

Sintern. Es war halogenfrei (Beilstein), löslich in Alkali unter Erwärmen, schwer löslich in Aceton und leicht löslich in Methanol.

5.442 mg Sbst.: 14.935 mg CO₂, 4.840 mg H₂O.
C₂₈H₄₆O₄. Ber. 75.34, H 10.31. Gef. C 74.86, H 9.95.

0.2 g des obigen Körpers wurden in einigen ccm 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge unter Erwärmen gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. Die klare Lösung wurde nach dem Ansäuern ausgeäthert. Aus der eingeeengten Ätherlösung schieden sich Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser bei 227—228° schmolzen. Die Substanz ist unlöslich in Sodalösung, schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in heißem Methanol.

5.008 mg Sbst.: 13.715 mg CO₂, 4.370 mg H₂O.
C₂₈H₄₆O₄. Ber. C 75.34, H 10.31. Gef. C 74.91, H 9.79.

144. Paul Baumgarten: Über die direkte Synthese von 3.5-Dijod-pyridin.

[Aus d. Chem. Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 30. März 1939.)

Im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ ist eine Synthese von 3.5-Dijod-pyridin beschrieben worden. Diese besteht in der Umsetzung von Jod mit dem Dinatriumsalz der ϵ -Oxy- α -imino- β , δ -pentadien-*N*-sulfonsäure, NaO.CH:CH.CH:CH.CH:N.SO₃Na, wobei Substitution an beiden C-C-Doppelbindungen und anschließend unter Abspaltung von Schwefelsäure Ringschluß zum Dijod-pyridin erfolgt. Die Reaktion verläuft aber nur teilweise (zu 20%) im gewünschten Sinne. Offenbar veranlaßt die freigesetzte Mineralsäure weitere Nebenreaktionen; denn, wie in vorliegender Arbeit festgestellt werden konnte, läßt sich allein durch die Anwesenheit eines säurebindenden Mittels während der Umsetzung die Ausbeute an 3.5-Dijod-pyridin fast verdreifachen. Als säurebindende Stoffe kommen nur solche in Frage, die nicht selbst mit Jod reagieren, und in Methanol, in dem die Umsetzung vorgenommen wird, löslich sind. Als besonders brauchbar hat sich Kaliumacetat erwiesen.

Die verbesserte Synthese von 3.5-Dijod-pyridin wurde in folgender Weise durchgeführt: 2.2 g Dinatriumsalz der ϵ -Oxy- α -imino- β , δ -pentadien-*N*-sulfonsäure werden in einer Lösung von 2.2 g Kaliumacetat in 20 ccm Methanol suspendiert und mit 3.9 g Jod unter Schütteln umgesetzt. In kurzer Zeit gehen Jod und Dinatriumsalz unter Erwärmen in Lösung, während sich 3.5-Dijod-pyridin abscheidet. Nach etwa 12-stdg. Stehenlassen wird es abgesaugt, zuerst mit Methanol, dann mit Wasser nachgewaschen. Ausb. 1.85 g. Aus dem Filtrat fallen beim Versetzen mit genügend Wasser bräunliche Krystalle aus, die nach Waschen mit Thiosulfat-Lösung und Umlösen aus Alkohol weiteres Dijod-pyridin (0.05 g) liefern. Das wäßrig-alkoholische Filtrat gibt nach Eindampfen mit Salzsäure, Behandeln des Rückstandes mit Thiosulfat und Natronlauge und Ausziehen mit Äther noch 0.25 g 3-Jod-pyridin. — Gesamtausbeute an 3.5-Dijod-pyridin 1.9 g, d. s. 57.4% d. Th., bezogen auf das angewandte Dinatriumsalz, oder rund 75% d. Th., bezogen auf das angewandte Jod.

¹⁾ P. Baumgarten, B. **72**, 567 [1939].