

laugen. Die Substanz ist in Sodalösung und Kalilauge auch beim Kochen unlöslich.

5.067 mg Sbst.: 14.970 mg CO<sub>2</sub>, 4.980 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.77., H 10.96. Gef. C 80.58, H 11.00.

Umsetzung des  $\Delta^4$ -Cholesten-diols-(3.6) mit Aluminium-iso-propylat.

427 mg  $\Delta^4$ -Cholesten-diol-(3.6) wurden in 30 ccm Aceton suspendiert, mit 1 g frisch destillierten Aluminium-iso-propylats in 60 ccm Benzol versetzt und unter Feuchtigkeits-Ausschluß 10 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit 1-n. Schwefelsäure und mit Wasser gründlich gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vak. zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert und zeigte einen Schmelzpunkt von 169°. Ausb. 300 mg an reinem Cholestan-dion-(3.6) (Mischprobe).

5.415 mg Sbst.: 16.070 mg CO<sub>2</sub>, 5.440 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.94, H 11.07. Gef. C 80.94, H 11.24.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering-Kahibaum A.-G. danken wir für ihre Unterstützung unserer Arbeit.

## 207. Z. Rodewald und E. Płazek: Untersuchungen über direkte Jodierung des Pyridins.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Abteil. d. Techn. Hochschule Lwów, Polen.]

(Eingegangen am 21. April 1937.)

In den letzten Jahren wurde die direkte Bromierung des Pyridins von mehreren Forschern<sup>1)</sup> eingehend untersucht. Die präparativen Ergebnisse sind teilweise recht günstig; so erhält man z. B. eine verhältnismäßig gute Ausbeute an 3-Brom-pyridin oder 2-Brom-pyridin nach dem Verfahren von Hertog und Wibaut; zur Darstellung des 3.5-Dibrom-pyridins eignet sich gut das von Maier-Bode umgearbeitete Verfahren von Blau und A. W. Hofmann. Wir nahmen uns vor, die Möglichkeiten einer direkten Jodierung des Pyridins zu untersuchen, da wir in der Literatur hierüber nichts finden konnten.

Dabei zeigte sich zunächst, wie zu erwarten war, daß das Jodieren des Pyridins bedeutend schwerer verläuft als das Bromieren. Erhitzen von Pyridin mit Jod unter verschiedenen Bedingungen im Einschlußrohr führte nicht zur Bildung von Substitutionsprodukten, wie das bei der Einwirkung von Brom der Fall ist<sup>2)</sup>.

Beim Behandeln des geschmolzenen Pyridin-chlorhydrates mit elementarem Jod entstand in sehr geringer Ausbeute Pentajod-pyridin, während der größte Teil des Pyridins unangegriffen blieb. Pentajod-pyridin entstand

<sup>1)</sup> Hertog u. Wibaut, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **5**, 381 [1932]; F. Königs, Gerdes u. Sirot, C. **1933** I, 777; **1933** I, 4040; B. **61**, 1022 [1928]; Maier-Bode, B. **69**, 1535 [1936].

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, B. **12**, 984 [1879]; **16**, 586 [1883].

auch neben Dijod-pyridin — beide in sehr geringer Menge — beim Erhitzen von Pyridin und Jod im Dampfzustand in einem Röhrenofen nach der Arbeitsweise von Hertog und Wibaut<sup>1)</sup>. Das erhaltene Dijod-pyridin erwies sich als 3.5-Dijod-pyridin; durch Erhitzen mit konz. Ammoniak unter Zusatz von Kupfersulfat ließ es sich nämlich in 3.5-Diamino-pyridin überführen.

Ferner wurde versucht, das Jod durch Chlorjod zu ersetzen, unter Beibehaltung der oben erwähnten Versuchsbedingungen. Eine wesentliche Beeinflussung der Resultate wurde jedoch dadurch nicht erzielt. Bei der Einwirkung von Chlorjod auf geschmolzenes Pyridin-chlorhydrat trat zwar neben Pentajod-pyridin etwas 3.5-Dijod-pyridin auf, jedoch ebenfalls in ganz unbedeutender Ausbeute; daneben entstand ziemlich viel 2-Chlor-pyridin. Auch führten Versuche, durch Anwendung von Katalysatoren (Quecksilber- und Eisen-salzen) andere Ergebnisse zu erreichen, zu keinem Erfolg.

