

Über Derivate der Isocinchomeronsäure und das α, β' -Diaminopyridin

(zweite Mitteilung über Diamine der Pyridinreihe)

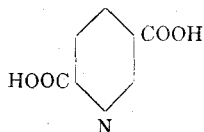
von

Hans Meyer und Friedrich Staffen.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1912.)

Seit den klassischen Arbeiten von Weidel und Herzig über den animalischen Teer¹ ist nichts wesentlich Neues über die Isocinchomeronsäure



veröffentlicht worden, so daß von dieser als Paradicarbonsäure des Pyridins interessanten Substanz keine anderen Derivate als einige Salze bekannt sind, nachdem sich das von Ramsay² beschriebene Chlorid, der Methylester und das Amid nach den Untersuchungen des einen von uns³ als der Dipicolinsäure zugehörig erwiesen haben.

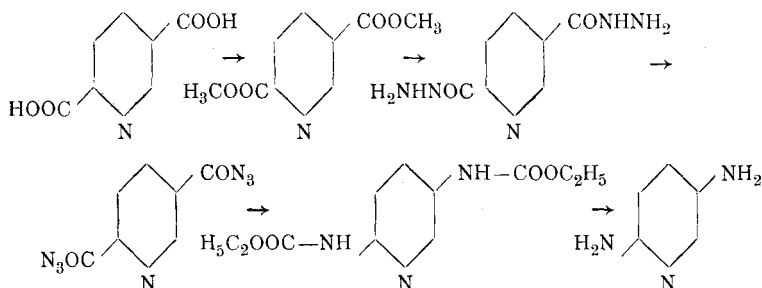
Wir beschreiben im folgenden die wichtigsten Derivate der Isocinchomeronsäure und ihre Überführung in α, β' -Diamino-

¹ Monatshefte für Chemie, *1*, 1 (1880).

² J., 1877, 436; 1878, 438.

³ Hans Meyer, B., *36*, 618 (1903). Monatshefte für Chemie, *24*, 206 (1903).

pyridin, die wir, ebenso wie die Darstellung des α, α' -Diaminopyridins,¹ nach der Curtius-Mohr'schen Methode nach dem Schema



bewirken konnten.

Das α, β' -Diaminopyridin ist etwas beständiger als das Isomere, so daß wir es ohne besondere Schwierigkeiten in genügender Menge rein erhalten konnten; seine Isolierung wird wesentlich dadurch erleichtert, daß es ein schwer lösliches, gut kristallisierendes Jodhydrat gibt.

Ebensowenig wie das α, α' -Diaminopyridin die typischen Reaktionen der Meta- zeigt das α, β' -Diaminopyridin die Reaktionen der Paradiamine der aromatischen Reihe, offenbar bedingt durch die Konjugation der α -ständigen Aminogruppe und des Stickstoffs.² Es wird sehr interessant sein, von diesem Gesichtspunkte aus das Verhalten des β, β' -Diaminopyridins zu studieren, und es sind auch hiezu schon die einleitenden Schritte unternommen worden.

Darstellung der Isocinchomeronsäure.

Die Darstellung der Isocinchomeronsäure haben wir nach dem Verfahren von Dürkopf und Schlaugk, und zwar im wesentlichen, soweit die Bereitung des Aldehydcollidins in Frage kommt, nach den in der Dissertation von Gottfried Plath³ gemachten Angaben ausgeführt.

¹ Hans Meyer und Mally, Monatshefte für Chemie, 33 (1912).

² Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, 26, 1304 (1905).

³ Kiel 1889, p. 32.

Je 75 g Aldehydammoniak wurden mit 170 g Paraldehyd in einem mit Porzellaneinsatz versehenen Hochdruckautoklaven 8 bis 10 Stunden auf 220 bis 230° erhitzt. Der Autoklaveneinhalt wurde mit Salzsäure angesäuert, durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther Verunreinigungen (im wesentlichen Kohlenwasserstoffe) entfernt und hierauf die dunkelrote, saure Lösung auf freiem Feuer stark konzentriert, mit Alkali übersättigt und das Rohcollidin mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Das so erhaltene Collidin, ein bräunliches Öl, ist zur weiteren Verarbeitung schon genügend rein, kann aber durch nochmalige Wiederholung der beschriebenen Operationen noch weiter gereinigt und so als farbloses, durch Fraktionieren und Entfernen geringer Mengen von Picolin konstant bei 174 bis 177° siedendes einheitliches Produkt erhalten werden.

