

**187. A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow:  
Einige Reaktionen von Bromderivaten des  $\alpha$ -Amino-pyridins.**

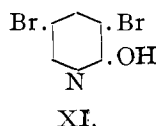
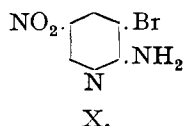
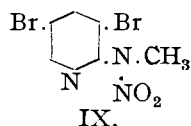
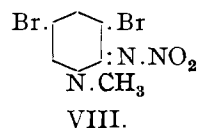
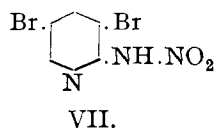
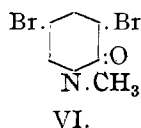
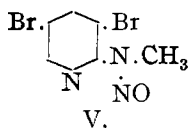
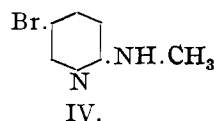
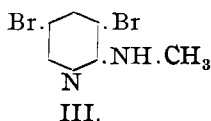
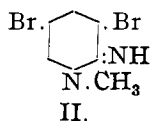
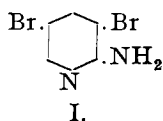
(Eingegangen am 11. April 1928.)

Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war festzustellen, ob beim Methylieren von Halogenderivaten des  $\alpha$ -Amino-pyridins und beim Nitrieren der dabei erhaltenen methylierten Formen die anomalen Erscheinungen stattfinden, welche von Tschitschibabin und R. Konowalowa<sup>1)</sup> bei Nitroderivaten des  $\alpha$ -Amino-pyridins beobachtet wurden. Wie durch unsere Untersuchungen<sup>2)</sup> inzwischen aufgeklärt wurde, bestehen die anomalen Erscheinungen in Folgendem:

1. Im Gegensatz zum  $\alpha$ -Amino-pyridin selbst geben die Nitro- $\alpha$ -amino-pyridine beim Erwärmen mit Methyljodid als Hauptprodukte die methylierten Derivate des Amino-pyridins und nicht des Pyridon-imids.

2. Bei der Isomerisation des *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimids und seiner Nitroderivate durch Erwärmen in Schwefelsäure wandert das Methyl vom Stickstoffatom des Pyridinkerns zum Amino-Stickstoffatom, so daß sich im Resultat Nitroderivate des  $\alpha$ -Methylamino-pyridins und nicht des Methyl-pyridon-imids bilden.

Die Untersuchung des Produktes, das beim Erwärmen von  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -amino-pyridin (I) mit Methyljodid entsteht, zeigte, daß die Methylierungs-Reaktion in diesem Fall in derselben Richtung verläuft, wie beim  $\alpha$ -Amino-pyridin selbst, d. h., daß hier das  $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-imid (II) als Hauptprodukt erscheint und das  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -methylamino-pyridin (III) sich nur in untergeordneter Menge bildet.



Zwecks Sicherstellung der angenommenen Struktur wurde diese letztere Verbindung durch Einwirkung von Methylsulfat auf das Natriumderivat des Dibrom- $\alpha$ -amino-pyridins und ferner durch direktes Bromieren des  $\alpha$ -Methylamino-pyridins dargestellt, wobei als Zwischenprodukt das  $\beta'$ -Monobrom- $\alpha$ -methylamino-pyridin (IV) erhalten wurde. In Über-

<sup>1)</sup> B. 58, 1712 [1925].    <sup>2)</sup> s. die voranstehende Mitteilung, B. 61, 1223 [1928].

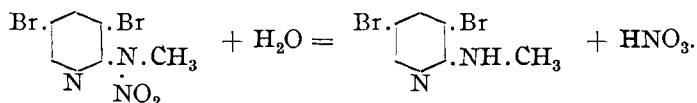
<sup>3)</sup> B. 54, 814 [1921]; vergl. B. 57, 2092 [1924]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 57, 399 [1926].

einstimmung mit seiner Struktur gibt das Dibrom-methylamino-pyridin mit salpetriger Säure die beständige Nitrosoverbindung V, während aus dem Dibrom-*N*-methyl-pyridon-imid mit salpetriger Säure das  $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon (VI) entsteht.

