

der Farbe von rötlich-violett zu dunkelblau, da sonst die Einführung des Pyridinrestes an Stelle des Benzolrestes nur eine unmerkliche Änderung des Farbtones zur Folge hat.

Lwów (Lemberg), Laborat. für organ. Chemie d. Techn. Hochschule,
Mai 1928.

282. E. Płazek und E. Sucharda: Untersuchungen über 2-Acetylamino-pyridin.

(Eingegangen am 6. August 1928.)

Tschitschibabin und seine Mitarbeiter haben in mehreren Arbeiten¹⁾ die Nitrierung des 2-Amino-pyridins und seiner Homologen untersucht. Als Endprodukt erhielten sie dabei immer zwei isomere Nitroverbindungen, wobei das 2.5-Isomere gewöhnlich in bedeutend größerer Menge, als das 2.3-Isomere entstand.

Da wir für gewisse Arbeiten größere Mengen des 2-Amino-3-nitro-pyridins benötigten, sahen wir uns veranlaßt, nach einer anderen Methode zur Einführung der Nitrogruppe in das 2-Amino-pyridin zu suchen. Wir versuchten dabei die Nitrierung des 2-Acetylamino-pyridins in der Hoffnung, daß sich das acetylierte Amino-pyridin nicht grundsätzlich anders verhalten würde, als das acetylierte Anilin. Dabei griffen wir auf das Verfahren von Witt und Utermann²⁾: Nitrierung in eisessigsaurer Lösung mit Essigsäure-anhydrid als Wasser-Bindungsmittel zurück, das dann von Gabriel und Thieme³⁾ zur Nitrierung des *o*-Acetoluids und von dem einen von uns⁴⁾ zur Nitrierung des *m*-Acetoluids mit Erfolg zur Darstellung der *o*-Verbindungen angewandt worden ist.

Dabei zeigte sich aber, daß das acetylierte 2-Amino-pyridin als solches überhaupt nicht nitrierbar ist: Die Acetylierung der Amino-gruppe hebt deren Wirkung, den Eintritt der Nitrogruppe in den Pyridinkern zu erleichtern, auf.

Als das Endprodukt eines dem Witt-Utermannschen analogen Verfahrens entstand kein Nitroprodukt, sondern einfach das Nitrat des 2-Acetylamino-pyridins. Dieses Nitrat erwies sich dann allen weiteren Nitrierungsversuchen gegenüber äußerst widerstandsfähig. Mit rauchender Salpetersäure gekocht, veränderte es sich nicht; desgleichen beim Kochen mit einem Gemisch von Salpetersäure und Essigsäure-anhydrid. Wird es dagegen mit konz. Schwefelsäure behandelt, so tritt Selbsterwärmung ein, und es bilden sich in einer heftigen Reaktion 3-Nitro-2-amino-pyridin und 5-Nitro-2-amino-pyridin. Es zeigte sich dann aber, daß hier die Nitrierung erst nach vorhergehender Abspaltung der Acetylgruppe stattfindet. Um nämlich zu untersuchen, durch welche Übergangsstadien die Reaktion hindurch geht, versuchten wir, sie durch Kühlung

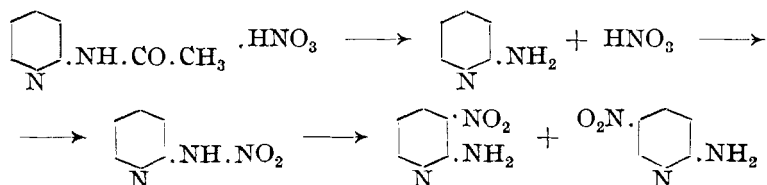
¹⁾ C. **1915**, I 1060, **1916**, II 15, III 1022, **1923**, III 1020; B. **57**, 791, 1802 [1924].

²⁾ B. **39**, 3901 [1906].

³⁾ B. **52**, 1080 [1921].

⁴⁾ E. Płazek: *Badania nad tautomerją benzimidazoli*, Doktor-Dissertation, Techn. Hochschule Lwow (Lemberg), 1926.

zu verlangsamen. Und wirklich gelang es uns als Übergangsprodukt das von Tschitschibabin entdeckte 2-Nitramino-pyridin⁵⁾ zu isolieren. Hierdurch ist aber erwiesen, daß zunächst die Schwefelsäure eine verseifende Wirkung auf die Acetylgruppe ausübt und die gebundene Salpetersäure freimacht, und daß erst dann das bereits freie 2-Amino-pyridin in der üblichen, von Tschitschibabin untersuchten Weise durch die freigemachte Salpetersäure des Nitrats nitriert wird. Da bei dem Reaktionsverlauf kein Wasser vorhanden ist, muß notwendig die Existenz eines unstabilen Additionsproduktes der Schwefelsäure angenommen werden:



Dieses Verhalten des acetylierten 2-Amino-pyridins ist umso merkwürdiger, als nach den jüngst veröffentlichten Untersuchungen von Tschitschibabin und Knunianz⁶⁾ die Methylierung des 2-Amino-pyridins durchaus nicht den Verlust der Fähigkeit, sich nitrieren zu lassen, zur Folge hat: [Dimethyl-2-amino]-pyridin ist nach den Angaben der genannten Forscher glatt nitrierbar.

