

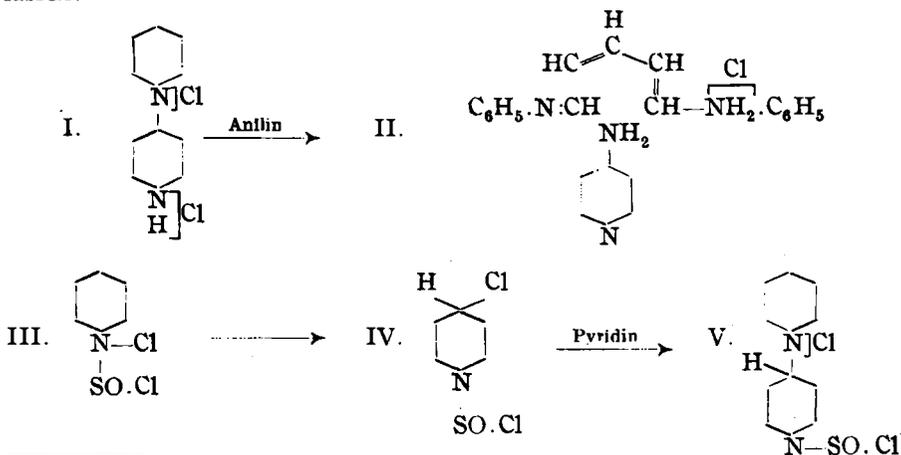
158. Ernst Koenigs und Heinz Greiner: Über 4-Pyridyl-pyridinium-dichlorid und die Synthese von γ -Derivaten des Pyridins.

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

(Eingegangen am 17. Februar 1931.)

Der Verlauf der in der voranstehenden Veröffentlichung erwähnten Reaktion zwischen Thionylchlorid und Hydrochinon-pyridinium-chlorid, die, wie später festgestellt, Chloranil ergibt, war uns zunächst unklar. Um zur Beantwortung der Frage beizutragen, ob der Pyridin-Rest bei dieser energischen Behandlung mit Thionylchlorid eine Veränderung erleiden könne, kochten wir Pyridin mit der 3-fachen Menge Thionylchlorid längere Zeit. Nach dem Verdampfen des Thionylchlorids im Vakuum hinterblieb ein fester Kuchen, aus dem sich durch Umkrystallisieren aus Wasser ein farbloser, krystallinischer Körper gewinnen ließ, dessen Analyse annähernd auf ein salzsaures Pyridin + $\frac{1}{2}$ H₂O stimmte. Bei einer Wiederholung des Versuches reinigten wir das Rohprodukt durch Umkrystallisieren aus Alkohol und erhielten nun einen Stoff von der Formel eines Dipyridyl-dichlorids. Mit einem der bereits bekannten Dipyridyl-chloride war er nicht identisch. Es gelang uns auch nicht, die freie Base aus dem Salze zu gewinnen; auf Zusatz von Alkali färbte sich die wäßrige Lösung des Salzes intensiv gelbrot und schied nach einiger Zeit, schneller beim Erhitzen, einen braunroten, amorphen Körper ab, aus dem das Chlorid durch Salzsäure nicht regeneriert werden konnte. Das Salz war auch nicht beständig gegen Wasser; dagegen konnte es aus heißer, verd. Salzsäure umkrystallisiert werden.

Dies alles wies auf eine empfindliche quaternäre Ammoniumbase hin, und es lag nahe, anzunehmen, daß sich ein Kohlenstoffatom des einen Pyridin-Moleküls mit dem Stickstoff eines zweiten verbunden habe. Der Körper wäre danach als ein Pyridyl-pyridinium-dichlorid aufzufassen, etwa vom Typus I. Wenn eine solche Formel richtig wäre, durfte man hoffen, bei dem neuen Stoff die bekannten Spaltungsreaktionen durchführen zu können, welche Zincke¹⁾ bei dem Dinitrophenyl-pyridinium-chlorid aufgefunden hat; d. h. vor allem müßte sich die neue Pyridiniumverbindung durch Anilin zu Glutacon-dianil und einem Amino-pyridin aufspalten lassen:



¹⁾ Th. Zincke, A. 333, 315 [1904].