Bei Nitrieren in kalter starker Schwefelsäure geben das Dibrom-amino-pyridin (I) und seine beiden Monomethyl-Derivate II und III die der Struktur jeder dieser Verbindungen entsprechenden Nitroprodukte VII, VIII und IX, welche die Nitrogruppe am Amino-Stickstoffatom enthalten. Beim Methylieren des Dibrom-nitramino-pyridins (VII) in wäßrig-alkalischen Lösungen mit Dimethylsulfat wird das Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimid (VIII) mit denselben Eigenschaften, wie beim Nitrieren von Dibrom-*N*-methyl-pyridon-imid (II) erhalten. Dieses Nitrimid wird, gleich dem einfachsten *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimid<sup>4)</sup> und dessen Nitroderivaten<sup>5)</sup>, beim Erwärmen mit Alkalien unter Stickstoffoxydul-Entwicklung in das  $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon (VI) umgewandelt.

Die Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Nitramid-Derivate VII, VIII und IX gab folgende Resultate: Der eine von uns und N. N. Bogdanow haben schon 1921<sup>6)</sup> gefunden, daß beim Nitrieren des  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -amino-pyridins in Schwefelsäure neben dem  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -nitramino-pyridin (VII), welches hier als Hauptprodukt sich bildet, immer auch eine kleine Menge des  $\beta'$ -Nitro- $\beta$ -brom- $\alpha$ -amino-pyridins (X) entsteht. Unsere Versuche bestätigen diese Beobachtung; d. h. unter den Nitrierungs-Bedingungen kann teilweise eine Verdrängung des  $\beta'$ -ständigen Bromatoms und dessen Ersatz durch die Nitrogruppe stattfinden.

Bei der von uns ausgeführten Versuchsreihe, bei welcher die schon fertigen Nitramino-Derivate in Schwefelsäure erwärmt wurden, konnten wir jedoch in keinem Fall die Bildung von Produkten nachweisen, in welchen das Brom durch die Nitrogruppe ersetzt war. Dagegen trat teilweise Abspaltung der Nitrogruppe (Denitrierung) vom Amino-Stickstoff und die Bildung des Ausgangs-Dibrom-amino-pyridins und -Dibrom-methylamino-pyridins ein — wahrscheinlich infolge einer Reaktion, die der Nitrierungs-Reaktion entgegengesetzt ist:



Als Resultat einer Nebenreaktion, infolge Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure, bildet sich in der Kälte auch das Nitrosoderivat V des Dibrom-methylamino-pyridins.

Andererseits verläuft der teilweise Ersatz der Nitramino- und der Methyl-nitramino-Gruppe durch die Oxy-Gruppe so, daß aus den beiden Substanzen das  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -oxy-pyridin (XI) erhalten wird.

Es ist interessant, daß beim Erwärmen von Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimid VIII mit Schwefelsäure die Methyl-Wanderung nicht eintritt, sondern auch hier entweder die Nitrogruppe abgespalten und das

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

5) Tschitschibabin, R. Konowalowa, l. c.

6) Die Arbeit wurde nicht veröffentlicht.

Dibrom-methyl-pyridon-imid zurückerhalten wird, oder ein Ersatz der Nitraminogruppe durch das Sauerstoffatom (vielleicht unter Stickstoffoxydul-Entwicklung) und Bildung des Dibrom-*N*-methyl-pyridons stattfindet. Man darf vorläufig annehmen, daß die Methyl-Wanderung von dem Eintritt der Nitrogruppe in den Pyridinkern oder von bereits vorhandenen Nitrogruppen veranlaßt wird.

Allerdings wollen wir noch bemerken, daß die Reaktionen, die bei den Dibrom-amino-pyridin-Derivaten unter dem Einfluß von Schwefelsäure verlaufen, nicht glatt vor sich gehen. Dabei ist immer der Geruch von Brom bemerkbar, das Produkt wird dunkel, und es bilden sich große Mengen von unkrystallisierbaren Stoffen.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -amino-pyridin (I).

Wurde durch Bromieren des  $\alpha$ -Amino-pyridins in schwefelsaurer Lösung unter den von Tschitschibabin und W. Tiashelowa<sup>7)</sup> beschriebenen Bedingungen dargestellt. Wenn für das Bromieren ein kleiner Überschuß (etwa 5%) über die für die Bildung des Dibrom-amino-pyridins theoretisch notwendige Menge Brom angewandt wird, so kann man ungefähr 90% d. Th. an reinem Dibrom-amino-pyridin vom Schmp. 105° erhalten.