Man erhält im Mittel aus den angegebenen Mengen des Ausgangsmaterials 70 g der einmal fraktionierten Base.

Die Oxydation der Base wurde in üblicher Weise mit Permanganatlösung ausgeführt. Man sorgt dafür, daß, solange die Reaktion energisch verläuft, die Temperatur nicht über 70° steigt, und erhitzt schließlich zum Sieden. Wir haben in jeder Partie 100 g Collidin und die berechnete Menge Permanganat, in 9 l Wasser gelöst, angewendet. Das Permanganat ist dann nach wenigen Stunden verbraucht. Die vom Braunstein getrennten Filtrate und Waschwässer wurden mit Salzsäure genau neutralisiert und stark konzentriert. Nach dem Erkalten wird mit viel starker Salzsäure versetzt und stark mit Eiswasser gekühlt. Dabei entwickelt sich etwas Stickstoffdioxyd, das als solches nachgewiesen werden konnte.

Nach einigem Stehen in der Kälte, rascher bei energischem Rühren, oder Impfen mit Isocinchomeronsäure, krystallisiert die Säure in Form eines schweren Krystallmehls aus. Wenn auch die Säure außerordentlich schwer löslich ist, so bildet sie doch leicht hartnäckig übersättigte Lösungen und es empfiehlt sich daher, mit dem Abfiltrieren des Produktes mindestens einen Tag zu warten.

Das Oxydationsprodukt wurde zur Entfernung unorganischer Beimengungen wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann bei 100° getrocknet. Die Ausbeute an diesem schon

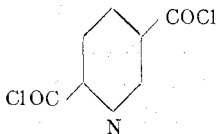
ziemlich reinen Präparat, das den in der Literatur für die Isocinchomeronsäure angegebenen Schmelzpunkt 237° zeigt, beträgt im Mittel 45 g.

Sie zeigt die von Weidel und Herzig angegebenen Reaktionen mit Bleiacetat und Ferrosulfat und konnte unschwer in das charakteristische, schön krystallisierende, bei 153° schmelzende saure Ammoniumsalz übergeführt werden.

Durch Umkrystallisieren oder durch Regenerieren aus ihren Salzen kann der Schmelzpunkt der Säure nicht verändert werden. Führt man aber, wie wir später gefunden haben, das Rohprodukt in den Dimethylester über und zerlegt diesen nach vorhergehender Reinigung, so erhält man durch Verseifung eine nunmehr konstant bei 154° (unter Zersetzung) schmelzende, aber immer noch kleinkrystallinische Isocinchomeronsäure.

Es führt also hier, wie auch sonst in der Reihe der Pyridincarbonsäuren, die Reinigung über den Ester zu Produkten von einer Reinheit, wie sie durch andere Methoden nicht erzielt werden kann.

Isocinchomeronsäurechlorid.



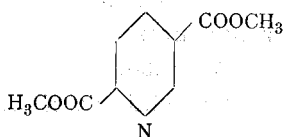
Das Chlorid der α, β' -Pyridincarbonsäure haben schon Weidel und Herzig mittels Phosphorpentachlorids dargestellt. Sie beschreiben es als eine in Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 57 bis 59° .

Wesentlich einfacher ist dieses Derivat in folgender Weise zu erhalten: Je 5 g Säure werden mit überschüssigem Thionylchlorid so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Dies pflegt nach 8 bis 10 Stunden der Fall zu sein. Man destilliert das überschüssige Thionylchlorid im Kochsalzbad ab und läßt im evakuierten Exsikkator über Ätzkali erstarren. Die gelbliche Krystallmasse wird dann auf Ton gepreßt und aus heißem Petroläther umkrystallisiert. Man

erhält so schöne, zu Drusen vereinigte Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 59° .

In wasserfreiem Benzol ist das Chlorid sehr leicht löslich. Es ist schon nach einmaligem Umkrystallisieren vollkommen farblos.

Isocinchomeronsäuredimethylester.



Je 5 g Säure wurden in der oben beschriebenen Weise mit Thionylchlorid behandelt und das so erhaltene Rohprodukt unter guter Kühlung mit eiskaltem Methylalkohol versetzt. Nach Ablauf der ziemlich heftigen Reaktion wird noch kurz aufgekocht und der entstandene Ester in üblicher Weise aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Er wird nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle in Form schöner, farbloser, farnkrautähnlich ausgebildeter Krystalle vom Schmelzpunkt 164° erhalten. Die Methoxylbestimmung lieferte den erwarteten Wert.

