin⁸⁾.

20 g 3-Brom-pyridin wurden nach der von Weidel und Blau³⁾ für die Darstellung des 3-Äthoxy-pyridins angegebenen Methode mittels einer Lösung von 3,1 g Natrium in 20 g Methylalkohol in das Methoxyderivat übergeführt. Ausbeute 12 g.

0.1379 g Sbst.: 0.3336 g CO₂, 0.0780 g H₂O. — 0.0719 g Sbst.: 7.8 ccm N (17°, 756 mm).

C₆H₇NO. Ber. C 66.0, H 6.5, N 12.8. Gef. C 66.0, H 6.3, N 12.7.

Das 3-Methoxy-pyridin ist eine farblose Flüssigkeit von pyridin-ähnlichem Geruch, die bei 179° unzersetzt siedet. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Das platinchlorwasserstoffsäure 3-Methoxy-pyridin bildet rötlichgelbe Prismen, die bei 269° schmelzen. In Wasser ist es äußerst schwer löslich.

0.0345 g Sbst.: 0.0107 g Pt. — (C₆H₇NO)₂, H₂PtCl₆. Ber. Pt 31.1. Gef. Pt 31.0.

3-Äthoxy-6-nitro-pyridin⁸⁾.

In 10 ccm konz. Schwefelsäure wurden unter Kühlen mit Kältemischung 5 g 3-Äthoxy-pyridin und dann 10 g rauchende Salpetersäure ($d = 1.54$) vorsichtig eingetropf. Dieses Gemisch wurde allmählich erwärmt, bis eine lebhafte Reaktion und Gasentwicklung einsetzte. Nachdem dieselbe nachgelassen hatte, wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Nun wurde die Lösung auf etwa 100 g Eis gegossen, worauf sich alsbald Öltröpfchen abschieden, die nach einiger Zeit auf Ankratzen mit dem Glasstabe erstarrten. Es wurde eiskalt abgesaugt, der Niederschlag mit ebenfalls eiskaltem Wasser gewaschen und sofort in den Exsiccator gebracht, wobei er meist zerfloß. Nach 2-tägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure erstarrte das Öl. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildete der Stoff schwach gelbe Nadeln, die bei 31–32° schmolzen. Die Ausbeute war mäßig; besser gelang die Reinigung durch Destillation im Vakuum. Der Nitrokörper destillierte bei 50 mm Druck bei 175°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 3.5 g = 51% der Theorie.

0.1085 g Sbst.: 0.1982 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.0744 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 757 mm).

C₇H₈N₂O₃. Ber. C 49.97, H 4.80, N 16.68. Gef. C 49.82, H 5.00, N 16.49.

Das 3-Äthoxy-6-nitro-pyridin ist sehr schwer löslich in Wasser und verd. Säuren, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther. In ziemlich konzentrierten Säuren löst es sich auf, durch Alkalien wird es unter Rotfärbung zersetzt. Bei einem Versuch, durch Kochen mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung das Jodmethylat zu erhalten, wurde es unverändert zurückgewonnen.

⁸⁾ Nach Versuchen von Hrn. H. Gerdes.

Dinitro-3-methoxy-pyridin⁸⁾.

2 g 3-Methoxy-pyridin wurden vorsichtig in konz. Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung tropfenweise 4 g rauchende Salpetersäure zugegeben. Es wurde wiederum vorsichtig erwärmt und nach Beendigung der Hauptreaktion am Rückflußkühler 4 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen, worauf sich sofort ein krystallinischer, gelber Stoff abschied, der abgesaugt und nach dem Abpressen auf Ton aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute war gut.

0.1468 g Sbst.: 0.1941 g CO₂, 0.0328 g H₂O. — 0.0962 g Sbst.: 17.3 ccm N (17°, 754 mm).

C₆H₅N₃O₅. Ber. C 36.16, H 2.53, N 21.10. Gef. C 36.06, H 2.50, N 20.95.

Das 3-Methoxy-dinitro-pyridin krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 69°. Es ist in Äther und heißem Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich. In nicht zu verdünnten Mineralsäuren löst es sich beim Erwärmen. In Alkalien löst es sich unter Zersetzung mit rotgelber Farbe.

3-Äthoxy-6-amino-pyridin⁹⁾.