Einwirkung von Methyljodid: 25.2 g Dibrom-amino-pyridin und 25 ccm Methyljodid wurden in einem zugeschmolzenen Rohr 1 Stde. auf einem siedenden Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt, eine braune, krystallinische Masse, wog nach dem Verdampfen des Methyljodids 38 g. Die gepulverten Krystalle wurden  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 50 ccm Alkohol gekocht. Nach dem Erkalten wurde die dunkelrote Lösung abgesogen und die Krystallmasse mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet. So wurden 35 g (89% d. Th.) des rohen  $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-imid-Jodhydrats als hellgrünes Pulver erhalten.

Die alkoholische Lösung wurde bis zur Trockne verdampft und mit verdünnter warmer Sodalösung unter Zusatz einiger Tropfen Bisulfit behandelt. Das ausgeschiedene, dunkle Öl wurde mit Äther extrahiert; der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 10-proz. Essigsäure erwärmt. Das Dibrom-methyl-pyridon-imid löst sich dabei; das als Nebenprodukt entstandene  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -methylamino-pyridin (III) wurde durch 3-maliges Ausschütteln mit Petroläther extrahiert; unaufgelöst blieb nur ein wenig Harz. Nach dem Entfärben der petrolätherischen Lösung mit Kohle, Eindampfen und Krystallisieren des Rückstandes aus verd. Alkohol (2 + 1 Tl.) wurden 0.4 g derbe, durchsichtige Tafeln des Dibrom-methylamino-pyridins vom Schmp. 56.5–57° erhalten.

Das  $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-imid-Jodhydrat kann in reinem Zustande durch Krystallisieren des rohen Salzes aus heißem Wasser erhalten werden; hierbei scheidet es sich in grünlichen Nadelchen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser ab.

1.0489 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 100° 0.0287 g. — 14.43 mg trockne Sbst.: 0.910 ccm N (16°, 754 mm). — 0.7680 g trockne Sbst.: 0.4449 g AgJ.

$C_6H_7N_2Br_2J + \frac{1}{2} H_2O$ . Ber.  $H_2O$  2.24. Gef.  $H_2O$  2.74.

$C_6H_7N_2Br_2J$ . Ber. N 7.11, J 31.52. Gef. N 7.39, J 31.29.

<sup>7)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 50, 495 [1920].

Das Salz ist schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol und Wasser löslich, unlöslich in Äther und Benzol. Beim Erwärmen in einer Capillare verliert es das Wasser; bei 200° fängt es an, dunkel zu werden und schmilzt bei 218—219° (unkorr.) unt. Zers.

Die Base wird aus dem Salz nicht nur durch Ätzalkalien, sondern auch durch Alkalicarbonate und Ammoniak ausgeschieden. Ihren essigsäuren Lösungen wird sie durch Äther nicht entzogen.

Für die Darstellung der Base ist es am bequemsten, das Salz mit Ammoniak zu zerlegen und die Base durch vielfaches Ausschütteln mit Benzol zu extrahieren. Beim Abdestillieren des Benzols bleibt ein gelbes Öl übrig, welches bald erstarrt. Durch Umlösen aus siedendem Petroläther wird das reine  $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-imid (II) in hellgelben Nadeln vom Schmp. 99—100° erhalten.

13.95 mg Sbst.: 1.300 ccm N (23°, 757 mm) —  $C_6H_6N_2Br_2$ . Ber. N 10.54. Gef. N 10.70.

Das Dibrom-methyl-pyridon-imid ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, noch leichter in heißem; unter heißem Wasser schmilzt es. Es löst sich leicht in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Äther. Die beim Krystallisieren aus Wasser abgeschiedenen glänzenden Blättchen werden an der Luft bald matt und dann infolge von Oxydation allmählich dunkel. Die aus Petroläther erhaltenen Krystalle sind an der Luft merklich beständiger. Die Base löst sich leicht in verdünnten Säuren. Sie ist sehr empfindlich gegen die Peroxydverbindungen, die sich bei längerem Aufbewahren des Äthers bilden. Verdampft man 1—2 ccm peroxyd-haltigen Äther mit 0.1 g der fast ungefärbten Base, so wird letztere in ein rotbraunes Harz verwandelt; mit reinem absol. Äther tritt dagegen kein Nachdunkeln ein.