0·1988 g ergaben 0·4800 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	31·8	31·9

Noch rascher und mit vorzüglichen Ausbeuten kann man den Ester erhalten, wenn man die Säure mit der vierfachen Menge trockenen Methylalkohols und etwas konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt oder auch bloß lange Zeit stehen läßt. Der so erhaltene Ester schmilzt ebenfalls konstant bei 164° und war nach dem Ergebnis der Analyse vollkommen rein.

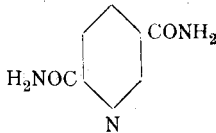
0·2051 g lieferten 0·4907 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O.....	31·8	31·6

Der Isocinchomeronsäureester ist in heißem Wasser reichlich löslich und läßt sich daraus in hübschen Nadeln erhalten. Kocht man ihn aber nur kurze Zeit mit Wasser, so wird er verseift, was sich am Auftreten der Ferrosulfatreaktion erkennen läßt, welche die vorsichtig bereitete Lösung des Esters in Wasser nicht zeigt. Aus diesem Ester wird, wie schon weiter oben erwähnt, eine Isocinchomeronsäure gewonnen, deren konstanter Schmelzpunkt bei 254° (unter Zersetzung) liegt, also weit höher als der bisher angenommene (237°).

Isocinchomeronsäurediamid.



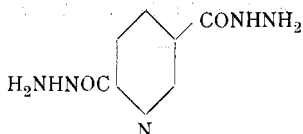
Dies Derivat läßt sich sowohl durch Erhitzen des Esters mit wässrigem Ammoniak (je 2 g Ester wurden mit 10 cm³ konzentrierter Ammoniaklösung 5 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt) als auch mittels des Chlorides in der Kälte erhalten. Es bildet ein farbloses, schweres Krystallpulver, das nur in siedendem Nitrobenzol, aus dem es umkrystallisiert wurde, genügend löslich ist. Die meisten organischen Lösungsmittel nehmen das Amid nur spurenweise, Wasser sehr schwer auf. Das Amid schmilzt bei 310° unter Zersetzung. Es gibt schon in der Kälte die Ferrosulfatreaktion.

0·1644 g ergaben bei $b = 752 \text{ mm}$ und $t = 18^\circ$ 36·30 cm feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	25·5	25·1

Isocinchomeronsäuredihydrazid.



5 g Dimethylester wurden in siedendem Äthylalkohol gelöst und auf Zusatz von 5 g Hydrazinhydrat drei Viertelstunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dabei färbte sich die Flüssigkeit gelb und erfüllte sich nach und nach mit einer gelblichen krystallinischen Ausscheidung.

Letztere wurde abgesaugt und mit Chloroform ausgekocht.

Der in Chloroform unlösliche Anteil ließ sich aus siedendem Wasser, worin er schwer löslich ist, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisieren und wurde so in kleine, fast farblose prismatische Nadeln verwandelt, die beim raschen Erhitzen bei 268 bis 269° unter Zersetzung schmelzen (Badtemperatur 235°, Erhitzungsdauer bis zum Schmelzen 2 1/2 bis 3 Minuten). Beim langsamen Erhitzen verändert sich die Substanz allmählich und zersetzt sich erst über 370°. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Hydrazid fast gar nicht, in Wasser schwer löslich; die Lösung reduziert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung momentan unter prächtiger Spiegelbildung.

Die Bestimmung des Stickstoffs gelang ohne sichtbaren Anstand, lieferte aber sowohl nach Dumas als nach Strache etwas zu niedrige Werte.

- I. 0.0978 g gaben nach Dumas bei $b = 744 \text{ mm}$ und $t = 20^\circ$ $30 \cdot 1 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.
- II. 0.1267 g gaben nach Dumas bei $b = 740 \text{ mm}$ und $t = 23^\circ$ $40 \cdot 1 \text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
N	35.9	34.3	34.5

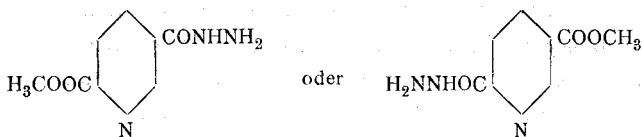
- III. 0·1369 *g* gaben nach Strache bei $b = 736 \text{ mm}$ und $t = 26^\circ 33\cdot4 \text{ cm}^3$ Stickstoff.
 IV. 0·1054 *g* gaben nach Strache bei $b = 736 \text{ mm}$ und $t = 26^\circ 27\cdot0 \text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		III	IV
N	28·7	26·8	27·4

Es wurde noch speziell darauf geprüft, ob die Substanz ganz methoxylfrei sei. Die Bestimmung nach Zeisel verlief vollständig negativ.