Bei der Einwirkung von Jod oder Chlorjod auf geschmolzenes Pyridin-chlorhydrat entstand unerwarteterweise 2-Pyridyl-*N*-pyridiniumjodid, über dessen Bildung bereits früher berichtet worden ist<sup>3)</sup>.

Besseren Erfolg hatten Versuche, die Jodierung in Gegenwart eines Oxydationsmittels durchzuführen. Nach anfänglichen Mißerfolgen — wie z. B. bei der Einwirkung von Jod in Gegenwart von Jodsäure — erzielten wir verhältnismäßig recht günstige Ergebnisse nach der Iuvaltschen Methode (Jodierung in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure von 50-proz. Anhydrid-gehalt<sup>4)</sup>). Dabei entstand 3-Jod-pyridin in etwa 18-proz. Ausbeute, neben wenig 3.5-Dijod-pyridin.

Dagegen konnten wir trotz mehrfacher Abwandlung der Reaktionsbedingungen weder eine Darstellung von 2- oder 4-Jod-pyridin, noch eine wesentliche Steigerung der Ausbeute an Dijod-pyridin erreichen. Das Verfahren dürfte augenblicklich die beste Methode zur Bereitung von 3-Jod-pyridin darstellen, da es von dem billigen Pyridin ausgeht. Versuche, die Jodierung bei Gegenwart von Eisensalzen als Katalysatoren durchzuführen, ergaben keine besseren Ausbeuten.

Es gelang auch nicht, größere Mengen 3.5-Dijod-pyridin durch Jodieren von fertigem 3-Jod-pyridin darzustellen; das 3-Jod-pyridin blieb dabei unverändert.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 3-Jod-pyridins durch Jodieren von Pyridin in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure: In einen Rundkolben von 250 ccm wurden 50 g rauchende Schwefelsäure von 50-proz. Anhydrid-gehalt eingewogen und 10 g mit KOH entwässertes Pyridin in kleinen Portionen unter Kühlung zugesetzt. Daraufhin wurde im Metallbade auf 120—130° erhitzt und innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. 30 g Jod eingetragen. Nun wurde unter Rückfluß allmählich auf etwa 300—320° erhitzt und 6 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Darauf wurde abgekühlt, weitere 50 g rauchende Schwefelsäure zugefügt und nochmals 3 Stdn. auf 300—320° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann vorsichtig in 200 ccm Wasser eingegossen, mit  $K_2CO_3$  alkalisch gemacht und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde mehrmals ausgeäthert, die ätherische Lösung mit ge-

<sup>3)</sup> Z. Rodewald u. E. Plažek, Roczniki Chem. **16**, 444 [1936] (C. **1937** I, 3149).

<sup>4)</sup> Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chemie [1923], III, S. 887.

schmolzenem  $K_2CO_3$  getrocknet und der Rückstand nach Abdestillieren des Äthers unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Zunächst ging unverändertes Pyridin über, dann stieg die Temperatur schnell an, und bei  $198-202^\circ$  destillierte ein Öl, das beim Abkühlen zu einer weißen Masse erstarrte. Die so erhaltene Substanz ist bereits praktisch rein (Schmp.  $53^\circ$ ). Mit alkohol. Pikrinsäure-Lösung gibt sie ein Pikrat vom Schmp.  $154^\circ$ .

0.1100, 0.1536 g Sbst.: 0.1265, 0.1757 g AgJ (Carius). — 0.0504 g Sbst.: 3.28 ccm  $N_2$  ( $19^\circ$ , 735 mm) (Sucharda u. Bobrański).