Methylierendes Natriumderivats vom Dibrom-amino-pyridin: 11.2 g Dibrom-amino-pyridin (I) wurden in 200 ccm absol. Äther aufgelöst; die Lösung wurde mit 1.7 g (theoret. Menge) fein gepulverten Natriumamids versetzt, die sich beim Kochen am Rückflußkühler völlig lösten. Dann wurde dem Gemisch eine Lösung von 2.2 g Dimethylsulfat zugesetzt, worauf sofort ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach 1-stdg. Kochen wurde das Gemisch mit ein wenig 10-proz. Pottasche-Lösung vermischt. Die ätherische Lösung der Basen wurde abgetrennt, verdampft und der Rückstand 2-mal mit 50 ccm siedender 10-proz. Essigsäure behandelt, in der sich die Pyridonimid-Derivate lösen. Nach dem Erkalten wurde die Lösung von dem krystallinischen Niederschlag abfiltriert. Die Krystalle wurden in 50 ccm siedenden Petroläthers aufgelöst. Beim Erkalten schied sich das nicht in Reaktion getretene Dibrom-amino-pyridin (3.4 g) aus, während in der Lösung Dibrom-methylamino-pyridin und Dibrom-dimethylamino-pyridin verblieben.

Die petrolätherische Lösung wurde verdampft und der Rückstand 1 Tag an einem kalten Ort stehen gelassen. Dabei verwandelte er sich in eine krystallinische, mit Flüssigkeit durchtränkte Masse. Nach dem Absaugen auf einer porösen Platte wurden 2.3 g eines Krystall-Pulvers erhalten, welches das noch etwas unreine Dibrom-monomethylamino-pyridin darstellte. Beim Umlösen aus einem Gemisch von 1.5 ccm Alkohol und 7 ccm Wasser schieden sich durchsichtige, ungefärbte Blättchen (1 g) vom Schmp. 56.5° bis 57° aus, und beim Einengen der Mutterlauge konnten wir noch 1 g von denselben Krystallen erhalten.

13.29 mg Sbst.: 1.223 ccm N (19°, 756 mm). —  $C_6H_6N_2Br_2$ . Ber. N 10.53. Gef. N 10.70.

Das  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -methylamino-pyridin (III) ist in kaltem Wasser schwer, in heißem etwas leichter löslich. Es besitzt einen eigenartigen, angenehmen Geruch, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und siedet unter 8 mm Druck bei  $137-138^\circ$  ohne Zersetzung.

#### Bromieren des $\alpha$ -Methylamino-pyridins.

I. 2.6 g Methylamino-pyridin wurden in 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure gelöst und zur Lösung allmählich 5.35 ccm Brom in starker Kaliumbromid-Lösung (10 ccm Brom in 50 ccm KBr-Lösung) zugegossen. Das Brom entfärbte sich rasch. Zum Schluß wurde etwas erwärmt. Die ungefärbte Lösung wurde mit Pottasche zerlegt, das ausgefällte Öl mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in 8 ccm heißen Petroläthers aufgelöst. Beim Erkalten fielen dann langsam schöne, ungefärbte, durchsichtige Prismen (1 g) vom Schmp.  $70-71^\circ$  aus.

8.67 mg Sbst.: 1.257 ccm N ( $23^\circ$ , 762 mm). —  $C_6H_7N_2Br$ . Ber. N 16.77. Gef. N 16.77.

Das  $\beta'$ -Brom- $\alpha$ -methylamino-pyridin (IV) ist in den üblichen organischen Solvenzien leicht, in Wasser schwer löslich. Es löst sich in verd. Mineralsäuren.

II. Die Substanz-Mengen waren dieselben wie beim Versuch I, nur wurden 10.7 ccm Bromlösung verwendet. Schon nach dem Zusatz von 6 ccm fingen Krystalle an auszufallen; dann wurde die Lösung auf  $60^\circ$  erwärmt. Nach dem Zufügen des gesamten Broms wurde bis zum Sieden erwärmt und mit einigen Tropfen Bisulfit-Lösung versetzt. Nach dem Erkalten krystallisierten Salze des Dibrom-methylamino-pyridins in Nadeln aus. Nach dem Zusatz von Pottasche schied sich ein Öl ab, welches mit Äther extrahiert wurde. Der nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand krystallisierte beim Erkalten. Nach dem Abpressen auf einer porösen Platte wurden 3.5 g fast reinen  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -methylamino-pyridins (III) erhalten. Beim Umlösen aus verd. Alkohol (25 ccm Alkohol und 16.5 ccm Wasser) schieden sich langsam ungefärbte, durchsichtige Blättchen vom Schmp.  $56.5-57^\circ$  aus. Die mit Präparaten, die nach zwei anderen Methoden dargestellt waren, gemischten Proben hatten denselben Schmelzpunkt.