Dies ließ sich verwirklichen; wir konnten bei der Spaltung mit Anilin salzsaures Glutacon-dianil und γ -Amino-pyridin (II), letzteres besser durch Einwirken von starkem Alkali, isolieren. Die Konstitution des neuen Stoffes war hiermit als 4-Pyridyl-pyridinium-dichlorid (I) erwiesen. Dieses neue Salz konnten wir in 2 Modifikationen isolieren, einer instabilen vom Schmp. 151–152^o und einer stabilen vom Schmp. 172–174^o.

Über den Mechanismus der Reaktion, die zu der Bildung des Pyridyl-pyridinium-dichlorids führt, können wir nur Vermutungen äußern. Wahrscheinlich wird das zunächst entstehende Anlagerungsprodukt von Thionylchlorid an Pyridin (III) sich partiell so umlagern, daß ein Chloratom in die γ -Stellung wandert (IV), analog der Umlagerung des Chinolin-cyan-methylats in das *N*-Methyl- γ -cyan-chinolon, die Kaufmann und Albertini²⁾ beobachtet haben. Bis hierher verläuft die Reaktion wohl ähnlich, wie die Einwirkung des Thionylchlorids auf Picolinsäure-chlorid, die nach den interessanten Versuchen von Meyer und Graf³⁾ zu dem γ -Chlor-picolinsäure-chlorid führt.

In unserm Fall reagiert das γ -ständige Chloratom dann mit einem weiteren Molekül Pyridin, das wohl nicht vollständig in das Anlagerungsprodukt mit Thionylchlorid übergeht, vielleicht aber auch mit dem Anlagerungsprodukt III unter Abspaltung von Thionylchlorid, und es entsteht Produkt V.

Wie dies zu Pyridyl-pyridinium-dichlorid oxydiert wird, können wir nicht sagen, doch sind Oxydationswirkungen des Thionylchlorids auch sonst beobachtet worden.

Nachdem die Konstitution des Pyridyl-pyridinium-dichlorids aufgeklärt war, lag uns daran, den neu aufgefundenen Weg zu einer brauchbaren synthetischen Methode für die Darstellung des γ -Amino-pyridins auszubauen⁶⁾. Die Ausbeuten waren zunächst sehr schlecht und betrogen nur wenige Prozent. Die Spaltungen der neuen Verbindungen verlaufen bedeutend weniger glatt, als die des Zinckeschen Dinitrophenyl-pyridinium-chlorids; die Umsetzung nach Zincke⁴⁾, die mit Natriumacetat oder Natriumnitrit Pyridin und Dinitro-phenol ergibt und uns zu dem γ -Oxy-pyridin geführt hätte, konnten wir nicht bewerkstelligen. Die Spaltung mit Anilin verlief nicht einheitlich und nicht gleichmäßig. An salzsaurem Glutacon-dianil bekamen wir im besten Fall 50% d. Th., meist weniger, und daneben wechselnde Mengen von 4-[Phenyl-amino]-pyridin. Das Anilin wirkt also nicht nur aufspaltend auf den Pyridinium-Ring, sondern teilweise auch so, daß es ihn vollkommen abspaltet und sich an seine Stelle setzt.

Die Spaltung des Pyridyl-pyridinium-dichlorids mit starkem Alkali verlief zwar eindeutiger — der Glutaconaldehyd verharzte hierbei größtenteils —, aber nun bot es Schwierigkeiten, das γ -Amino-pyridin aus dem Reaktionsgemisch herauszuholen. Zunächst hatten wir die eingengte alkalische Lösung mit Kaliumcarbonat übersättigt und dann erschöpfend ausgeäthert. Da das γ -Amino-pyridin in Wasser leicht, in Äther aber erheblich schwerer löslich ist, so war diese Methode weder quantitativ, noch bequem, geschweige denn billig. Auch die Anwendung anderer Extraktionsmittel führte nicht zum Ziel.

²⁾ A. Kaufmann u. A. Albertini, B. 42, 3776 [1909].

³⁾ H. Meyer u. R. Graf, B. 61, 2206 [1928].

⁴⁾ Th. Zincke, A. 333, 301 [1904].

⁵⁾ Zum Patent angemeldet am 22. Juli 1929.