5 g Äthoxy-nitro-pyridin wurden bei gelinder Wärme in 30 ccm konz. Salzsäure gelöst und in die abgekühlte Lösung 25 g Zinnchlorür in kleinen Portionen eingetragen, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit Natronlauge versetzt, bis das abgeschiedene Zinndioxyd in Lösung gegangen war. Nun wurde wiederholt ausgeäthert und die blaugefärbte, ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet, wobei die blaue Farbe verschwand, und eingedampft. Der braungefärbte, harzige Rückstand wurde in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und das Filtrat auf 1/4 eingengt. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus, die aus Äther unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 2.9 g oder 70% der Theorie.

0.1325 g Sbst.: 0.2952 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1095 g Sbst.: 19.55 ccm N (21°, 760 mm, 23-proz. KOH).

C₇H₁₀ON₂. Ber. C 60.82, H 7.3, N 20.3. Gef. C 60.76, H 7.6, N 20.3.

Das 3-Äthoxy-6-amino-pyridin krystallisiert in kleinen, büschelförmig angeordneten Nadeln, die bei 86° schmelzen. Es reagiert basisch und ist leicht löslich in Alkohol und Säuren, schwerer in Wasser und Äther.

Das Pikrat wurde in alkohol. Lösung dargestellt und durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser in Form langgestreckter, dünner Prismen vom Schmp. 235° erhalten.

0.1429 g Sbst.: 0.2216 g CO₂, 0.0504 g H₂O.

C₇H₁₀ON₂, C₈H₅O₇N₃. Ber. C 42.5, H 3.6. Gef. C 42.3, H 3.9.

3-Oxy-6-amino-pyridin⁹⁾.

2 g 3-Äthoxy-6-amino-pyridin wurden mit 8 g bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig im Bombenrohr 4 Stdn. auf 130° erhitzt. Der dunkelrotbraun gefärbte Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Abscheidung von Krystallen begann. Diese wurden nach dem Erkalten abgesaugt und mit Äther gewaschen. Der braungefärbte Stoff wurde in Alkohol gelöst und durch Zugabe von Äther gefällt.

⁹⁾ Nach Versuchen von Hrn. A. Sirot.

0.1010 g Sbst.: 0.1169 g CO₂, 0.0338 g H₂O. — 0.0939 g Sbst.: 12.5 ccm N (21°, 746 mm, 23-proz. KOH). — 0.0660 g Sbst.: 0.0650 g AgBr.

C₅H₆ON₂, HBr. Ber. C 31.41, H 3.69, N 14.67, Br 41.84.

Gef. „ 31.57, „ 3.74, „ 14.83, „ 41.91.

Das bromwasserstoffsäure Salz des 3-Oxy-6-amino-pyridins krystallisiert aus Alkohol in langen, strahlenförmig angeordneten, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 173°. Es ist leicht löslich in Wasser, Mineralsäuren, Laugen und Alkohol, unlöslich in Äther. Es wurde durch Schütteln mit Silberchlorid in das salzsaure Salz übergeführt, das durch Einengen der Lösung krystallisiert erhalten wurde. Das Hydrochlorid wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich feine Nadeln vom Schmp. 185° ab.

0.0977 g Sbst.: 0.0949 g AgCl. — C₅H₆ON₂, HCl. Ber. Cl 24.2. Gef. Cl 24.0.

Um die Base in Freiheit zu setzen, wurde das bromwasserstoffsäure Salz in Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung versetzt. Nun wurde Kohlensäure eingeleitet, von den abgeschiedenen Natriumsalzen abfiltriert und die Base durch Zusatz von absol. Äther gefällt. Nach dem Abfiltrieren wurde sie sofort in den Exsiccator gebracht. Die so erhaltene Base oxydierte sich an der Luft fast augenblicklich unter Schwärzung, sodaß es unmöglich war, sie näher zu untersuchen. Sie war sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Ein Versuch, das Sulfat der Base, das durch Schütteln des Bromids mit Silbersulfat gewonnen worden war, in schwefelsaurer Lösung zu diazotieren, schlug fehl. Auf Zusatz von Nitrit färbte sich das Reaktionsgemisch unter Aufschäumen und Stickoxyd-Entwicklung und Abscheiden schwarzbrauner, amorpher Massen dunkelbraun.