Nitrosoverbindung des  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -methylamino-pyridins (V): 1.33 g Dibrom-methylamino-pyridin wurden in 25 ccm 4-proz. Schwefelsäure gelöst und zu der bis auf  $0^\circ$  abgekühlten Flüssigkeit langsam 0.30 g Natriumnitrit, gelöst in 5 ccm Wasser, hinzugegeben. Das ausfallende Öl krystallisierte bald. Die abgesogenen weißen Krystalle (1.4 g) wurden aus 16 ccm Alkohol + 8 ccm Wasser umgelöst. Hierbei schieden sich schöne, ungefärbte Nadeln (1 g) vom Schmp.  $56-57^\circ$  ab, welche schwach nach Nitrosaminen rochen und in Wasser schwer löslich waren. Sie lösten sich weder in Alkalien, noch in verd. Säuren. In Alkohol, Äther und Petroläther sind sie gut löslich. Die Nitrosoverbindung kann auch aus starken, heißen, benzolischen Lösungen umkrystallisiert werden.

7.97 mg Sbst.: 0.985 ccm N ( $19^\circ$ , 755 mm). —  $C_6H_5ONBr_2$ . Ber. N 14.23. Gef. N 14.35.

$\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -[methyl-nitramino]-pyridin (IX): 1 g Dibrom-methylamino-pyridin wurde in 2 ccm Schwefelsäure bei  $-10^\circ$  gelöst; dazu wurden allmählich 0.29 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 zugesetzt, so daß die Temperatur nicht über  $+5^\circ$  stieg. Nach 1 Stde. wurde das Gemisch auf

Eis ausgegossen. Hierbei fiel ein Öl aus, welches bald zu einer weißen, krystallinischen Masse (1 g) erstarrte. Beim Umlösen aus 10 ccm siedenden Petroläthers fielen langsam glänzende, durchsichtige, Blättchen (0.6 g) vom Schmp. 100—101° aus, die in Wasser schwer, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, worin in der Kälte ihre Löslichkeit nicht sehr groß ist. Die Methylnitraminverbindung löst sich nicht in Alkalien und in verd. Säuren, besitzt einen schwachen Geruch (besonders beim Erwärmen), der dem Geruch des Dibrommethylamino-pyridins etwas ähnelt; es destilliert mit Wasserdämpfen nur langsam über.

9.92 mg Sbst.: 1.150 ccm N (17°, 750 mm). —  $C_6H_6O_2N_3Br_2$ . Ber. N 13.51. Gef. N 13.56.

#### Nitrierung des $\beta,\beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -amino-pyridins.

12.6 g Dibrom-amino-pyridin wurden in 37.8 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 aufgelöst; die etwas warme Lösung wurde bis auf  $-5^\circ$  abgekühlt und dann so allmählich mit 2.3 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 versetzt, daß die Temperatur nicht über  $0^\circ$  stieg. Nach 1-stdg. Stehen in Eiswasser wurde die Lösung in dünnem Strahl unter kräftigem Umschütteln in 300 ccm Eiswasser eingegossen. Dabei ist ein starker Bromgeruch bemerkbar und fällt ein mikro-krystallinischer, gelber Niederschlag aus; dieser wurde nach 1 Stde. abgesogen, mit kaltem Wasser gewaschen und dann getrocknet (12.7 g oder 85.5% an rohem Dibrom-nitramino-pyridin). Beim Umkrystallisieren aus 800 ccm siedenden Wassers wurden 7.7 g gelbe Nadeln erhalten, die sich bei 121° dunkel färbten und bei 123° unt. Zers. schmolzen. Das  $\beta,\beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -nitramino-pyridin (VII) löst sich leicht in Ätzalkalien und Ammoniak, sowie unter Kohlensäure-Entwicklung in Alkalicarbonaten. In kaltem Wasser und in Äther ist es schwer, in Alkohol leicht löslich. Sein Kaliumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

0.1509 g Sbst.: 18.2 ccm N (10°, 756 mm). — 11.23 mg Sbst.: 1.379 ccm N (19°, 757 mm).

$C_6H_4O_2N_3Br_2$ . Ber. N 14.15. Gef. N 14.30, 14.30.

