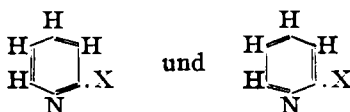


### 133. Alfred Kirpal und Walter Böhm: Über eine neuartige Isomerie in der Pyridin-Reihe (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 20. Februar 1932.)

In einer vorläufigen Mitteilung haben wir über die Darstellung von 2-Nitro-pyridin durch Oxydation von 2-Amino-pyridin mit Ammoniumpersulfat und Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung berichtet<sup>1)</sup>. Wir konnten inzwischen die Methode verbessern und mit derselben 3-Nitro-pyridin, sowie das bisher noch unbekannte 4-Nitro-pyridin aus den zugehörigen Aminen gewinnen. Die Reduktionsversuche, die wir hierauf mit 2-Nitro-pyridin vorgenommen haben, führten zu einem bemerkenswerten Ergebnis. Wird 3-Nitro-pyridin in alkalischer Lösung mit arseniger Säure behandelt, so entsteht 3,3'-Azoxy-pyridin<sup>2)</sup>, bei gleicher Behandlung von 2-Nitro-pyridin erhielten wir 2,2'-Azo-pyridin. Dieses Produkt zeigte sich aber in seinen charakteristischen Eigenschaften von dem 2,2'-Azo-pyridin, welches Kirpal und Reiter<sup>3)</sup> durch Oxydation von 2-Amino-pyridin mit Natriumhypochlorit dargestellt hatten, verschieden. Äußeres Aussehen, Löslichkeit, Schmelzpunkt, untere kritische Lösungs-Temperatur sind verschieden, die Licht-Absorption ist identisch. Es sind demnach alle Anzeichen für das Vorliegen zweier isomerer 2,2'-Azo-pyridine vorhanden. Eine solche Isomerie ließe sich auf dem klassischen Boden der Struktur-Lehre, gemäß der Atom-Gruppierung:



zwanglos erklären. Die aus dieser Anschauung sich ergebenden theoretischen Folgerungen wollen wir in einen späteren Zeitpunkt verlegen und uns zunächst darauf beschränken, das gefundene experimentelle Material bekanntzugeben.

#### 2-Nitro-pyridin.

In ein Gemisch von 200 ccm rauchender Schwefelsäure (Vol.-Gew. 1.93) und 100 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd wird unter Kühlung eine Lösung von 10 g 2-Amino-pyridin in 50 g konz. Schwefelsäure vorsichtig eingetragen. Nach einiger Zeit tritt, unter vorübergehender Grünfärbung, lebhafte Reaktion ein, die durch Kühlung gemäßigt werden muß. Das Reaktionsgemisch ist lichtgelb gefärbt und wird in bekannter Weise aufgearbeitet<sup>4)</sup>. Ausbeute 75% d. Th.

#### 4-Nitro-pyridin.

Die Darstellung des 4-Nitro-pyridins aus 4-Amino-pyridin bereitet, nach der gegebenen Vorschrift, keine Schwierigkeiten und ergibt eine 80-proz. Ausbeute. 4-Nitro-pyridin ist in den meisten organischen Solvenzien leicht

<sup>1)</sup> B. 64, 767 [1931].

<sup>2)</sup> Friedl, Monatsh. Chem. 34, 759 [1913].

<sup>3)</sup> B. 60, 664 [1927].

<sup>4)</sup> Kirpal u. Böhm, B. 64, 767 [1931].

löslich; aus Alkohol und Wasser erhält man fettglänzende Täfelchen vom Schmp. 50°.

0.1219 g Sbst.: 24 ccm N (16°, 754 mm). —  $C_6H_4O_2N_2$ . Ber. N 22.50. Gef. N 22.75.

### 2.2'-Azo-pyridin.

Bei der Oxydation von 2-Amino-pyridin mit alkalischer Hypochlorit-Lösung entstehen stets zwei verschiedene Azokörper, das Hauptprodukt schmilzt bei 81°, das Nebenprodukt bei 87°. Die Ursache dieser Erscheinung wird in der Eigenschaft des 2-Amino-pyridins erblickt, in zwei tautomeren Formen reagieren zu können. 3-Amino-pyridin, bei welchem keine Tautomerie-Möglichkeit besteht, gibt bei gleicher Behandlung ein einheitliches Produkt, welches identisch ist mit dem von Friedl<sup>5)</sup> durch Reduktion von 3-Nitro-pyridin dargestellten 3.3'-Azo-pyridin.

2 g 2-Amino-pyridin wurden in 10 ccm Wasser gelöst und in 100 ccm einer 10-proz. Kaliumhypochlorit-Lösung (bezogen auf aktives Chlor, bereitet aus Chlorkalk und Pottasche) bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur eingetragen. Nach 2-stdg. Stehen wurde mit Äther fraktioniert extrahiert und nur der erste Extrakt zur Gewinnung des niedriger schmelzenden Azokörpers aufgearbeitet. Aus Petroläther erhält man die schon bekannten orangeroten Blättchen vom Schmp. 81°<sup>6)</sup>. Es konnte festgestellt werden, daß mit zunehmender Verdünnung der wäßrigen Lösung des Amino-pyridins die Reaktion zugunsten der Bildung des höherschmelzenden Azokörpers verschoben wird. Dieser kann dem Oxydations-Gemisch, nach vorhergegangener Extraktion mit Äther, durch Chloroform entzogen werden. Er kristallisiert aus Petroläther in langen, roten Nadeln. Schmp. 87°.

