

Über das β -Nitropyridin und einige seiner Reduktionsprodukte

von

Franz Friedl.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1913.)

Kürzlich¹ wurde von mir die bemerkenswerte Tatsache mitgeteilt, daß die Nitrierung des Pyridins durch Salpetersäure bei hohen Temperaturen möglich ist, es wurde ferner gezeigt, daß beträchtliche Mengen von Nitropyridin entstehen, wenn Kaliumnitrat in ein erhitztes Gemisch von Pyridin und Schwefelsäure vorsichtig eingetragen wird. Ich war seither bestrebt, diese Methode, der einige Mängel anhafteten und die Darstellung größerer Mengen von Nitropyridin mühevoll gestalteten, zu verbessern und speziell das Eintragen von Salpeter auf eine einfachere Art zu bewerkstelligen. Als zweckmäßig erwies es sich, den Salpeter in hochkonzentrierter Salpetersäure zu lösen und diese Lösung auf das Gemisch von Pyridin und Schwefelsäure tropfen zu lassen. Mit Hilfe dieser Arbeitsweise, welche einen regelmäßigen Zusatz des Nitrierungsgemisches ermöglichte, konnten jene Bedingungen leicht festgestellt werden, die zu den besten Ausbeuten führten. Nachdem nunmehr die Möglichkeit gegeben war, größere Mengen von Nitropyridin leicht darzustellen, habe ich das Studium der Eigenschaften dieser interessanten Verbindungen weiter fortgeführt.

¹ Ber., 45, 482 (1912).

In meiner ersten Arbeit¹ konnte gezeigt werden, daß Nitropyridin durch energische Reduktionsmittel in saurer Lösung quantitativ in β -Aminopyridin übergeführt wird, wodurch ein einwandfreier Beweis für die Stellung der Nitrogruppe im Pyridinkern erbracht werden konnte. Diese Analogie des Nitropyridins mit den Nitroverbindungen der Benzolreihe ließ es möglich erscheinen, durch Anwendung alkalischer Mittel partielle Reduktion unter Zusammentritt zweier Moleküle der Nitroverbindung zu erzielen. Tatsächlich gelang es durch zweckmäßige Wahl der reduzierenden Agenzien, Azoxy-, Azo- und Hydrazopyridin darzustellen.² Das erste Reduktionsprodukt, welches isoliert wurde, war Azoxypyridin, welches durch Einwirken von arseniger Säure nahezu quantitativ aus Nitropyridin erhalten werden konnte. Der Azoxykörper läßt sich durch alkoholische Kalilauge und Zinkstaub vollständig zu Azopyridin reduzieren und dieses geht bei Behandlung mit wässriger Kalilösung und Zinkstaub in Hydrazopyridin über. Versuche, den Hydrazokörper weiter zu reduzieren, blieben erfolglos, dagegen konnte er leicht in alkalischer, speziell in alkoholischer Lösung zum Azokörper oxydiert werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung von β -Nitropyridin.

In einem 500 cm^3 Fraktionier-Schottkolben werden 20 g reinstes wasserfreies Pyridin mit 40 g 100prozentiger Schwefelsäure versetzt. Auf dieses Gemisch, das im Ölbad auf 290 bis 300° erhitzt wird, läßt man eine Lösung³ von 40 g Kaliumnitrat in 80 g Salpetersäure (spez. Gew. 1·5) in sehr kleinen Tropfen vollkommen regelmäßig im Verlauf von 2½ bis 3 Stunden einwirken. Den Zulauf des Nitrierungsgemisches kann man in

¹ Ber., 45, 482 (1912).

² Das Arbeiten mit dem Azoxy- und Azopyridin verursacht ganz analog dem Azobenzol heftig brennende Hautausschläge.