Zum Filtrat vom rohen Nitramin wurde Ammoniak bis zum bleibenden Geruch zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde dunkel, und schon aus der noch schwach sauren Lösung begann die Ausscheidung eines dunklen, krystallinischen Pulvers. Nach dem Erkalten und Stehen wurde das Pulver abgesogen (1.3 g oder 9.9% d. Th.). Beim Umlösen aus siedendem Alkohol wurden 0.65 g hellgelbe Nadeln vom Schmp. 216—217° erhalten. Eine Mischprobe mit  $\beta'$ -Nitro- $\beta$ -brom- $\alpha$ -amino-pyridin<sup>8)</sup> (X) hatte denselben Schmelzpunkt.

Ungefähr die gleichen Ausbeuten an Nitro-brom-amino-pyridin wurden in zwei weiteren Versuchen erreicht. In einem dritten Versuch, bei welchem sich 92% reinen  $\beta,\beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -nitramino-pyridins ausgeschieden hatten, wurde es dagegen nicht erhalten.

#### Methylieren des $\beta,\beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -nitramino-pyridins.

14.85 g Nitramin wurden in einer Lösung von 5.8 g Soda in 75 ccm Wasser aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden im Laufe von  $\frac{1}{4}$  Stde. unter starkem Turbinieren 5 ccm Dimethylsulfat zugesetzt. Das Turbi-

<sup>8)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 50, 492 [1920].

nieren wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stde. fortgesetzt; dann wurden aufs neue eine Lösung von 5.8 g Soda in 12.5 ccm Wasser und 5 ccm Dimethylsulfat unter denselben Bedingungen wie früher zugesetzt und dieselbe Operation schließlich noch 2-mal wiederholt.

Der bei der Reaktion gebildete Niederschlag wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet (13.8 g). Die Trennung der Amino- von der Imino-Form wird am besten durch Kochen mit Petroläther erreicht, in welchem sich die Amino-Form leicht löst, während die Imino-Form darin praktisch unlöslich ist. Beim Erkalten der Petroläther-Lösung krystallisiert das  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -[methyl-nitramino]-pyridin (IX) in ganz reinem Zustande aus. Bei langsamer Krystallisation werden große, ungefärbte Tafeln (3.4 g) vom Schmp.  $100-101^{\circ}$  (Mischprobe) erhalten.

Die im Petroläther nicht aufgelöste Substanz wurde aus heißem Wasser unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert. Wegen ihrer Unbeständigkeit gegen Alkalien ist es vorteilhaft, einige Tropfen verd. Säure zuzusetzen. So wurden 7.3 g reines  $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimid (VIII) vom Schmp.  $186-187^{\circ}$  erhalten.

In der Mutterlauge bleibt ein Gemisch desselben Nitrimids mit  $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon (VI). Durch Erwärmen mit Alkalilösung wurde das gesamte Nitrimid in letztere Verbindung verwandelt (s. unten), von welcher sich 1 g in reinem Zustande erhalten ließ.

#### Nitrieren des $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-imids.

4.7 g der Base vom Schmp.  $56.5-57^{\circ}$  wurden bei  $-10^{\circ}$  in 9 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 gelöst und dann 1.36 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 so vorsichtig zugesetzt, daß die Temperatur nicht über  $+5^{\circ}$  stieg. Nach 1 Stde. wurde das Gemisch auf 65 g zerstoßenen Eises ausgegossen, wobei ein fast weißer, krystallinischer Niederschlag ausfiel. Nach dem Schmelzen des Eises wurden die Krystalle abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet (4.7 g). Die Mutterlauge schied nach dem Alkalisieren mit Ammoniak nichts ab. Von den Krystallen löst siedender Petroläther nichts auf. Beim Umlösen aus 125 ccm siedenden Wassers schieden sich nach dem Erkalten lange, fast ungefärbte Nadeln mit stumpfen Enden aus. Beim Erwärmen in einer Capillare werden sie um  $180^{\circ}$  dunkel und schmelzen bei  $186-187^{\circ}$  unt. Zers.

14.22 mg Sbst.: 1.624 ccm N ( $18^{\circ}$ , 771 mm). —  $C_6H_6O_2N_3Br_2$ . Ber. N 13.50. Gef. N 13.59.