Um einen anderen Anhaltspunkt zum Vergleich des Verhaltens des 2-Acetylamino-pyridins mit dem analogen aromatischen Acetanilid zu gewinnen, untersuchten wir die Einwirkung von Brom auf das 2-Acetylamino-pyridin. Dabei zeigte sich, daß sein Verhalten vollkommen analog dem des Acetanilids ist. Die Bromierung verläuft nämlich in wäßriger Lösung sehr glatt, und es bildet sich ausschließlich 5-Brom-2-acetylamino-pyridin, also das dem *p*-Brom-acetanilid analoge Produkt.

Beschreibung der Versuche.

Versuch zur Nitrierung des 2-Acetylamino-pyridins nach Witt und Utermann.

In einem Becherglas wurden 5 g 2-Acetylamino-pyridin in einer Mischung von 5 g Essigsäure-anhydrid und 2 g Eisessig gelöst und unter Rühren 2,5 g konz. Salpetersäure ($d = 1.5$) eingetropfelt. Die Temperatur-Steigerung ist dabei recht unbedeutend, so daß Wasser-Kühlung genügt. Jeder einfallende Tropfen ruft eine krystallinische, weiße Fällung hervor, so daß nach Zugabe der ganzen Menge der Salpetersäure der Inhalt des Becherglases einen dicken, weißen Brei darstellt.

Die Substanz wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie stellt dann kleine, matte Nadeln vor, die in Alkohol schwer, in Wasser aber leicht löslich sind; Schmp. 190°.

Die wäßrige Lösung gibt mit Nitron-Acetat (nach Busch) eine weiße Fällung von Nitron-Nitrat. Wird die Substanz mit konz. wäßrigem Ammoniak behandelt und dann mit Äther ausgeschüttelt, so bleibt beim Verdampfen des Äthers reines 2-Acetylamino-pyridin zurück; in der wäßrigen

⁵⁾ C. 1916, II 15.

⁶⁾ B. 61, 742 [1928].

Lösung befinden sich nur Ammoniumnitrat und überschüssiges Ammoniak. Die Bestimmung der Salpetersäure nach Busch ergab:

0.2330 g Sbst.: 0.4330 g Nitron-Nitrat. — $C_7H_8ON_2$. Ber. HNO_3 31.65. Gef. HNO_3 31.21.

Es liegt also das Nitrat des 2-Acetylamino-pyridins vor.

Versuche zur Nitrierung des 2-Acetylamino-pyridin-Nitrates.

1 g Nitrat wurde 10 Min. mit 5 ccm konz. Salpetersäure ($d = 1.5$) gekocht; nach dem Erkalten wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt, ammoniakalisch gemacht und 2-mal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 0.65 g reines 2-Acetylamino-pyridin zurück (d. i. 90% d. Th.). Die kochende Salpetersäure wirkt also praktisch überhaupt nicht ein. Darauf wurde der Versuch mit der Abänderung wiederholt, daß noch 2 ccm Essigsäure-anhydrid zugesetzt wurden. Das Resultat blieb praktisch gleich; es wurden 0.59 g freies 2-Acetylamino-pyridin isoliert.

1 Gew.-Teil 2-Acetylamino-pyridin-Nitrat wurde mit 3 Gew.-Teilen konz. Schwefelsäure ($d = 1.84$) übergossen. Die Substanz ging unter bedeutender Erwärmung in Lösung. Wenn größere Mengen Nitrat verarbeitet wurden, stieg die Temperatur manchmal so stark, daß es zu einem stürmischen Reaktionsverlauf unter Aufsieden der Flüssigkeit kam. Es bildete sich zuletzt eine rötlich-braune Flüssigkeit. Darauf wurde mit dem 3-fachen Vol. Wasser verdünnt und alkalisch gemacht. Es schied sich dabei ein Gemisch von 3-Nitro-2-amino-pyridin und 5-Nitro-2-amino-pyridin ab. Die beiden Verbindungen wurden durch Wasserdampf-Destillation voneinander getrennt und durch die Bestimmung der Schmp. charakterisiert. Es war bedeutend mehr der 2.5-Verbindung als der 2.3-Verbindung entstanden.

Um den Reaktionsverlauf bei Mitwirkung der Schwefelsäure näher kennen zu lernen, wiederholten wir den Versuch bei niedriger Temperatur; in die auf -5° abgekühlte Schwefelsäure tragen wir das Nitrat portionsweise mit der Vorsicht ein, daß die Temperatur niemals $+5^{\circ}$ überstieg. Dann wurde die Temperatur noch 2 Stdn. zwischen 0° und $+5^{\circ}$ erhalten und darauf über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Hierauf wurde das 3-fache Vol. Wasser zugefügt; nach dem Erkalten schieden sich farblose Krystalle vom Schmp. 185° ab. Eine Mischprobe mit 2-Nitramino-pyridin ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

Um vollkommen sicher zu sein, wurde noch die Stickstoff-Bestimmung ausgeführt, die ebenfalls ein auf 2-Nitramino-pyridin stimmendes Resultat ergab.

