

**257. O. J. Magidson und J. B. Lossik: Über Verbindungen des Pyridins mit dreiwertigem Jod.**

[Synthet. Abteil. d. Wissenschaftl. chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts in Moskau.]  
(Eingegangen am 30. Mai 1934.)

Willgerodt<sup>1)</sup> hat die Eigenschaft des Jods entdeckt, im Benzol-Ring zwei Atome Chlor zu addieren und in die 3-wertige Form überzugehen, die sich durch Oxydation hernach in die 5-wertige überführen läßt<sup>2)</sup>, diese Feststellungen sollten sich auch in irgendeiner Weise am Pyridin-Kern äußern, da wir es bei diesem ja mit einer Vereinigung von Eigenschaften aliphatischer Körper ( $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung) mit denen aromatischer Verbindungen ( $\beta$ -Stellung) zu tun haben. Die Darstellung von Jodidchloriden in der Pyridin-Reihe sollte noch dadurch erleichtert werden, daß sich im Kern ein Heteroatom, der Stickstoff, vorfindet, das dem Kern basische Eigenschaften verleiht, durch welche für eine Reihe von Verbindungen mit 3-wertigem Jod eine größere Stabilität ermöglicht werden sollte, als bei Verbindungen der Benzol-Reihe. Eine derartige Stabilisierung der Jodidchloride wurde auch schon von Willgerodt beobachtet, als er das von ihm dargestellte Jodidchlorid des Chinolins untersuchte<sup>3)</sup>.

In unseren Arbeiten über Jodderivate des Pyridins<sup>4)</sup> stellten wir bei der Diazotierung des Jod-amino-pyridins die Bildung eines Produktes fest, das oxydierende Eigenschaften besitzt; dies führte uns dazu, die Jodidchloride und Jodosverbindungen des Pyridins zu untersuchen. Über zwei solche Verbindungen liegen kurze Angaben bereits im Französischen Patent Nr. 671989<sup>5)</sup> vor, in dem die *J*-Dichloride des 3-Jod-pyridins und des 2-Chlor-5-jod-pyridins beschrieben sind. Von uns wurden Verbindungen mit 3-wertigem Jod in der 5-Stellung dargestellt, die in der 2-Stellung folgende Substituenten trugen: Chlor, Amino, Acetamino und Methoxyl. Am stabilsten erwies sich das Acetamino-jodidchlorid, das noch nach 4 Monate langer Aufbewahrung  $\frac{2}{3}$  seines Chlorgehaltes aufwies, ein Befund, der den in der Benzol-Reihe festgestellten entspricht, wo sich das Dichlorid des *p*-Jod-anilins sofort zersetzt, während das Dichlorid des *p*-Jod-acetanilids nach 1 Monat fast keine Veränderungen zeigte<sup>6)</sup>. Im Gegensatz zur Benzol-Reihe ist das  $\alpha$ -Amino- $\beta'$ -jod-pyridin befähigt, ein recht beständiges Dichlorid zu bilden, und lediglich sein Jodosderivat ist unbeständig. Am wenigsten beständig erwies sich das Dichlorid des  $\alpha$ -Methoxy- $\beta'$ -jod-pyridins, das schon nach 12-stdg. Aufbewahren nur noch 80% seines Chlorgehaltes zeigte, während das ihm nahestehende  $\alpha$ -Chlor- $\beta'$ -jod-pyridin nach 12 Stdn. noch 90% Chlor enthielt. Die Versuche, das Dichlorid des  $\alpha$ -Jod-pyridins herzustellen, verliefen ergebnislos; die Schicht, die sich beim Einleiten von Chlor in Chloroform-Lösungen von  $\alpha$ -Jod-pyridin abscheidet, zeigt keinen merklichen Gehalt an aktivem Chlor.

Die Bestimmung des aktiven Chlors und Sauerstoffs führten wir nach Willgerodt<sup>7)</sup> durch Titration mit Thiosulfat-Lösungen aus.

<sup>1)</sup> Willgerodt, Journ. prakt. Chem. [2] **33**, 154 [1886]; Tageblatt d. 58. Versammlung deutsch. Naturforscher und Ärzte, Straßburg.