$C_5H_4NJ$ . Ber. J 61.95, N 6.83. Gef. J 62.16, 61.79, N 7.13.

Eine Mischprobe mit 3-Jod-pyridin, das nach Rätth<sup>5)</sup> aus 3-Aminopyridin dargestellt worden war, ergab keine Schmelzpunktserniedrigung. Ausbeute aus 10 g Pyridin: 4.5—5 g 3-Jod-pyridin, also 17—19% d. Th., auf Pyridin berechnet.

3.5-Dijod-pyridin: Nach dem Abdestillieren des 3-Jod-pyridins (s. oben) erstarrte der Rückstand beim Abkühlen krystallinisch. Man löste in heißem Alkohol und filtrierte heiß von geringen Verunreinigungen ab. Beim Abkühlen schieden sich bräunlich gefärbte Krystalle vom Schmp.  $168-170^\circ$  aus. Eine nochmalige Krystallisation aus Alkohol lieferte 0.15—0.2 g farbloser Plättchen vom Schmp.  $173^\circ$ . Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und besitzt einen schwachen charakteristischen Geruch. Die Analyse bewies, daß ein Dijod-pyridin vorlag; die Verbindung ist verschieden von dem bereits bekannten 2.6-Dijod-pyridin (Schmelzpunktserniedrigung der Mischprobe<sup>6)</sup>).

0.0790, 0.1025 g Sbst.: 0.1120, 0.1450 g AgJ (Carius). — 0.0295 g Sbst.: 1.15 ccm  $N_2$  ( $18^\circ$ , 732 mm) (Sucharda u. Bobrański).

$C_5H_3NJ_2$ . Ber. J 76.73, N 4.23. Gef. J 76.58, 76.46, N 4.32.

Zur Strukturbestimmung wurden 2 g Dijod-pyridin mit 8 ccm konz. wäbr. Ammoniak und 0.2 g  $CuSO_4$  als Katalysator im Einschmelzrohr 20 Stdn. auf  $135^\circ$  erhitzt. Dann wurde von Verunreinigungen abfiltriert und im Apparat nach Sucharda und Mazoni<sup>7)</sup> 48 Stdn. mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das hinterbliebene Öl im Vakuum-exsiccator getrocknet und die festgewordene Masse aus viel Benzol umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich fast farblose, gut ausgebildete Nadeln vom Schmp.  $110^\circ$  ab. Eine Mischprobe mit auf anderem Wege dargestelltem 3.5-Diamino-pyridin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Auch das Pikrat, welches aus dem Reaktionsprodukt mit alkohol. Pikrinsäure darstellbar ist und bei  $230^\circ$  schmilzt, gab mit dem Pikrat des 3.5-Diaminopyridins keine Depression. Das untersuchte Dijod-pyridin ist also sicher 3.5-Dijod-pyridin.

Einwirkung von elementarem Jod (Chlorjod) auf geschmolzenes Pyridin-chlorhydrat: 25 g wasserfreies Pyridin wurden mit trockenem Chlorwasserstoff in das Hydrochlorid übergeführt, das, im Metallbade auf  $280^\circ$  erhitzt, allmählich mit 135 g Jod versetzt wurde. Daraufhin wurde noch 5 Stdn. auf  $280^\circ$  erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt in etwa 250 ccm Wasser eingegossen, mit  $K_2CO_3$  alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destilliert. Es ging vor allem unverändertes Pyridin über, dann aber eine geringe Menge einer etwas gelblich gefärbten festen Substanz.

<sup>5)</sup> A. 486, 95 [1931].

<sup>6)</sup> Z. Rodewald u. E. Płazek, Roczniki Chem. 16, 133 [1936] (C. 1936 II, 1166).

<sup>7)</sup> Przemysł chem. 18, 478 [1934].

Der Destillationsrückstand wurde von schmierigen Substanzen heiß abfiltriert und sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit schied sich aus der Lösung ein fester Körper ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, sich als 2-Pyridil-*N*-pyridiniumjodid<sup>2)</sup> erwies (10 g).