3-Äthoxy-6-brom-pyridin⁹).

5 g 3-Äthoxy-6-nitro-pyridin wurden mit 10 ccm einer starken Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Einschmelzrohr 3 Stdn. auf 130° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwichen große Mengen von Stickoxyden. Das rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde auf die Hälfte eingengt. Nach dem Abkühlen schieden sich orangefarbene Krystalle ab, die mit Äther gewaschen und dann mit trockenem Essigester digeriert wurden, wobei die Färbung von dem Essigester aufgenommen wurde. Die fast farblosen Krystalle wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Die Ausbeute betrug 5 g oder 66% der Theorie.

0.0967 g Sbst.: 0.1049 g CO₂, 0.0313 g H₂O. — 0.1102 g Sbst.: 5.0 ccm N (19°, 753 mm, 23-proz. KOH). — 0.1092 g Sbst.: 0.0616 g Br (Dennstedt).

C₇H₈ONBr, HBr. Ber. C 29.7, H 3.2, Br 56.5, N 5.0. Gef. C 29.6, H 3.6, Br 56.4, N 5.1.

Das bromwasserstoffsäure 3-Äthoxy-6-brom-pyridin krystallisiert aus absol. Alkohol in langen, palmwedel-förmig angeordneten Nadeln von sehr schwach gelblicher Farbe, die unter Aufschäumen bei 185° schmelzen. Durch Wasser wird das Salz unter Abscheiden der freien Base zerlegt. In verdünnten Säuren löst es sich leicht auf. In Alkohol ist es verhältnismäßig leicht löslich.

Zur Darstellung der freien Base wurde das bromwasserstoffsäure Salz mit Natriumcarbonat-Lösung zersetzt, wobei sich ein Öl ausschied. Dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand war ein fast farbloses Öl, das unter geringer Zersetzung bei 257–259° siedete.

0.1162 g Sbst.: 0.1786 g CO₂, 0.0430 g H₂O, 0.0459 g Br.

C₇H₈ONBr. Ber. C 41.6, H 4.0, Br 39.6. Gef. C 41.9, H 4.1, Br 39.5.

3-Oxy-6-chlor-pyridin⁹⁾.

1 g Äthoxy-nitro-pyridin wurde mit 20 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. im Einschmelzrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Einengen des Reaktionsproduktes auf etwa $\frac{1}{3}$ schieden sich beim Abkühlen in mäßiger Ausbeute Blättchen ab.

0.1063 g Sbst.: 0.1403 g CO₂, 0.0299 g H₂O, 0.0453 g Cl. — 0.1383 g Sbst.: 10.7 ccm N (23°, 750 mm, 23-proz. KOH).

C₅H₄ONCl, HCl. Ber. C 36.10, H 3.03, Cl 42.67, N 8.43.

Gef. „ 36.00, „ 3.15, „ 42.62, „ 8.57.

Das salzsaure 3-Oxy-6-chlor-pyridin ist leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol, unlöslich in Äther. Aus Wasser krystallisiert es in kleinen Oktaedern, die nach vorheriger Braunfärbung bei 208° unter Aufschäumen schmelzen. Auf die Darstellung der freien Base wurde wegen Mangels an Material verzichtet.

3,6-Diäthoxy-pyridin⁹⁾.

9 g bromwasserstoffsäures 3-Äthoxy-6-brom-pyridin wurden im Einschmelzrohr mit 45 ccm Alkohol, in dem 2.1 g Natrium gelöst waren, 3 Stdn. auf 130° erhitzt. In den schwach braun gefärbten Rohrinhalt wurde trockne Kohlensäure eingeleitet, von den abgeschiedenen anorganischen Salzen abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Öl, das mit Äther in einen Fraktionierkolben gespült wurde. Beim Fraktionieren ging bei 215–217° und 760 mm Druck ein unzerstört siedendes, ungefärbtes Öl über. Die Ausbeute betrug 3.7 g oder 70% der Theorie.

0.0925 g Sbst.: 0.2212 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₉H₁₃O₂N. Ber. C 64.63, H 7.84. Gef. C 65.22, H 7.96.