Isocinchomeronsäuremethylestermonohydrazid.



Der bei der Darstellung des Dihydrazids durch Extraktion mit Chloroform erhaltene Anteil bildet, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, glänzende, gelbe Schüppchen, die auch beim Behandeln mit Tierkohle und beim Umkrystallisieren aus anderen Lösungsmitteln nicht vollkommen farblos erhalten werden konnten. Schöne Nadeln aus Wasser oder Aceton sowie aus Benzol. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. Schmelzpunkt 173° (unter Zersetzung). Gibt die Reaktion mit Ferrosulfat, was dafür spricht, daß die α -Stellung keine Estergruppe trägt.

0·1775 *g* lieferten 0·2104 *g* Jodsilber.

0·1293 *g* gaben nach Dumas $25\cdot20 \text{ cm}^3$ Stickstoff bei $b = 744 \text{ mm}$ und $t = 21^\circ$.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	15·9	15·6
N	21·5	21·6

Man kann die Bildung dieses Nebenproduktes ganz vermeiden, wenn man bei der Darstellung des Dihydrazids die doppelte Menge Hydrazinhydrat verwendet und 3 bis 4 Stunden lang kocht. Man erhält dann das Dihydrazid in fast theoretischer Ausbeute.

Dibenzalisocinchomeronsäuredihydrazid.

Dieses Derivat kann sowohl durch Erhitzen der Komponenten ohne Lösungsmittel als auch durch andauerndes Schütteln der wässrigen Hydrazidlösung mit Benzaldehyd erhalten werden. Aus viel siedendem Alkohol kleine, farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 290° . Unlöslich in Wasser, Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol und Aceton. In Kalilauge mit schwach gelber Farbe löslich und daraus mit Salzsäure wieder farblos fällbar.

0·1118 g gaben nach Dumas bei 744 mm Druck und $t = 26^{\circ}$ $19\cdot10\text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	18·9	18·5

Diorthochlorbenzalisocinchomeronsäuredihydrazid.

Schüttelt man eine wässrige oder schwach salzsaure Lösung von Isocinchomeronsäuredihydrazid mit *o*-Chlorbenzaldehyd oder erhitzt man das Dihydrazid kurze Zeit mit dem Aldehyd auf den Siedepunkt des letzteren, so erhält man das Kondensationsprodukt als weiße, feinpulverige Substanz. In Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther unlöslich. Farblose, glänzende Blättchen aus Eisessig. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 308° .

0·2232 g lieferten 0·1433 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	16·2	15·9

Divanillidenisocinchomeronsäuredihydrazid.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Isocinchomeronsäurehydrazids mit der berechneten Menge einer ebenfalls wässrigen Lösung von Vanillin und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad, so scheidet sich eine intensiv gelbe, krystallinische Substanz ab, die abgesaugt und mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Sie schmilzt bei 264 bis 266°, beginnt aber schon früher sich zu verfärben. In Benzol, Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther ist sie so gut wie gar nicht löslich. Aus Eisessig läßt sie sich zwar umkrystallisieren und wird so in Form intensiv gelber Nadeln erhalten, aber sie hält dann das Lösungsmittel so hartnäckig fest, daß es durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Ätzkali nicht entfernt werden kann. Versucht man aber, bei höherer Temperatur zu trocknen, so tritt bereits teilweise Zersetzung, kenntlich am Auftreten eines starken Vanillingeruches, ein. Dieser Vanillingeruch macht sich auch bemerkbar, wenn man die Substanz in Ammoniak löst und durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausfällt. Es wurde daher zur Analyse das Rohprodukt genommen, das begreiflicherweise einen nicht genau stimmenden Wert ergab.