³ Die Löslichkeit des Salpeters in konzentrierter Salpetersäure ist eine außerordentlich große. Wie Gruschoff, Ber. 37, 1481 (1904), zeigte, beruht diese Löslichkeit auf der Bildung von sauren Salzen.

vorteilhafter Weise durch einen Trichter mit ausgezogener Capillare erfolgen lassen, wobei man Sorge tragen muß, daß sich diese nicht verstopft, was durch etwas vorgelegte Glaswolle leicht zu vermeiden ist. Außerdem ist für eine gute Kühlung der Vorlage zu sorgen, da jeder einfallende Tropfen des Nitrierungsgemisches eine heftige Reaktion auslöst und leicht Verluste entstehen können. Nach Beendigung des Zulaufes der Salpetersäure bleibt beim Erkalten im Kolben ein Kuchen von Kaliumbisulfat, der neben geringen Mengen von Nitropyridin und Pyridin Substanzen enthält, auf die im Anhang zurückgekommen wird. Das Destillat besteht der Hauptsache nach aus einer salpetersauren Lösung von Pyridin und Nitropyridin, welche nach dem Versetzen mit Natriumcarbonat im Überschuß und etwas Lauge ausgeäthert wird. Durch Lauge wird die vorher gelb gefärbte sodaalkalische Lösung intensiv rot, welche Färbung nach einiger Zeit verblaßt. Nach dem Ausäthern wird der Äther und das Pyridin abdestilliert; der ölige roßbraune Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit. Beim Abdestillieren des Äthers und des überschüssigen Pyridins treten infolge der leichten Flüchtigkeit des Nitropyridins unvermeidliche Verluste auf. Die Ausbeute beträgt 4 g. Die Reinigung erfolgt zweckmäßig über das Nitrat, welches sehr leicht und ohne Verluste aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Das Nitropyridin bildet rein weiße lange Nadeln, die bei 41° schmelzen und bei 216° (unk.) sieden. Es läßt sich mit Wasserdampf destillieren und ist auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. Die vollkommen reine Substanz besitzt einen nur ganz schwachen nicht unangenehmen Geruch, während das vollkommen pyridinfreie Rohprodukt einen ziemlich intensiven Geruch, herrührend von einer Verunreinigung, besitzt. In gleicher Weise wie der freien Base kommt auch ihren Salzen eine außerordentliche Krystallisationsfähigkeit zu.

* Es wurden dargestellt neben dem schon früher analysierten Nitrat das Chlorhydrat, Sulfat, Gold- und Platinsalz und das Silberdoppelsalz.

Das Chlorhydrat wird erhalten aus der alkoholischen Lösung von Nitropyridin und alkoholischer Salzsäure. Es bildet fettig glänzende, weiße Krystallblättchen und schmilzt bei 154°.

0·1505 g Substanz verbrauchten $9\cdot5\text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ NaOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl}$
HCl	23·04	22·75

Das Sulfat wird erhalten beim Eindunsten einer schwefel-sauerer Lösung von Nitropyridin im Vakuum, es ist kristal-linisch und sehr hygroskopisch.

0·1300 g verbrauchten $11\cdot3\text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ NaOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$
H_2SO_4	42·60	44·14

Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Nitropyridin mit Goldchlorid in der Wärme krystallisiert beim Erkalten nach einigem Stehen in büschelförmig angeordneten langen zitronen-gelben Nadeln das Goldsalz aus und schmilzt bei 140° .

0·2415 g Substanz lieferten 0·1021 g Au.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl})\text{AuCl}_3$
Au	42·28	42·48

Das Platinsalz entsteht beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Nitropyridin mit Platinchlorid. Es bildet rein gelbe, glänzende breite Krystallnadeln, die bei 254° sich zu zersetzen beginnen.

0·2195 g Substanz lieferten 0·0650 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$
Pt	29·62	29·61

Silberdoppelsalz: Eine alkoholische Lösung von 2 Mol Nitropyridin versetzt man mit einer wässerigen Lösung von 1 Mol AgNO_3 . Das ausfallende Salz bringt man durch Erwärmen in Lösung und läßt langsam erkalten. Das Salz krystallisiert in rein weißen, glänzenden langen Nadeln und schmilzt bei 175 bis 176°.