<sup>2)</sup> Willgerodt, B. **26**, 1307 [1893], **29**, 1568 [1896].

<sup>3)</sup> Willgerodt, Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod [1914], S. 175.

<sup>4)</sup> B. **58**, 113 [1925].

<sup>5)</sup> Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt, C. **1927**, II 1089.

<sup>6)</sup> Willgerodt, l. c., S. 104.

<sup>7)</sup> *ibid.*, S. 22.

### Beschreibung der Versuche.

$\alpha$ -Chlor-pyridin- $\beta'$ -jodidchlorid: 4 Tle.  $\alpha$ -Chlor- $\beta'$ -jod-pyridin<sup>8)</sup> werden in 25 ccm Chloroform gelöst und 2 Stdn. mit gasförmigem Chlor behandelt. Schon nach 10 Min. färbt sich die Lösung gelb, und es beginnt ein gelber, krystallinischer Niederschlag sich auszuschcheiden. Die Krystalle werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4.8 g = 96 % d. Th. Kleine, gelbe, nach Chlor riechende Nadeln, Schmp. 107<sup>0</sup> (unt. Zers.). Wenig löslich in Benzol, Chloroform. In Eisessig nur beim Erwärmen löslich. Das frisch hergestellte Präparat gab bei der Analyse nach Willgerodt:

0.3252 g Sbst. verbraucht. 20.9 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NJCl<sub>3</sub>. Ber. akt. Chlor 22.8 %, gef. 28.8 %.

Nach 2-stdg. Stehen im geschlossenen Gefäß wurden 22.1 % akt. Cl gefunden und nach 12 Stdn. 20.3 %.

$\alpha$ -Chlor- $\beta'$ -jodoso-pyridin: Das erhaltene Dichlorid wurde in der Reibschale mit Sodalösung solange behandelt, bis das Waschwasser neutrale Reaktion zeigte. Das Dichlorid verliert allmählich sein krystallinisches Aussehen und seine gelbe Färbung und geht in ein weißes, amorphes Pulver über, das über 200<sup>0</sup> unter Jod-Abspaltung schmilzt.

0.1356 g Sbst. verbraucht. 10.6 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NOJ. Ber. akt. O 6.20 %, gef. 6.25 %.

$\alpha$ -Amino-pyridin- $\beta'$ -jodidchlorid: Das nach dem Verfahren von Magidson und Menschikow<sup>9)</sup> hergestellte  $\alpha$ -Amino- $\beta'$ -jod-pyridin wurde in Chloroform gelöst und unter guter Kühlung 3 Stdn. mit Chlor behandelt. Nach dem Zusatz von Ligroin schied sich aus der Lösung eine Schicht gelben Öles ab, das nach einigen Stunden zu kleinen, orange-gelb gefärbten Krystallen (Schmp. 133<sup>0</sup> unt. Zers.) erstarrte. Wenig löslich in Chloroform, etwas besser in kaltem, gut löslich in heißem Eisessig.

0.0651, 0.0594 g verbraucht. 4.5, 4.1 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>JCl<sub>2</sub>. Ber. 24.4 % Cl, gef. 24.5, 24.2 %.

Die Versuche, entsprechend das Dichlorid des *p*-Jod-anilins zu erhalten, gaben kein positives Ergebnis.

$\alpha$ -Amino- $\beta'$ -jodoso-pyridin: Das Dichlorid wurde mit 10-proz. Sodalösung behandelt, wobei sich ein dunkles Harz bildete, aus dem sich kein individuelles Produkt gewinnen ließ.

$\alpha$ -Acetamino-pyridin- $\beta'$ -jodidchlorid<sup>9)</sup> wurde analog aus  $\alpha$ -Acetamino- $\beta'$ -jod-pyridin in Chloroform-Lösung im Verlaufe von 5 Stdn. erhalten. Gelborange gefärbter, krystallisierter Niederschlag. Bei der Schmelzpunkts-Bestimmung beginnt die Verbindung sich bei 170<sup>0</sup> zu verändern und zersetzt sich bei 220<sup>0</sup>. Fast unlöslich in Chloroform, leicht löslich in heißem Eisessig.

0.1692 g Sbst. verbraucht. 10.05 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>JCl<sub>2</sub>. Ber. 21.29 % Cl, gef. 21.25 %.