0.2146 g lieferten nach Dumas bei 742 mm Druck und $t = 30^{\circ} 29.5 \text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	15.1	14.5

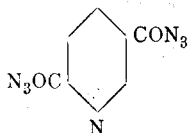
Gelegentlich der Untersuchung der Aldehydkondensationsprodukte der übrigen Pyridincarbonsäuren haben Hans Meyer und Mally schon gefunden, daß, während die hydroxylfreien Aldehyde mit den Pyridincarbonsäurehydraziden farblose oder nur ganz schwach gelbliche Derivate geben, die sich in Alkalien und Säuren fast oder ganz farblos lösen, die an sich auch höchstens gelblichen Vanillinderivate mit Basen und Säuren deutliche Halochromie zeigen.

Diese Erscheinung zeigt sich nun bei dem Vanillinderivat der Isocinchomeronsäure in besonders ausgeprägtem Maße.

Auf Zusatz von etwas Mineralsäure färbt sich die Substanz intensiv rot. Fügt man nun Alkohol hinzu, so löst sie sich langsam mit gelber Farbe, die bei Wasserzusatz in Orange umschlägt.

Ammoniak färbt die Substanz zuerst rot, dann orange und löst schließlich bei geringem Überschuss auf. In Kalilauge löst sie sich mit intensiv gelber Farbe. Fügt man nun vorsichtig Salzsäure hinzu, so entsteht ein leuchtend roter Niederschlag.

Isocinchomeronsäurediazid.



Je 4 g Dihydrazid werden in 400 g Wasser, welches die berechnete Menge Salzsäure enthält, in der Kälte aufgelöst und dann die Lösung von 3 g Natriumnitrit in zirka 30 cm^3 Wasser einfließen gelassen.

Die bald ausfallende, weiße, flockige Ausscheidung wird nach einigem Stehen in der Kälte abgesaugt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das so erhaltene lockere Pulver läßt sich aus trockenem Äther umkrystallisieren. Das nunmehr reine Diazid bildet kleine, farblose Prismen, die bei 114° unter Zersetzung schmelzen und gleich darauf mit Knall explodieren. Das Diazid ist geruchlos, reizt aber die Nasenschleimhaut. Es ist löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. Gegen Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, besitzt es ziemliche Resistenz, was sich darin äußert, daß die Eisensulfatreaktion erst bei starkem Erhitzen auftritt. Trotz der niedrigen Explosionstemperatur ließ sich die Substanz anstandslos nach Dumas analysieren.

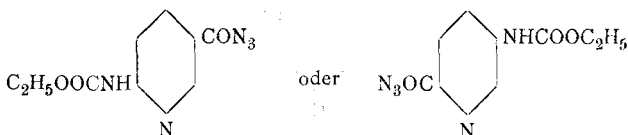
0.0838 g gaben bei $b = 744 \text{ mm}$ und $t = 20^\circ$ 33.6 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	45.2	44.7

Die eingedampften Mutterlaugen von der Diazid darstellung hinterließen neben anorganischen Salzen eine bräunliche, krystallinische Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Tierkohlezusatz als weißes, mikrokristallinisches Pulver erhalten wurde. Die stark saure Substanz, die auch von heißer Sodalösung aufgenommen wird, schmilzt unter Zersetzung bei 307°. Mit Ferrosulfat gibt sie die Reaktion der α -substituierten Pyridinderivate. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert. Zur weiteren Untersuchung mangelte es an Material.

α, β' -Monoäthylurethylpyridilazyd.

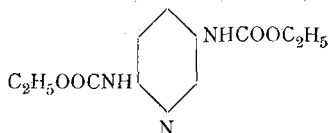


1 g vollkommen trockenes Diazid wurde mit der 20 bis 30fachen Menge absoluten Äthylalkohols unter Feuchtigkeitsabschluß am Rückflußkühler erhitzt. Bereits bei gelinder Wärme trat unter Stickstoffentwicklung Lösung ein. Beim folgenden Kochen schied sich ein in farblosen Nadeln krystallisierendes Produkt ab, das, aus Chloroform oder Aceton umkrystallisiert, feine, farblose, verfilzte Nadeln bildet, die bei 153° unter Explosion schmelzen, also noch den unveränderten Azidrest enthalten müssen. Die Substanz, die in Äther und Petroläther unlöslich ist, besitzt der Methoxylbestimmung nach die Formel eines Äthylurethylpyridylazids.

0·1101 g lieferten 0·1118 g Jodsilber.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O.....	19·2	19·5

α, β' -Diäthylurethylpyridin.