0·4012 g Substanz lieferten 0·1355 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{AgNO}_3$
Ag	25·49	25·83

Azoxyipyridin.

5 g Nitropyridin (2 Mol) werden mit einer Lösung von 6 g arseniger Säure (1 Mol) und 8 g Ätznatron (9 Mol) in 80 cm^3 Wasser durch 1 Stunde lebhaft am Rückflußkühler unter häufigem Schütteln gekocht. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich rötlich. Nach Beendigung der Reaktion erstarrt das am Boden befindliche Öl, außerdem scheiden sich aus der Reaktionsflüssigkeit lange Krystallnadeln vom Azoxykörper aus. Nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser wird aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Mit Äther kann man noch den Rest aus der alkalischen Mutterlauge extrahieren. Ausbeute 90%. Beim langsamen Erkalten der wässerigen Lösung scheiden sich prachtvolle seidenglänzende Nadeln ab, die bei 130 bis 131° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Die Reduktion mit arseniger Säure ergab die besten Resultate, während Natriummethylat eine weiter gehende Reduktion bewirkt und zu einem Gemisch von Körpern führt, aus denen wohl der Azoxykörper isoliert werden konnte, aber nie in jener Reinheit wie bei der Einwirkung von arseniger Säure.

Das Azoxyipyridin ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Wasser, Ligroin, Äther.

0·1916 g Substanz lieferten 0·4188 g CO₂ und 0·0677 g H₂O.

0·1890 g Substanz lieferten 46 cm³ N bei 18° und 755 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₅ H ₄ N ₂) ₂ O
C	59·62	60
H	3·95	4
N	27·99	28

Azopyridin.

5 g Azoxypyridin werden in 60 cm³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 2 g Natron in 4 cm³ Wasser und 6 g Zinkstaub am Rückfluß gekocht. Nach ungefähr einer halben Stunde wird vom Zinkstaub die intensiv rotbraune Lösung abfiltriert und mit 100 cm³ Wasser versetzt. Nach Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade läßt man langsam erkalten, wobei sich der Azokörper in Nadeln abscheidet. Ausbeute nahezu theoretisch. Aus viel Wasser umkrystallisiert, bildet er orangerote Nadeln, die bei 142° eine rotbraune Schmelze liefern. Die Reduktion vom Azoxykörper mittels Eisenfeile führte wohl zum Azokörper, doch konnte er nicht frei von einer kleinen Menge Azoxypyridin erhalten werden, auch treten bei der Destillation zu große Verluste auf, welche bei der Reduktion in alkalischer Lösung mit Zinkstaub vermieden werden.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Äther, schwer in Wasser und Ligroin.

0·2010 g Substanz lieferten 0·4783 g CO₂ und 0·0802 g H₂O.

0·0945 g Substanz lieferten 25·7 cm³ N bei 21° und 743 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₈ N ₄
C	64·89	65·22
H	4·46	4·35
N	30·46	30·44

Hydrazopyridin.

3 g Azopyridin werden in 40 cm^3 Alkohol gelöst, zur heißen Lösung 40 cm^3 $\frac{2}{n}$ NaOH zugefügt, hierauf 5 g Zinkstaub und unter Durchleiten von Wasserstoff, um den Luftsauerstoff abzuhalten, gekocht. Nach ungefähr 20 Minuten tritt Entfärbung ein, gleichzeitig destilliert man einen großen Teil des Alkohols ab. Man läßt nun unter ununterbrochenem Durchleiten von Wasserstoff erkalten, kühlt den Kolbeninhalt noch mit Eis, saugt nach 2 Stunden rasch den ausgeschiedenen Hyrazokörper mit dem Zinkstaub ab, wäscht wiederholt mit kaltem Wasser, um das freie Alkali zu entfernen. Der Rückstand wird in einen Kolben gebracht, mit 40 cm^3 Alkohol übergossen und unter Durchleiten von Wasserstoff zum Sieden erhitzt, vom Zinkstaub abgesaugt und in einer Wasserstoffatmosphäre eingedunstet. Aus der ganz schwach gelb gefärbten Lösung scheiden sich dann langsam derbe, vollkommen farblose Nadeln vom Hydrazopyridin ab, die sich bei 190° rötlich verfärben und bei 202° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute 80%. Einmal rein ist der Hyrazokörper sehr beständig. Bei Gegenwart von Alkali wird er bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze rasch zu Azopyridin oxydiert. Er ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, nahezu unlöslich in Äther, Ligroin, Wasser.