Über die Flüchtigkeit des γ -Amino-pyridins mit Wasserdampf ist wenig bekannt; nach früheren Erfahrungen ist dieselbe unbedeutend. Wir haben festgestellt, daß das γ -Amino-pyridin mit überhitztem Wasserdampf hinreichend flüchtig ist. Wir haben deshalb das Pyridyl-pyridinium-dichlorid mit festem Kaliumhydroxyd und etwas gebranntem Kalk etwa $\frac{1}{4}$ Stde. auf 180° erhitzt und dann bei dieser Temperatur mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Durch Eindampfen des Destillates erhielten wir aus 30 g Pyridyl-pyridinium-dichlorid 4.5 g γ -Amino-pyridin. Wenn wir auch die Ausbeute an dem Chlorid auf 85 g, statt zunächst 70 g aus 100 g Pyridin steigern können, so betrug die Ausbeute an Amino-pyridin doch nur 12 g auf 100 g Pyridin.

Die Ausbeute an Pyridyl-pyridinium-dichlorid konnten wir verbessern, als wir beobachteten, daß das Thionylchlorid auch in der Kälte auf Pyridin einwirkt. Läßt man Pyridin mit der 3-fachen Menge Thionylchlorid 3 Tage stehen und verarbeitet das Reaktionsgemisch wie oben beschrieben, so erhält man ungefähr ebensoviel an Kondensationsprodukt, als man Pyridin angewandt hat. Die Spaltung desselben konnten wir dadurch wesentlich ertragreicher gestalten, daß wir an Stelle von Kalilauge konz. Ammoniak bei 150° anwandten.

Es gelang so, aus 100 g Pyridin 30 g rohes und 25 g reines γ -Amino-pyridin zu gewinnen. Damit ist das γ -Amino-pyridin zwar noch nicht so leicht zugänglich, wie das α -Derivat nach der Methode von Tschitschibabin, aber immerhin erheblich leichter als auf dem bisherigen Wege der Totalsynthese.

Endlich gelang uns auch die Synthese des γ -Oxy-pyridins. Wir hatten bemerkt, daß das Pyridyl-pyridinium-dichlorid bei 160 – 180° im Vakuum sich stürmisch zersetzt und die Spaltstücke überdestillieren, hatten aber nur salzsaures Pyridin und Spuren von Chlor-pyridin im Destillat feststellen können. Wir bliesen nun in geschmolzenes Pyridyl-pyridinium-dichlorid bei 180° überhitzten Wasserdampf; im Destillat konnten wir zwar auch nur Pyridin feststellen, im Kolben hinterblieb aber reichlich salzsaures Oxy-pyridin. Wir haben dann festgestellt, daß das Pyridyl-pyridinium-dichlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 150° im Autoklaven ziemlich glatt in Pyridin und γ -Oxy-pyridin zerfällt. Das Reaktionsgemisch haben wir mit Soda alkalisch gemacht und zur Trockne gedampft, wobei Ammoniak und Pyridin entweichen. Aus dem gut getrockneten Rückstand läßt sich das γ -Oxy-pyridin durch Alkohol oder Chloroform extrahieren. Die Ausbeute betrug 35 g auf 100 g angewandtes Pyridyl-pyridinium-dichlorid oder 84% d. Th. Das so gewonnene Oxy-pyridin enthält noch Spuren von Asche und schwefelhaltigen Produkten, die aus dem rohen Ausgangsmaterial stammen. Für die Darstellung von Chlor-pyridin ist es genügend rein; mit verd. Salpetersäure kann man aus dem Rohprodukt in annähernd theoretischer Ausbeute das schön krystallisierte γ -Oxy-pyridin-Nitrat erhalten.

γ -Oxy-pyridin und γ -Chlor-pyridin lassen sich auch aus dem γ -Amino-pyridin durch Diazotieren in schwefelsaurer resp. stark salzsaurer Lösung erhalten, doch ist der Weg der direkten Spaltung des Pyridyl-pyridinium-dichlorids bequemer und gibt bessere Ausbeuten. Durch die von uns aufgefundene Methode sind auch das γ -Oxy-pyridin und damit das γ -Chlor-pyridin zu leicht zugänglichen Substanzen geworden.

Wir haben endlich noch versucht, die Spaltung des Pyridyl-pyridinium-dichlorids mit anderen Mitteln zu erzielen, um so direkt zu den

verschiedenen γ -Derivaten des Pyridins zu gelangen. Bisher ist es uns nur gelungen, mittelst Phenol-natriums in Phenol-Lösung das γ -Phenoxy-pyridin zu erhalten, das früher aus γ -Chlor-pyridin und Natrium-phenolat gewonnen worden war⁶⁾. Die Kresol-Derivate lassen sich ebenso darstellen, während wir bei Verwendung aliphatischer Alkohole bisher keine befriedigenden Ausbeuten hatten. Die Versuche werden fortgesetzt.