Entfernt man das oben beschriebene Derivat nicht aus dem Reaktionsgemisch, so geht es bei weiterem Kochen wieder

in Lösung. Es ist hierzu zirka 16 stündiges Kochen notwendig. Man filtriert dann von Verunreinigungen ab und versetzt das schwach bläulich fluoreszierende Filtrat mit Wasser. Dadurch wird ein reichlicher Niederschlag weißer Flocken erzeugt, der, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 198 bis 199° liefert. Die Analyse beweist das Vorliegen von Diäthylurethan.

0·1496 g gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·2722 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	35·6	34·9

Bemerkenswert ist, daß hier die Abspaltung des Äthoxyrestes ganz leicht in zwei Stunden quantitativ erfolgt, während nach Hans Meyer und Mally das entsprechende Derivat der Dipicolinsäure große Resistenz gezeigt hat.

Das Diäthylurethan der Isocinchomeronsäure ist sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger in Benzol und Äther. In Petroläther ist es unlöslich. Aus der Mutterlauge kann man durch Eindampfen noch etwas verunreinigtes Urethan gewinnen. Wird dasselbe mit Benzol gekocht, so geht es bis auf geringe Mengen einer braunen Substanz in Lösung. Letztere ist es, welche der Mutterlauge die blaue Fluoreszenz erteilt. Weder das Mono- noch das Diäthylderivat geben die Ferrosulfatreaktion.

α , β' -Methylurethylpyridylazid.

2 g Diazid wurden auf die für die Gewinnung des Monoäthylderivates angegebene Weise behandelt, nur wurde die 80 bis 100fache Menge absoluten Methylalkohols verwendet. Nach halbstündigem Kochen beginnt die Ausscheidung eines Niederschlages, dessen Menge sich nach Ablauf einer weiteren Viertelstunde nicht mehr vermehrt. Aus Chloroform umkrystallisiert, bildet das Reaktionsprodukt weiße, zu Warzen gruppierte Nadelchen, die bei raschem Erhitzen zwischen 80 bis 100° explodieren, beim langsamen Erhitzen über Gelb, Orange und Braun sich verfärben und erst über 270° ohne Verpuffung schmelzen.

Die Substanz ist löslich in Aceton, woraus sie auch in hübschen Nadelchen krystallisiert, und in Benzol; unlöslich in Äther und Petroläther.

Bemerkenswerterweise läßt sich die Substanz unverändert aus Äthylalkohol umkrystallisieren.

0·1094 g lieferten 0·1201 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH ₃ O	14·0	14·5

α , β' -Dimethylurethylpyridin.

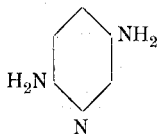
Beim acht- bis zehnstündigen Kochen mit Methylalkohol geht das beschriebene Produkt in Lösung. Man destilliert nunmehr die Hauptmenge des Alkohols ab, filtriert von geringen Mengen von Verunreinigungen und läßt erkalten. Das Dimethylurethan fällt aus und kann aus Äthylalkohol umkrystallisiert werden, der es in Form farbloser, glitzernder Nadelchen absetzt, die konstant bei 206 bis 207° schmelzen, wobei Zersetzung eintritt. Es ist löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, Eisessig; unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Mit Ferrosulfat tritt keine Reaktion ein. Die Mutterlauge zeigt bläuliche Fluoreszenz.

0·1155 g lieferten bei der Methoxybestimmung 0·2874 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CHO	27·6	27·1

α , β' -Diaminopyridin.



Versuche, das α , β' -Diaminopyridin in gleicher Weise darzustellen wie das α , α' -Diaminopyridin, führten nicht zu sonderlich

guten Resultaten. Es wurde so eine unscharf zwischen 40 bis 80° schmelzende krystallinische Substanz erhalten, die zwar, wie die späteren Versuche zeigten, im wesentlichen aus dem gesuchten Produkt bestand, sich aber nicht recht reinigen ließ.

Dagegen führte die Beobachtung, daß das α , β' -Diaminopyridin ein in Jodwasserstoffsäure schwer lösliches Jodhydrat bildet, zu einer guten Darstellungsmethode.