0.0198 g Sbst.: 5.5 ccm N (19° , 722.7 mm). — $C_5H_8O_2N_3$. Ber. N 30.22. Gef. N 30.36.

Bromierung des 2-Acetylamino-pyridins.

3 g 2-Acetylamino-pyridin wurden in 10 ccm Wasser gelöst und unter Umrühren 120 ccm gesättigtes Bromwasser (4 g Brom enthaltend) zugefügt; hierbei schied sich ein voluminöser Niederschlag von gelblicher Farbe ab. Das Gemisch wurde noch 1 Stde. stehen gelassen, dann abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, bildete die Substanz weiße Nadeln vom Schmp. 175° . Die Analysen-Zahlen stimmen auf ein Monobrom-acetylamino-pyridin:

0.0332 g Sbst.: 0.0471 g CO_2 , 0.0088 g H_2O . — 0.1610 g Sbst.: 0.1390 g AgBr (Carius).

$C_7H_7ON_2Br$. Ber. C 39.07, H 3.23, N 13.02, Br 37.18.

Gef. „ 38.71, „ 2.96, „ 13.33, „ 36.74.

Um die Stellung des Bromatoms im Pyridinring zu ermitteln, wurde die Acetaminogruppe verseift: 2 g Substanz wurden mit 6 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde alkalisch gemacht; hierbei schied sich in kleinen, glänzenden Blättchen eine Substanz ab, die, abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bei 137° schmolz. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem des von Tschitschibabin⁷⁾ dargestellten 5-Brom-2-amino-pyridins überein. Daraus folgt, daß die Acetylverbindung ein 5-Brom-2-acetylamino-pyridin ist. Das Brom ist also analog wie im Acetanilid in die 5-(*para*-)Stellung getreten. Das Entstehen einer anderen Verbindung wurde nicht beobachtet.

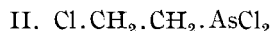
Lwów (Lemberg), Laborat. für organ. Chemie d. Techn. Hochschule, Juni 1928.

283. Wssewolod W. Nekrassow und Alexander S. Nekrassow: Über β -chlor-substituierte Arsenverbindungen.

(Eingegangen am 14. Juni 1928.)

Die Einwirkung von Acetylen auf Arsentrichlorid bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid, die bereits von mehreren Forschern¹⁾ studiert wurde, führt zur Bildung eines Gemisches von β -Chlorvinyl-arsinen. Von Interesse ist, daß diese Verbindungen unter dem Einfluß von Alkalien das Acetylen wieder abspalten; handelt es sich um ein primäres Arsin (I), so geht diese Reaktion, selbst in der Kälte, rasch und quantitativ vor sich. Es galt nun festzustellen, ob eine ähnliche Reaktion auch bei den β -Chloräthyl-arsinen möglich ist.

Wieland²⁾ hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Äthylen auf Arsentrichlorid (in Anwesenheit von $AlCl_3$) sich eine violette Flüssigkeit bildet. Im Jahre 1925 haben dann Renshaw und Ware³⁾ auf die gleiche Weise das β -Chloräthyl-dichlor-arsin dargestellt, die Substanz aber



nur sehr wenig untersucht. Da man bei der Einwirkung von Äthylen auf $AsCl_3$ das β -Chloräthyl-dichlor-arsin (II) nur mit ziemlich unbefriedigender Ausbeute erhält, haben wir diese Verbindung auch nach einer anderen Methode synthetisiert. Nach Quick und Adams⁴⁾ reagiert Äthylen-chlorhydrin, ähnlich wie die anderen Halogenide der Fettreihe, mit Natriumarsenit unter Bildung der β -Oxyäthyl-arsinsäure (III); da eine Isolierung dieser Säure jedoch ziemlich schwer ist, haben wir sie ohne weiteres mittels Schwefeldioxyds zum entsprechenden Oxyd (IV) reduziert. Das β -Oxyäthyl-arsenoxyd spaltet mit Alkalien in der Kälte kein Äthylen

⁷⁾ C. 1916, III 1021.

¹⁾ Dafert, Monatsh. Chem. **40**, 313 [1919]; Green, Price, Journ. chem. Soc. London **119**, 448 [1921]; Mann, Pope, Journ. chem. Soc. London **121**, 1754 [1922]; Lewis, Perkins, Journ. ind. engin. Chem. **15**, 290 [1923]; Wieland, Bloemer, A. **431**, 34 [1923].

²⁾ Wieland, Bloemer, l. c.

³⁾ Renshaw, Ware, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2989 [1925].

⁴⁾ Quick, Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 805 [1922]; siehe auch französ. Pat. 569 541; engl. Pat. 206 143; schweiz. Pat. 106 897; französ. Pat. 585 970.