Zum Schlusse möchten wir auch an dieser Stelle der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung unsern Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

4-Pyridyl-pyridinium-dichlorid.

Zur Verwendung kam käufliches Pyridin purum, das über Kaliumhydroxyd getrocknet war. Wurde ganz reines Pyridin benutzt, so ließ die Ausbeute zu wünschen übrig, während rohes Pyridin eine überaus heftige Reaktion und ein stark verunreinigtes Präparat ergab. Auf die Qualität des Thionylchlorids scheint es nicht anzukommen. Die Reaktion läßt sich sowohl durch 5-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, wie innerhalb 3 Tagen bei Zimmer-Temperatur durchführen. In letzterem Falle ist die Ausbeute etwas besser.

100 g Pyridin wurden allmählich unter Umschütteln mit 300 g Thionylchlorid versetzt; hierbei soll sich das Gemisch nicht stark erwärmen, andernfalls ist das Pyridin feucht oder nicht genügend rein. Diese Lösung wurde 3 Tage in einer Stöpselflasche stehengelassen, wobei sie sich dunkelbraun färbte und etwas dickflüssig wurde. Sie wurde im Vakuum eingedampft und die Temperatur des Bades hierbei langsam auf 100° gesteigert und mindestens 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Es hinterließ ein fester, brauner Kuchen, der mit 100 ccm absol. Alkohol gut verrührt wurde. Die Masse erwärmte sich hierbei meist ein wenig, weil es nicht möglich ist, das Thionylchlorid völlig zu entfernen. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 0° abgekühlt worden war, wurde es abgesaugt und einige Male mit Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen wurde so eine hellbraune, körnige Masse erhalten, die noch etwas nach Salzsäure und Schwefelverbindungen roch. Dies Rohprodukt ist zur Verarbeitung auf Amino- oder Oxy-pyridin genügend rein. Die Ausbeute betrug 95—98 g, bei Darstellung durch 5-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade 85 g.

Zur Reinigung wurde das Pyridyl-pyridinium-dichlorid entweder aus Alkohol umkrystallisiert oder besser in verd. Salzsäure gelöst und mit Tierkohle gekocht; dann wurde die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und mit Alkohol angerührt. So wurden etwa 80% des Rohproduktes als farblose oder ganz schwach gelbgefärbte Krystalle erhalten.

Wir haben das Pyridyl-pyridinium-dichlorid in 2 Modifikationen erhalten, einer vom Schmp. 151—152°, und einer zweiten vom Schmp. 172—174°. Die erstere gewannen wir durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Methylalkohol; bei längerem Liegen erhöhte sich allmählich ihr Schmp., durch Umkrystallisieren aus Salzsäure ging sie meist sofort in die höher schmelzende, stabile Form über. Das Pikrat und das platinchlorwasserstoffsaure Salz der ersten Modifikation schmolzen zwar 1—2° niedriger als die der höher schmelzenden, waren aber offenbar mit ihnen identisch. In Löslichkeiten und chemischem Verhalten konnten wir keinen Unterschied der beiden Modifikationen feststellen. Die niedrigschmelzende Modifikation

⁶⁾ E. Koenigs u. L. Neumann, B. 48, 959 [1915].

krystallisierte aus Methylalkohol in kurzen, derben Nadeln, die vom Schmp. $172-174^{\circ}$ aus Salzsäure in büschelförmig angeordneten Spießen, bei vorsichtigem Eindunsten in großen, rhomboederförmigen Krystallen.

Das Pyridyl-pyridinium-dichlorid ist spielend löslich in Wasser, beim Kochen zersetzt es sich aber allmählich. Etwas weniger leicht löst es sich in verd. Salzsäure; diese Lösung wird auch durch Kochen nicht verändert. Ferner löst es sich in Methyl- und Äthylalkohol, heißem Aceton und heißem Eisessig. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

Modifikation vom Schmp. $151-152^{\circ}$. 0.0984 g Sbst.: 0.1898 g CO_2 , 0.0409 g H_2O , 0.0303 g Cl. — 0.0800 g Sbst.: 8.5 ccm N (18° , 767 mm, 23-proz. Laug).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 52.40, H 4.40, N 12.23, Cl 30.97.
Gef. „ 52.60, „ 4.65, „ 12.33, „ 30.79.