Das  $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimid (VIII) ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heißem leichter löslich, in Petroläther unlöslich, in Äther, Kohlenstofftetrachlorid und Benzol sehr schwer löslich. In verd. Mineralsäuren und in Alkalien löst es sich nicht. Gegen warme Alkalilösungen ist es sehr unbeständig (vergl. unten). Dieselben Eigenschaften besitzt auch das durch Methylieren vom Dibrom-nitramino-pyridin dargestellte Nitrimid (Schmelz-Mischprobe).

1.5 g Nitrimid wurden in 60 ccm siedenden Wassers gelöst und zu dieser Lösung einige Tropfen 5-proz. Natronlauge zugesetzt. Sofort tritt starke Gas-Entwicklung (Stickstoffoxydul) und Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlags ein. Nach 5 Min. langem Kochen wurde das Gemisch abkühlen gelassen und der Niederschlag nach  $\frac{1}{2}$  Stde. abfiltriert. Beim Umlösen aus 175 ccm siedenden Wassers ergaben sich schöne, seideglänzende Nadeln (1.15 g)

von  $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon (VI) vom Schmp. 182°. Letzteres ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich; es löst sich weder in Alkalien, noch in verd. Mineralsäuren.

22.72 mg Subst.: 0.988 ccm N (17°, 758 mm). —  $C_6H_8ONBr_2$ . Ber. N 5.25. Gef. N 5.11.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dibrom-methylpyridon-imid: 1.08 g Imid wurden in 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung bis auf 0° abgekühlt und dann in kleinen Portionen eine Lösung von 0.62 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser zugesetzt. Schon die ersten Nitrit-Tropfen rufen das Ausfallen eines krystallinischen Niederschlags hervor. Nach 12 Stdn. wurde dieser abgesogen und aus Wasser umkrystallisiert. So wurden 0.15 g Krystalle vom Schmp. 182° erhalten, welche mit dem oben beschriebenen Dibrom-methylpyridon identisch sind (Schmelzmischprobe). Das Filtrat enthielt noch viel unverändertes Dibrom-methylpyridon-imid.

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Dibrom-nitramino-pyridin, das Dibrom-[methyl-nitramino]-pyridin und das Dibrom-methylpyridon-imid.

Die Einwirkung der Säure auf die beiden ersteren Verbindungen wurde untersucht, um die Möglichkeit eines Ersatzes des im Kern befindlichen Broms durch die Nitrogruppe und namentlich deren Wanderung vom Amino-Stickstoffatom in den Pyridinkern unter Verdrängung des Broms zu erforschen.

Bei diesen Versuchen wurden die Nitramine in der 7-fachen Gewichtsmenge Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 gelöst und dann 3 Stdn. auf einem siedenden Wasserbade erwärmt oder lange Zeit (2—3 Tage) bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. In beiden Fällen röteten sich die Lösungen rasch oder langsam und bildeten sich braungelbe Dämpfe. Beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Eiswasser fiel ein Niederschlag aus, der abfiltriert, unter Erwärmen in Soda aufgelöst und nach dem Entfärben mit Kohle und Filtrieren mit Salzsäure wieder gefällt wurde. Der aus heißem Wasser umkrystallisierte Niederschlag schied sich in Nadeln vom Schmp. 208° aus und hatte auch alle anderen Eigenschaften des  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -oxy-pyridins (XI).

Die Mutterlaugen vom rohen Dibrom-oxy-pyridin schieden bei den unter Erwärmen ausgeführten Versuchen beim Neutralisieren mit Ammoniak zuerst ein Harz und bei weiterem Neutralisieren dann ein erstarrendes Öl ab, aus welchem warmer Petroläther Dibrom-amino-pyridin bzw. Dibrom-methylamino-pyridin extrahierte. Bei den Versuchen mit dem Dibrom-[methyl-nitramino]-pyridin hinterließ die beim Verdünnen mit Wasser ausgefallene Substanz nach der Behandlung mit warmer Sodalösung einen Rückstand, welchem durch Krystallisieren aus warmem Petroläther eine gewisse (bei den Versuchen ohne Erwärmen ziemlich große) Menge Dibrom-[methyl-nitrosamino]-pyridin (V) vom Schmp. 56—57° entzogen werden konnte.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf das  $\beta, \beta'$ -Dibrom-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimid wurde zwecks Aufklärung der Möglichkeit einer Methyl-Wanderung vom Kern-Stickstoffatom zum Stickstoffatom der Aminogruppe vorgenommen.