0·1944 g Substanz lieferten 0·4591 g CO_2 und 0·0955 g H_2O .

0·1008 g Substanz lieferten 27·4 cm^3 N bei 19° und 735·5 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4$
C	64·40	64·52
H	5·49	5·38
N	30·35	30·10

Anhang.

Es mögen hier kurz einige Versuche angeführt werden, bei denen eine Nitrierung des Pyridins ohne Salpeter beobachtet wurde.

Kocht man Pyridin mit nur ganz wenig überschüssiger hochkonzentrierter HNO_3 durch 24 Stunden, so läßt sich das Entstehen geringer Mengen von Nitropyridin konstatieren.

Werden Salpetersäuredämpfe durch siedendes Pyridinnitrat geleitet, wobei viel Pyridin in die Vorlage destilliert und dadurch der Reaktion entzogen wird, so tritt eine teilweise Nitrierung ein. Bei einem derartigen Versuche wurden aus 50 g Pyridinnitrat 2 g eines Basengemisches isoliert, welches in vier feste krystallisierte Körper zerlegt werden konnte, von denen einer Nitropyridin war, während die anderen drei Körper folgende Schmelzpunkte zeigten: 80° , 120° und 258° . Der höchstschmelzende Körper bildete gelbe Blättchen, die sich in Lauge mit tiefgelber Farbe lösten. Ähnliche Resultate wurden erzielt beim Einleiten von Stickoxyden in siedendes Pyridinnitrat. Die isolierten Mengen waren alle zu gering, um sie reinigen und analysieren zu können.

Verwendet man an Stelle des flüchtigen Pyridinnitrates das gegen Temperatur viel beständigere Pyridinsulfat, so entsteht ebenfalls Nitropyridin in Ausbeuten von 1 bis 2%, jedoch der größte Teil des Reaktionsproduktes besteht aus anderen Substanzen basischer Natur. Dieses Reaktionsprodukt, welches in seinem Verhalten ganz ähnlich ist jener Substanz, die bei der Nitrierung mit Salpeter in dem Reaktionskolben zurückbleibt, stellt ein gelbes Öl dar, das bei 240 bis 300° übergeht und ein aus Wasser oder Alkohol in kleinen warzenförmigen Gebilden krystallisierendes Nitrat vom Schmelzpunkt 230° liefert. Aus der wässrigen Lösung des Öles kann man mit Pikrinsäure, Mercurisalzen und AgNO_3 das Öl nahezu vollständig ausfällen. Durch fraktionierte Fällung mit AgNO_3 gelingt es, eine aus Wasser in wollig verfilzten Nadeln krystallisierende Base zu isolieren, deren höchst erreichter Schmelzpunkt bei 110° liegt und deren Nitrat bei 245° schmilzt. Die Substanz ist gegen Oxydation und Reduktions-

mittel sehr resistent und läßt sich außerordentlich schwer verbrennen. Die gefundenen Tatsachen erinnern an eine Arbeit von Spencer,¹ welcher nach Behandeln von Pyridin mit Stickoxyden und Aufarbeiten des Reaktionsproduktes neben viel unverändertem Pyridin eine feste Substanz isolierte, die nach seinen Angaben ein polymerisiertes Nitropyridin sein könnte. Wieweit eine derartige Auffassung bezüglich des Öles zutrifft, dürften die weiteren Untersuchungen lehren.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Kirpal für die lebenswürdige Gewährung der Arbeitsgelegenheit sowie für seine freundlichen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

¹ Proc. of the chem. Soc. XIX, 79 (1904).