Das 3,6-Diäthoxy-pyridin ist ein basisch reagierendes Öl von eigenartigem, charakteristischem Geruch, ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren, sehr schwer löslich in Wasser. Ein schwer lösliches Platinsalz oder Pikrat konnte nicht erhalten werden.

3,6-Dioxy-pyridin⁹⁾.

2 g 3,6-Diäthoxy-pyridin wurden mit 25 ccm konz. Salzsäure im Einschmelzrohr 4 Stdn. auf 120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich mit ziemlichem Druck ein mit grüner Flamme brennendes Gas. Der Rohrinhalt wurde zunächst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk eingeeengt. Nach längerem Stehen schieden sich reichlich Krystalle ab, die abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Sie waren chlor-frei. Die Ausbeute entsprach annähernd der Theorie.

0.0564 g Sbst.: 0.1119 g CO₂, 0.0238 g H₂O.

C₅H₅O₂N. Ber. C 54.05, H 4.54. Gef. C 54.11, H 4.72.

Dies so gewonnene Dioxy-pyridin zeigt sämtliche Eigenschaften des Dioxy-pyridins, das Kudernatsch⁷⁾ aus 3-Oxy-pyridin durch Natron-Schmelze erhalten hat. Dieser hat für sein Dioxyderivat die 3,6-Stellung bewiesen. Unser Präparat krystallisiert aus viel Wasser in dicken, vorn zugespitzten Prismen vom Schmp. 248°. Mit Eisenchlorid gibt es in schwach salzsaurer Lösung eine tiefblaue Färbung. Kaliumpermanganat in neutraler Lösung wurde bei leichtem Erwärmen entfärbt.

Das salzsaure Salz wurde durch Einengen der salzsauren Lösung der Base und Abpressen der so gewonnenen Krystalle auf Ton erhalten. Es schmolz nach längerem Trocknen bei 154°.

3.5-Diäthoxy-2.6-dinitro-pyridin⁹⁾.

Das 3.5-Diäthoxy-pyridin wurde nach der Vorschrift von Weidel und Blau³⁾ durch Behandeln von Dibrom-pyridin mit Natriumalkoholat erhalten. Die Ausbeute war mäßig. Sie betrug etwa 50% d. Th.

9 g Diäthoxy-pyridin wurden unter guter Kühlung in 20 ccm konz. Schwefelsäure eingetropfelt und weiter ein Gemisch von 22 ccm konz. und 4 ccm rauchender Salpetersäure ganz allmählich zugegeben. Das Gemisch wurde sehr vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald bei ungefähr 40° die Entwicklung von Stickoxyden eben begann, wurde die Reaktion durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser gemäßigt. Falls dies nicht sofort geschah, verlief die Reaktion derartig stürmisch, daß der Kolben zertrümmert wurde. Bei Anwendung eines schwächeren Nitriergemisches waren stets die Ausbeuten an Nitroprodukt schlechter. Das Gemisch wurde nach Beendigung der Reaktion noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und sodann in Eiswasser gegossen. Es schied sich ein krystallisiertes, schwach gelber Stoff ab, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 8.2 g oder 60% der Theorie.

0.1046 g Sbst.: 0.1603 g CO₂, 0.0433 g H₂O. — 0.1071 g Sbst.: 15.6 ccm N (21°, 753 mm, 23-proz. KOH).

C₉H₁₁O₆N₃. Ber. C 42.0, H 4.3, N 16.3. Gef. C 41.8, H 4.6, N 16.4.

Das 3.5-Diäthoxy-2.6-dinitro-pyridin krystallisiert in rhombischen Blättchen, die bei 120° schmelzen; es reagiert neutral. Es ist in Wasser auch in der Hitze sehr schwer löslich, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. In starken Säuren löst es sich schwer. Gegen Laugen ist es verhältnismäßig beständig. Es konnte weder ein schwer lösliches platinchlorwasserstoffsäures Salz, noch ein Pikrat erhalten werden.

3.5-Diäthoxy-2.6-diamino-pyridin⁹⁾.