Das Destillat wurde mit Äther ausgezogen, der Äther-Auszug mit geschmolzenem  $K_2CO_3$  getrocknet, der Äther abgedampft, das unveränderte Pyridin durch Erhitzen auf dem Wasserbade im Vak. entfernt und der feste Rückstand aus wäbr. Alkohol umkrystallisiert. Es blieb eine gelbliche, in feinen Nadeln krystallisierende Substanz (0.2 g) von charakteristischem, jodoformartigem Geruch. Schmp. 106°. Wie die Analyse ergab, handelte es sich um Pentajod-pyridin.

0.0477 g Subst.: 0.0790 g AgJ (Carius). — 0.0348 g Subst.: 0.54 ccm  $N_2$  (18°, 732 mm) (Sucharda u. Bobrański).

$C_5N_5J_5$ . Ber. J 89.56, N 1.95. Gef. J 89.52, N 1.72.

25 g Pyridin wurden ins Chlorhydrat übergeführt und dann unter gleichen Bedingungen mit 50 g Chlorjod behandelt. Aus dem Rückstand nach der Wasserdampfdestillation ließ sich wiederum 2-Pyridil-*N*-pyridiniumjodid<sup>3)</sup> (9 g) erhalten. Das Destillat wurde mit Äther ausgezogen, der Äther verjagt und das hinterbliebene Öl unter 12 mm destilliert. Zunächst ging wasserhaltiges Pyridin über, dann stieg die Temperatur, und bei 60–62° ging ein leicht bewegliches Öl (3 g) über, das sich als 2-Chlor-pyridin erwies.

Der Destillations-Rückstand, der beim Abkühlen erstarrte, wurde in etwas heißem Alkohol gelöst und heiß filtriert. Nach dem Abkühlen schied sich zunächst eine Substanz in fast farblosen Nadeln ab; sie erwies sich, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, als 3.5-Dijod-pyridin (s. o.). Aus dem eingeeengten Filtrat nach Abscheidung des rohen 3.5-Dijod-pyridins wurden 0.2 g Pentajod-pyridin erhalten.

Ein Zusatz von  $HgCl_2$  oder  $FeCl_3$  als Katalysatoren blieb auf den Reaktionsverlauf ohne Einfluß.

Einwirkung von Jod (Chlorjod) auf Pyridin im gasförmigen Zustand:

In Anlehnung an das Verfahren von Hertog u. Wibaut<sup>1)</sup> wurde eine Lösung von 40 g Jod in 100 g Pyridin langsam tropfenweise durch ein mit Pumeks gefülltes, in einem elektrischen Ofen auf 300° erhitztes, vertikales Porzellanrohr geleitet. Das Reaktionsprodukt wurde ähnlich wie bei der Jodierung des geschmolzenen Pyridinchlorhydrates aufgearbeitet. Man gelangte so wieder zum 3.5-Dijod-pyridin (0.4 g) und Pentajod-pyridin; der größte Teil des Pyridins blieb unangegriffen. Verwendete man eine höhere Temperatur (400° oder 500°), so verschob sich nur das Mengenverhältnis zugunsten des Pentajod-pyridins; bei 500° wurde nur Pentajod-pyridin erhalten (0.4 g).

Auch die Verwendung von Chlorjod zur Jodierung in der Gasphase führte zu keinen wesentlich anderen Ergebnissen. Es wurden Chlorjod und Pyridin wie oben bei verschiedenen Temperaturen durch ein vertikales Porzellanrohr gleichzeitig durchgeleitet. Als Reaktionsprodukte entstanden dabei wieder kleine Mengen von 3.5-Dijod-pyridin und Pentajod-pyridin. Bei höherer Temperatur (z. B. 500°) entstanden neben den Jodierungsprodukten auch 2-Chlor-pyridin und 2.6-Dichlor-pyridin.

Lwów, im April 1937.

### Berichtigung.

Jahrg. 70 [1937], Heft 4, S. 843, 7. Zeile v. o. lies: „31 g“ statt „87 g“.