Je ein Teil Urethan wurde mit der fünf- bis sechsfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·8 bis 1·9, 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisierten hellgelbe Nadelchen und Blättchen aus, die sich nach dem Absaugen, Waschen mit absolutem Alkohol, in dem sie schwer löslich sind, Abpressen auf Ton und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure als reines α , β' -Diaminopyridinjodhydrat erwiesen. Umkrystallisieren aus Alkohol läßt sich zwar mit kleinen Mengen durchführen, führt aber zu partieller Zersetzung und ist auch, wie aus den Resultaten der Analyse hervorgeht, unnötig.

0·1775 g wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Silbernitratlösung gefällt. Es wurden 0·2280 g Jodsilber gefunden.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
HJ	70·1	69·9

Eine Titration mit Phenolphthalein als Indikator bestätigte das Resultat der gravimetrischen Bestimmung.

0·2248 g verbrauchten 12·3 cm^3 N_{10} -Kalilauge.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
HJ	70·1	70·0

Zur Isolierung des freien Diaminopyridins wurde das Jodhydrat mit der eineinhalb- bis zweifachen Menge gepulverter Pottasche verrieben, mit Benzol überschichtet und so viel

Wasser zugesetzt, als zur Lösung der festen Bestandteile erforderlich erschien. Durch das Kölbchen, in welchem das Gemisch nunmehr am Rückflußkühler auf dem Wasserbad drei Stunden lang erhitzt wurde, um das durch Benzol nicht eben leicht extrahierbare Diaminopyridin sicher aus der wässrigen Schicht zu entfernen, reichte ein Rohr, das ständig Kohlendioxyd hindurchließ, wodurch gute Durchmischung erzielt und der störende Einfluß des Luftsauerstoffes ausgeschaltet werden konnte.

Die noch heiße Benzollösung wurde abgetrennt, durch ein doppeltes, trockenes Faltenfilter gegossen und das Benzol im Kohlendioxydstrom abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einer schwach rötlichen Krystallmasse, die der Analyse nach das nahezu reine Diaminopyridin bildet.

0·1097 g gaben bei 744 mm Druck und $t = 23^{\circ}$ 37·2 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	38·5	37·2

Kleine Mengen dieses Rohproduktes lassen sich durch Lösen in Alkohol oder Benzol und Fällen mit Petroläther umkrystallisieren. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 110°, die sich an der Luft und im Licht rasch rot färben.

Das Diaminopyridin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Äther. In Petroläther ist es unlöslich.

Mit stärkeren Säuren, nicht aber mit Kohlensäure, bildet es Salze, von denen das schwer lösliche Jodhydrat schon beschrieben wurde. Mittels Chlorsilbers kann man aus diesem Salze leicht das Chlorhydrat darstellen, das in farblosen, langen Nadeln krystallisiert. Es ist in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich und verleiht diesen Lösungen, ebenso wie das freie Diamin, intensive blaue Fluoreszenz, mittels deren selbst Spuren der Substanz nachgewiesen werden können.

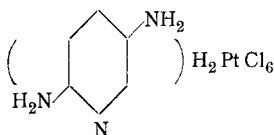
Versetzt man die konzentrierte wässrige Lösung des Chlorhydrates unter Kühlung mit 10prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure, so erhält man ein Chloroplatinat in schönen, glänzenden, goldgelben Schüppchen, das sehr leicht zersetzlich ist und deshalb nicht umkrystallisiert werden konnte.

0·2178 g lieferten 0·0823 g Platin.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	37·6	37·8

Der Analyse nach besitzt das Salz die Formel



Es ist also analog konstituiert wie die Salze der Monoaminopyridine: hier wie dort erscheint der Pyridinstickstoff unfähig, sich an der Salzbildung zu beteiligen.

Goldsalzlösungen werden ebenso wie ammoniakalische Silberlösung von der Lösung des Diaminchlorhydrates reduziert, letztere erst in der Wärme und unter Spiegelbildung.

Mit Eisenchlorid gibt das Diamin eine intensive rotgelbe Färbung. Die typischen Reaktionen der aromatischen Paradiamine zeigt es nicht. Es gibt auch keine Carbylaminreaktion.

Ein Benzoylderivat wird erhalten, wenn man die Lösung des Diamins in Kalilauge einige Zeit mit Benzoylchlorid schüttelt und die feste, gelbbraune Ausscheidung wiederholt und unter Tierkohlezusatz aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Feine, farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 229 bis 230°. Löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser.

Zur Ausführung einer Analyse fehlte es an Material.