Modifikation vom Schmp. $172-174^{\circ}$. 0.1862 g Sbst.: 0.3586 g CO_2 , 0.0788 g H_2O , 0.0578 g Cl. — 0.1910 g Sbst.: 21.2 ccm N (22° , 748 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 52.40, H 4.40, N 12.23, Cl 30.97.
Gef. „ 52.52, „ 4.74, „ 12.32, „ 31.04.

Das 4-Pyridyl-pyridinium-dipikrat wurde aus methylalkohol. Lösung in Form goldgelber Blättchen erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei $180-181^{\circ}$ schmolzen.

0.1360 g Sbst.: 0.2148 g CO_2 , 0.0322 g H_2O . — 0.0902 g Sbst.: 14.9 ccm N (21° , 750 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_{14}$. Ber. C 42.98, H 2.30, N 18.25.
Gef. „ 43.07, „ 2.65, „ 18.50.

Das platinchlorwasserstoffsäure Pyridyl-pyridinium fiel aus salzsaurer Lösung auf Zusatz von Platinchlorid als hellgelber, krystallinischer Niederschlag vom Schmp. $272-274^{\circ}$.

0.1250 g Sbst.: 0.0428 g Pt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 34.46. Gef. Pt 34.24.

Mit Quecksilberchlorid bildete das Pyridyl-pyridinium-dichlorid ein in schönen farblosen Nadeln krystallisierendes Doppelsalz vom Schmp. $218-219^{\circ}$.

Die wäßrige Lösung des Pyridyl-pyridinium-dichlorids gibt auf Zusatz von Alkali eine intensive, gelbrote Färbung; bei längerem Stehen und alsbald in der Wärme scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag ab. Er war amorph, und anscheinend war seine Zusammensetzung nicht einheitlich; wir haben ihn nicht näher untersucht. Durch Behandeln mit Salzsäure ließ sich Pyridyl-pyridinium-dichlorid nicht daraus zurückgewinnen; durch Kochen mit Salzsäure wurde vielmehr dies Produkt unter Bildung von γ -Amino-pyridin gespalten.

Einwirkung von Anilin auf Pyridyl-pyridinium-dichlorid.

Wurde Pyridyl-pyridinium-dichlorid mit der doppelten Menge Anilin $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, so erstarrte die dunkelrote Lösung nach dem Erkalten infolge der Abscheidung von salzsaurem Glutacondianil. Glatter scheint die Reaktion in alkoholischer Lösung zu verlaufen.

10 g Dichlorid wurden in 50 ccm absol. Alkohol heiß gelöst, 13 g Anilin zugegeben und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Lösung sich tiefdunkelrot färbte. Sie wurde bis auf etwa 20 ccm eingengt und nach dem Erkalten durch Zugabe von 150 ccm 2-n. Salzsäure das salzsaure Glutacondianil gefällt. Die Ausbeute war wechselnd, meist gegen 4 g. im besten

Falle 7g; über die Identifizierung des salzsauren Glutacon-dianils werden wir weiter unten berichten.

Das Filtrat von demselben wurde mit Soda alkalisch gemacht und das überschüssige Anilin durch Destillation mit Wasserdampf verjagt. Aus der zurückbleibenden Lösung krystallisierten nach dem Erkalten geringe Mengen farbloser Nadeln aus, etwa $\frac{1}{2}$ —1 g; sie wurden als 4-[Phenyl-amino]-pyridin erkannt, das weiter unten beschrieben werden wird. Das Filtrat vom [Phenyl-amino]-pyridin wurde mit Tierkohle gekocht, eingeengt, stark alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther extrahiert. Der rotbraune, ätherische Auszug hinterließ nach dem Trocknen und Abdampfen einen dunklen, schmutzigen Rückstand, der aus γ -Amino-pyridin und etwas [Phenyl-amino]-pyridin bestand. Mit heißem Benzol wurde das γ -Amino-pyridin ausgezogen und nach dem Eindampfen der benzolischen Lösung durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zugabe von Tierkohle gereinigt. Durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt wurde es mit γ -Amino-pyridin identifiziert. Die Ausbeute betrug etwa $\frac{1}{2}$ g.

Das oben erwähnte salzsaure Glutacon-dianil wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form schöner, roter Nadeln vom Schmp. 143 bis 144° erhalten. Seine Eigenschaften stimmten vollkommen mit denen des salzsauren Glutacon-dianils von Zincke⁷⁾ überein; auch die freie Base zeigte den von Zincke angegebenen Schmp. 83—84°. Eine Probe des nach der Vorschrift von Zincke dargestellten Präparates gab, mit dem unsern gemischt, keine Schmelzpunkts-Depression.