Bei einem Versuch mit Erwärmen wurden aus 5 g Nitrimid 1.2 g Dibrom-oxy-pyridin und 0.75 g Dibrom-amino-pyridin erhalten; bei einem Versuch in der Kälte



wurden aus 5 g Nitrimid 4.7 g Dibrom-oxy-pyridin, aber kein Dibrom-amino-pyridin gewonnen.

Bei einem Versuch mit Erwärmen wurden aus 5 g Methyl-nitrimid 0.2 g Dibrom-oxy-pyridin, 0.5 g Nitrosoverbindung und 1.25 g Dibrom-methylamino-pyridin erhalten; bei einem Versuch ohne Erwärmen aus 3 g Methyl-nitrimid 0.2 g Dibrom-oxy-pyridin und 1.9 g Nitrosoverbindung; das Dibrom-methylamino-pyridin konnte hier nicht nachgewiesen werden.

5 g Base wurden in 20 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 gelöst und 3 Tage stehen gelassen. Schon nach 1 Stde. rötete sich die Flüssigkeit und erschienen braune Gase. Das Reaktionsgemisch wurde in 120 ccm Eiswasser eingegossen, wobei eine hellrote, durchsichtige Lösung erhalten wurde und sich braune, nach Stickstoffoxyden riechende Gase entwickelten. Beim Neutralisieren der Lösung mit Ammoniak schied sich ein bald krystallisierendes Öl aus. Die abgesogenen, gewaschenen und getrockneten Krystalle (1.7 g) wurden aus 30 ccm Petroläther unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert. So wurden 1.1 g hellgelbe Nadeln des reinen Dibrom-methyl-pyridon-imids vom Schmp. 98—99° (Mischprobe) erhalten.

Bei einem Versuch unter Erwärmen auf einem siedenden Wasserbade gelang es nicht, krystallinische Produkte auszuscheiden; beim Wiederholen des Versuchs im Luftstrom ließ sich dagegen eine kleine Menge des reinen Dibrom-methyl-pyridons isolieren.

3 g Dibrom-methyl-pyridon-nitrimid wurden in 15 ccm Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem siedenden Wasserbade unter beständigem Durchblasen von Luft erwärmt. Die Flüssigkeit rötet sich sofort, und es entwickeln sich braune Gase. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch auf 75 g Eis ausgegossen. Zu der durchsichtigen Lösung wurden 60 ccm Ammoniak hinzugefügt, wobei ein dunkler Niederschlag ausfiel (0.4 g). Der getrocknete Niederschlag wurde mit 100 ccm siedenden Petroläthers extrahiert. Beim Erkalten schieden sich 0.15 g feiner, weißer Nadeln vom Schmp. 182° aus, welche sich mit dem Dibrom-methyl-pyridon durch Schmelz-Mischprobe als identisch erwiesen.

Also konnte hier weder ein Verdrängen des Broms durch die Nitrogruppe, noch eine Methyl-Wanderung nachgewiesen werden.

### 188. Wilhelm Schneider, Rudolf Gille und Kurt Eisfeld: Über Schwefel-Zucker und ihre Abkömmlinge, XII.: Xanthogen- glucose und ihre Spaltung zur Glucothiose (1-Thio-glucose)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. April 1928.)

Bei Versuchen mit synthetischen und natürlichen schwefelhaltigen Glucosiden, die vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden waren, wurde die Beobachtung gemacht, daß ihre Spaltung unter gewissen Umständen unter Bildung der ihnen zugrunde liegenden, bis dahin noch unbekanntem 1-Thio-glucose verläuft. Insbesondere wurde dieser erste Schwefel-Zucker bei der Verseifung von synthetischen Thiourethan-

<sup>1)</sup> Es scheint mir angebracht, die 1-Thio-glucose als „Glucothiose“ zu bezeichnen, nachdem inzwischen K. Freudenberg und A. Wolf (B. 60, 232 [1927]) eine isomere 3-Thio-glucose beschrieben haben, deren Schwefelatom ganz andere Funktion besitzt als das in der 1-Thio-glucose. In analoger Weise wären dann andere Schwefel-Zucker mit beweglichem, „thio-carbonylischem“ Schwefel als eigentliche „Thiosen“ in der Nomenclatur (z. B. Galaktothiose, Cellobiothiose) zu unterscheiden von solchen „Thio-glykosen“, in denen ein alkoholischer Zucker-Hydroxyl durch eine Sulphydrylgruppe mit gewöhnlicher Mercaptan-Funktion ersetzt ist. Entsprechend wären die schwefelhaltigen