1 g Dinitro-diäthoxy-pyridin wurde in 20 ccm konz. Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, eine Lösung von 10 g Zinnchlorür in 10 ccm konz. Salzsäure zugegeben und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen schied sich reichlich ein krystallisiertes Zinndoppelsalz ab. Dieses wurde abfiltriert und mit überschüssiger Natronlauge behandelt, bis sich das Zinndioxyd wieder aufgelöst hatte. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig trockenem Äther aufgenommen, dieser im Vakuum-Exsiccator verjagt, die Krystalle sofort auf Ton gegeben und im Vakuum getrocknet.

0.0938 g Sbst.: 0.1865 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.0959 g Sbst.: 18.3 ccm N (21°, 749 mm, 23-proz. KOH).

C₉H₁₅O₂N₃. Ber. C 54.8, H 7.7, N 21.3. Gef. C 54.2, H 7.3, N 21.3.

Das 3.5-Diäthoxy-2.6-diamino-pyridin zersetzte sich im Schmelzpunktsröhrchen bei ungefähr 60° unter Verkohlung. Es ist in Alkohol, Äther und verd. Säuren leicht, in Wasser schwer löslich. Es ist sehr empfindlich gegen Luft-Sauerstoff und oxydiert sich unter Blaufärbung, wodurch auch die

wenig befriedigenden Analysen-Ergebnisse zu erklären sind. Wird Filtrierpapier mit der farblosen, ätherischen Lösung der Base getränkt, so färbt es sich sofort nach dem Verdunsten des Äthers intensiv blau.

3,5-Diäthoxy-2,6-dibrom-pyridin⁹⁾.

1.5 g Diäthoxy-dinitro-pyridin wurden mit 5 ccm Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung im Einschmelzrohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Einengen des Bombeninhalts schieden sich Krystalle ab, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus absol. Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute entsprach annähernd der Theorie.

0.1027 g Subst.: 0.1259 g CO₂, 0.0348 g H₂O, 0.0502 g Br.

C₉H₁₁O₂NBr₂. Ber. C 33.24, H 3.41, Br 49.20. Gef. C 33.43, H 3.79, Br 48.88.

Das 3,5-Diäthoxy-2,6-dibrom-pyridin krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 165° schmelzen. Es ist ziemlich leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Säuren und Laugen. Es reagiert neutral. Mit Silbernitrat gab es keine Fällung. Beim Kochen mit starker Natronlauge blieb es unverändert.

2 g Dibrom-diäthoxy-pyridin wurden mit der berechneten Menge Natriumäthylat im Einschmelzrohr 6 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Aufarbeiten wurde wenig von einem braungefärbten Öl erhalten, das unter teilweiser Zersetzung bei 285—290° siedete. Dieses Öl zersetzte sich beim Stehen im Exsiccator über Nacht. Wir nehmen an, daß das Tetraäthoxy-pyridin entstanden ist, doch scheint der Körper sehr unbeständig zu sein.

156. K. v. Auwers und P. Heimke: Spektrochemische Beobachtungen an Azoverbindungen.

(Eingegangen am 29. März 1928.)

Über das spektrochemische Verhalten der Azokörper liegen nur wenige Angaben in der Literatur vor, die zudem fast ausnahmslos aus einer Zeit stammen, in der die feineren Gesetze der Spektrochemie noch nicht bekannt waren. Der Wunsch, die Struktur von Oxy-azo- und Azoxy-Verbindungen auf spektrochemischem Wege festzustellen, führte zunächst zu den im Folgenden mitgeteilten Versuchen.

Die erste Aufgabe war, die Refraktions- und Dispersions-Äquivalente der konjugations-freien Gruppe —N=N— zu ermitteln. Aus den Messungen am Azo-isobuttersäure-dimethyl- und -diäthylester ergaben sich folgende Zahlen:

	M _α	M _D	M _β —M _α
Gef.	57.753	58.066	0.988
Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₂ O ₂ '' ...	51.450	51.685	0.797
N ₂ =N	6.303	6.381	0.191
Gef.	66.927	67.254	1.117
Ber. für C ₁₂ H ₂₂ O ₂ .O ₂ '' ..	60.646	60.921	0.938
N ₂ =N	6.281	6.333	0.179

Daraus berechnet sich im Mittel für N=N

$$H_{\alpha} = 3.146, D = 3.179, H_{\beta} - H_{\alpha} = 0.093^1).$$

¹⁾ Für N₂=N ist H_α = 6.296, D = 6.357, H_β—H_α = 0.185.