0.1985 g Sbst.: 0.4723 g  $CO_2$ , 0.0765 g  $H_2O$ . — 0.1598 g Sbst.: 44.15 ccm N (23°, 746 mm).

$C_{10}H_8N_4$ . Ber. C 65.22, H 4.35, N 30.44. Gef. C 64.88, H 4.31, N 30.39.

Ein Gemisch der beiden 2.2'-Azo-pyridine schmilzt bei 84°. Die Mischkrystalle, die man aus Petroläther erhält, bestehen aus langgestreckten Tafeln; sie können durch fraktionierte Extraktion einer wäßrigen Lösung mit Äther, in welchem die niedriger schmelzende Form leichter löslich ist, teilweise getrennt werden. Beide Azokörper zeigen die Erscheinung der unteren kritischen Lösungs-Temperatur. Zum Vergleiche und der leichteren Übersicht wegen bringen wir in Tabelle I eine Wiederholung der von Kirpal und Reiter beobachteten Klärungspunkte einer wäßrigen Lösung der niedriger schmelzenden Form, in Tabelle II die Klärungspunkte der höher schmelzenden Form und in Tabelle III jene eines Gemisches gleicher Teile beider.

Tabelle I.

Temperatur .....	61°	54°	50°	48°	46.5°
Löslichkeit in % Azo-pyridin .....	—	10	—	15	20
	50	—	40	20	25

Tabelle II.

Temperatur .....	75°	73°	68°	65°
Löslichkeit in % Azo-pyridin .....	—	15	20	25
	45	—	40	30

<sup>5)</sup> Monatsh. Chem. 84, 759 [1913].

<sup>6)</sup> Kirpal u. Reiter, B. 60, 664 [1927].

Tabelle III.

Temperatur .....	78°	63°	58°	55°
Löslichkeit in % Azo-pyridin-Gemisch.....	10	15	20	25
	50	40	30	—

Die untere kritische Lösungs-Temperatur des Gemisches liegt ungefähr in der Mitte zwischen jenen der beiden Komponenten, eine Erscheinung, die mit der beobachteten Depression der Schmp. der Mischung parallel läuft. Die höher schmelzende Form der beiden Azokörper ist die stabilere, sie bildet sich aus der niedriger schmelzenden beim anhaltenden Kochen einer wässrigen Lösung als Endprodukt der Umlagerung. Diese Umlagerung wird durch Zusatz von Tierkohle beschleunigt<sup>7)</sup>.

Durch Reduktion von 2-Nitro-pyridin erhält man den bei 87° schmelzenden Azokörper als einziges Reaktionsprodukt. 2.5 g 2-Nitro-pyridin werden mit einer Lösung von 4 g arseniger Säure und 5.3 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Es erfolgt eine stürmische Reaktion, nach deren Verlauf noch 1/2 Stde. erhitzt wird. Der mit Chloroform extrahierte Azokörper wird aus Petroläther umkrystallisiert.

Die Absorptions-Spektren beider 2.2'-Azo-pyridine sind identisch, Absorptions-Maxima liegen bei 450 und 325  $\mu$ . Diese Identität spricht nicht gegen eine Isomerie, denn auch 3.3'-Azo-pyridin gibt ein mit ersterem völlig übereinstimmendes Spektrogramm.

### 134. Max Ulmann, Carl Trogus und Kurt Hess: Zur Kenntnis des $\alpha$ -Dextrins von F. Schardinger.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 10. März 1932.)

Röntgenographische Untersuchungen haben bei Cellulose und ihren Derivaten auf die Existenz von labilen Formen hingewiesen, die bei geeigneter Wahl von Konzentration und Temperatur ineinander umwandelbar sind, und bei ausschließlich präparativer Versuchs-Führung der Beobachtung leicht entgehen können<sup>1)</sup>. Da ähnliche Erscheinungen möglicherweise auch die zahlreichen Unklarheiten bei den anderen Polysacchariden mit verursachen, wurde zunächst die in letzter Zeit wieder in den Vordergrund getretene Frage über die Beziehung zwischen  $\alpha$ -Diamylose und  $\alpha$ -Tetraamylose<sup>2)</sup> (Schardingers  $\alpha$ -Dextrin) unter Heranziehung röntgenographischer Methoden einer erneuten präparativen Bearbeitung unterworfen. Dabei zeigte sich, daß die Röntgen-Bilder der  $\alpha$ -Amylosen in

<sup>7)</sup> Die umlagernde Wirkung der Tierkohle haben Kirpal u. Kunze, B. 62, 2102 [1929], bei den Chloriden der Tetrachlor-phthalsäure bereits festgestellt.

<sup>1)</sup> C. Trogus u. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem. (B) 6, 1 [1929]; K. Hess, C. Trogus, W. Osswald u. K. Dziengel, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 1 [1930]; K. Hess u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 381, 15, 180f. [1931]; K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. 491, 767 [1931]; T. Tomonari, C. Trogus u. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem. (B) 16, 1 (1932) und weitere, dort im Druck befindliche Mitteilungen.

<sup>2)</sup> H. Pringsheim, Die Polysaccharide, S. 255 [1931]; H. Pringsheim, A. Weidinger u. H. Salentin, B. 64, 2117 [1931]; P. Karrer u. E. Bürklin, Helv. chim. Acta 4, 681 [1921]; P. Karrer u. W. Fioroni, Helv. chim. Acta 6, 396 [1923]; E. Ott, Physikal. Ztschr. 27, 174 [1926]; A. Miekeley, B. 63, 1957 [1930], 64, 69 [1932].