0.1682 g Sbst.: 15.1 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{17}H_{17}N_2Cl$. Ber. N 9.85. Gef. N 9.92.

Das 4-[Phenyl-amino]-pyridin, dessen Bildung oben beschrieben ist, wurde durch Umlösen aus viel heißem Wasser gereinigt. Es krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln oder schmalen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 175°; es ist schwer löslich in Wasser, auch in der Wärme. In verdünnter Salzsäure löst es sich spielend und wird durch Alkalien oder Ammoniak aus dieser Lösung gefällt.

0.1534 g Sbst.: 0.4360 g CO_2 , 0.0852 g H_2O . — 0.1042 g Sbst.: 15.1 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{11}H_{10}N_2$. Ber. C 77.60, H 5.93, N 16.47.

Gef. „ 77.52, „ 6.21, „ 16.40.

Darstellung des γ -Amino-pyridins.

100 g Pyridyl-pyridinium-dichlorid wurden mit 500 ccm konz. Ammoniak 8 Stdn. auf 150° erhitzt. Die braune Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit wenig konz. Kalilauge versetzt und aus dem Ölbad bei 180° mit überhitztem Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Durch Eindampfen desselben wurde das rohe γ -Amino-pyridin gewonnen. Dies wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform oder Lösen in heißem Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt. Die Ausbeute an reinem, farblosem Produkt betrug 25 g. Es stimmte in allen Eigenschaften mit dem aus γ -Chlor-dipicolinsäure⁸⁾ gewonnenen Amino-pyridin überein. Der Misch-

⁷⁾ Th. Zincke, A. 333, 314 [1904].

⁸⁾ E. Koenigs, G. Kinne u. W. Weiß, B. 57, 1175 [1924].

Schmelzpunkt der beiden Präparate, sowie der ihrer Pikrate zeigte keine Depression.

0.0572 g Sbst.: 15.4 ccm N (24°, 749 mm).

$C_5H_6N_2$. Ber. N 29.78. Gef. N 29.64.

Zur weiteren Charakterisierung haben wir noch das bisher unbekannte, bequem zugängliche Phthalsäure-Derivat des γ -Amino-pyridins dargestellt, und zum Vergleich auch den entsprechenden Abkömmling des α -Amino-pyridins.

N- γ -Pyridyl-phthalimid: 3 g γ -Amino-pyridin wurden mit 5 g Phthalsäure-anhydrid vorsichtig über freier Flamme erwärmt, bis die Schmelze nach lebhaftem Aufschäumen erstarrte. Durch Lösen in wenig heißem Chloroform und Zugeben von Äther zu der erkalteten Lösung wurden farblose, feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 232—233° erhalten. Die Ausbeute betrug 1 g. Das γ -Pyridyl-phthalimid ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, mäßig löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther; in Ligroin und Wasser ist es unlöslich. Aus Eisessig ließ sich der Stoff durch Ausfällen mit Wasser nicht krystallisiert gewinnen.

0.1272 g Sbst.: 14.6 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{13}H_8O_2N_2$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.72.

N- α -Pyridyl-phthalimid wurde in derselben Weise wie das γ -Derivat gewonnen, zur Reinigung aber in Eisessig gelöst, mit Tierkohle gekocht und endlich mit Wasser gefällt. Nach 2-maligem Umfällen erhielten wir weiße Blättchen vom Schmp. 227°. Bei langsamen Krystallisieren aus Eisessig wurden farblose Nadeln erhalten. Die Ausbeute betrug ebenfalls 1 g. Der Stoff löst sich sehr leicht in Chloroform und Aceton, etwas weniger in Benzol, Alkohol und Eisessig, noch schwerer in Äther; er ist unlöslich in Ligroin und Wasser.

0.1598 g Sbst.: 0.4085 g CO_2 , 0.0548 g H_2O . — 0.1624 g Sbst.: 18.3 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{13}H_8O_2N_2$. Ber. C 69.61, H 3.60, N 12.50.

Gef. „ 69.72, „ 3.84, „ 12.51.

Darstellung des γ -Oxy-pyridins.