Das Dichlorid zeichnet sich durch seine verhältnismäßig große Beständigkeit aus. Nach 12-stdg. Aufbewahren enthielt es noch 20.4 %, nach 4 Monaten 14.2 % Cl.

$\alpha$ -Acetamino- $\beta'$ -jodoso-pyridin: Das Dichlorid wurde mit einer gekühlten, schwachen Soda-Lösung behandelt; entsprechend der Umwandlung ging der gelborange gefärbte, krystallinische Niederschlag in einen

<sup>8)</sup> Magidson u. Menschikow, B. 58, 116 [1925].

<sup>9)</sup> *ibid.*

weißen, amorphen Stoff über. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 155°.

0.0798 g Sbst. verbraucht. 5.4 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. 5.7% akt. O, gef. 5.4%.

$\alpha$ -Methoxy-pyridin- $\beta'$ -jodidchlorid wurde beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von  $\alpha$ -Methoxy- $\beta'$ -jod-pyridin in 15 ccm Chloroform in Verläufe von 4.5 Stdn. erhalten. Dabei schied sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus; Schmp. 119° unt. Zers. Unlöslich in kaltem Eisessig, beim Erwärmen unter Chlor-Abspaltung löslich; auch die Chloroform-Lösung entwickelt beim Erwärmen Chlor.

Titration in essigsaurer Lösung ohne HCl-Zusatz: 0.2849 g Sbst. verbraucht. 16.2 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>ONJCl<sub>2</sub>. Ber. 23.2% Cl, gef. 23.7%; nach 12-stdg. Aufbewahren 17.9% Cl.

## 258. H. Ley und H. Dirking: Gegenseitige Beeinflussung chromophorer Gruppen: Stilben und ähnliche Systeme.

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

(Eingegangen am 7. Juni 1934.)

### 1) Eigenschwingungen der Carbonylgruppe.

Alle Ketone, deren Carbonylgruppe an aliphatische Reste gebunden ist, besitzen, wie schon aus älteren Untersuchungen bekannt, eine Absorptionsbande geringer Extinktion, die für Aceton in Alkohol bei etwa 272 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 1.18$ ) liegt, und die durch Einführung von Alkylen nach Rot verschoben wird<sup>1)</sup>. Außer dieser Bande tritt bei höheren Extinktionen noch eine zweite Bande im kurzwelligeren Ultraviolett auf<sup>2)</sup>.

Durch Einführung aromatischer Reste wird das Spektrum komplizierter, indem mehrere Banden hinzutreten<sup>3)</sup>, deren maximale Extinktion umso größer wird, je größer die Maximalfrequenz der Bande wird. Beschränken wir uns auf das diesen Verbindungen (s. Tab. 1) eigentümliche langwelligste Band (Vorbande), so erfährt zunächst dessen Extinktion im Vergleich zu der der rein aliphatischen Ketone eine merkliche Erhöhung, gleichzeitig wird die maximale Wellenlänge der Vorbande nach Rot verschoben. Diese Verschiebung ist bei den Verbindungen 4–6 der Tabelle, wo die Carbonyl-

Tabelle 1: Langwellige Banden einiger Ketone (alkohol. Lösung).

|   | $\lambda_{\max}$ | $\log \epsilon$ |
|---|------------------|-----------------|
| 1) Aceton, CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>3</sub> .....  | 2720             | 1.18            |
| 2) Phenyl-aceton, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .CO.CH <sub>3</sub> .....                                | 2800             | 2.26            |
| 3) Dibenzylketon, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .CO.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ..... | 2900             | 2.38            |
| 4) Acetophenon, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CO.CH <sub>3</sub> .....   | 3200             | 1.70            |
| 5) Desoxy-benzoin, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CO.CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....                 | 3230             | 2.19            |
| 6) Benzophenon, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CO.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....                                     | 3300             | 2.25            |

<sup>1)</sup> G. Scheibe, B. **59**, 1321, 2617 [1926]; K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. (B) **2**, 39 [1929].

<sup>2)</sup> H. Ley u. B. Arends, Ztschr. physikal. Chem. (B) **12**, 132 [1931].

<sup>3)</sup> H. Ley u. H. Wingchen, B. **67**, 501 [1934].