200 g rohes Pyridyl-pyridinium-dichlorid wurden in 300 ccm Wasser gelöst und, nachdem vom unlöslichen, braunen Schmutz abfiltriert worden war, 1 Stde. mit 10 g Tierkohle auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach dem Abfiltrieren hellgelbe Lösung wurde im Autoklaven 8 Stdn. auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit überschüssiger Soda und abermals 10 g Tierkohle versetzt und bis zur breiigen Konsistenz in offener Schale eingedampft, wobei der Geruch nach Ammoniak und Pyridin gänzlich verschwand. Die Masse wurde noch warm mit Alkohol verrührt, abfiltriert und wiederholt mit warmem Alkohol ausgezogen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum scharf zur Trockne eingedampft und der Rückstand wiederholt mit Alkohol aufgenommen und dieser wiederum verjagt, um das Wasser möglichst vollständig zu entfernen. Der Rückstand bildete einen harten Kuchen, der nochmals erschöpfend mit absol. Alkohol extrahiert wurde. Von Kochsalz und Soda wurde abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in offener Schale auf dem Ölbade 1 Stde. auf 150° erhitzt, um die letzten Reste von Alkohol und Wasser zu verjagen

So wurde das γ -Oxy-pyridin in Form eines sehr harten Kuchens erhalten, der hellbraun bis schmutzig weiß gefärbt war. Es enthielt noch Spuren von Asche, war aber zur Weiterverarbeitung auf Chlor-pyridin genügend rein. Die Ausbeute betrug 70 g.

Ein wenig reiner war das Oxy-pyridin, das auf folgendem Wege isoliert worden war: Nach dem Erhitzen im Autoklaven wurde die Lösung nach Zugabe von Soda und Tierkohle bis zur deutlichen Krystallisation eingeeengt, nach dem Erkalten abgesaugt und der Niederschlag bei 100° scharf getrocknet. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand ebenfalls energisch getrocknet. Niederschlag und Trockenrückstand wurden dann im Soxhlet-Apparat mit Chloroform extrahiert, was bei dessen geringem Lösungsvermögen gegenüber Oxy-pyridin ziemlich lange dauerte. Aus der eingeeengten Chloroform-Lösung krystallisierte das Oxy-pyridin nach dem Erkalten; eine weitere Menge konnte noch aus den Mutterlaugen durch Fällen mit Ligroin gewonnen werden. Das so erhaltene Oxy-pyridin war zwar etwas reiner, als das mit Alkohol gewonnene und die Ausbeute ebenso gut oder eine Kleinigkeit besser, trotzdem dürfte diese Methode nur bei kleinen Mengen vorzuziehen sein.

Um ein völlig reines Präparat zu erhalten, muß man das Rohprodukt entweder aus Wasser umkrystallisieren oder im Vakuum destillieren. In sehr guter Ausbeute läßt sich das Rohprodukt endlich durch Eindampfen mit verd. Salpetersäure in das schön krystallisierende Nitrat⁹⁾ überführen, das sofort annähernd rein ist und nach 1-maligem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt zeigt. Aus dem Nitrat haben wir glatt das bereits früher beschriebene 4-Oxy-3-nitro-pyridin und das 4-Oxy-3,5-dinitro-pyridin¹⁰⁾ darstellen können; sie stimmten in allen Eigenschaften mit den früher gewonnenen Präparaten überein.

γ -Phenoxy-pyridin (γ -Oxy-pyridin-phenyläther).

10 g Pyridyl-pyridinium-dichlorid, 6 g scharf getrocknetes Kalium-phenolat und 25 g Phenol wurden etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich eine homogene, dunkelbraune Lösung gebildet hatte. Diese wurde nun 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde der dunkle, zähflüssige Kolben-Inhalt mit sehr verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und das überschüssige Phenol mit Wasserdampf abgeblasen, dann wurde die Lösung alkalisch gemacht und wiederum mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein Öl über, das bei längerem Stehen erstarrte. Die derben, fast weißen Krystalle wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ohne weitere Reinigung zeigten sie den Schmp. 44–46° des bereits bekannten γ -Oxy-pyridin-phenyläthers¹⁰⁾; ebenso stimmte der Schmp. 159–162° des goldchlorwasserstoffsäuren Salzes mit dem früher gefundenen überein. Die Ausbeute betrug 4 g.

⁹⁾ E. Koenigs u. K. Freter, B. 57, 1187 [1924].

¹⁰⁾ E. Koenigs u. L. Neumann, B. 48, 959 [1915].