

Über Derivate der Lutidinsäure und das $\alpha\gamma$ -Diaminopyridin.

Dritte Mitteilung über Diamine der Pyridinreihe

von

Hans Meyer und Hans Tropsch.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1913.)

In Fortsetzung der Studien über Diamine der Pyridinreihe¹ haben wir die Darstellung des $\alpha\gamma$ -Diaminopyridins aus Lutidinsäure unternommen.

Wir haben zur

Darstellung der Lutidinsäure

den von Weidel und Herzig² angegebenen Weg der Oxydation geeigneter Fraktionen von Pyridinbasen mit Permanganat gewählt und konnten durch Modifizieren des Verfahrens nicht nur die Darstellung der Säure vereinfachen, sondern auch die Reinheit des so erhältlichen Produktes erheblich steigern.

Weidel und Herzig haben bekanntlich zur Gewinnung der Lutidinsäure und Isocinchomeronsäure die Tierölbasenfraktion 150 bis 170° verwendet und darin ungefähr gleiche Mengen der beiden die Dicarbonsäuren liefernden Lutidine gefunden. Das von uns verwendete Ausgangsmaterial, das »Hochpyridin«, das in der Technik zum Reinigen des Roh-

¹ Hans Meyer und Mally, Monatshefte für Chemie, 33, 393 (1912). — Hans Meyer und Staffen, ebenda, 34, 517 (1913).

² Monatshefte für Chemie, 1, 4 (1880).

anthracens dient, enthält in den entsprechenden Fraktionen wesentlich mehr $\alpha\gamma$ -Lutidin, doch haben auch wir erhebliche Mengen der $\alpha\beta$ -Pyridindicarbonsäure erhalten können.

Das Hochpyridin enthält Kohlenwasserstoffe, namentlich Naphthalin und Pyrrolbasen. Trotzdem versuchten wir, und zwar mit Erfolg, ohne besondere Reinigung, bloß durch Fraktionieren zu einem für die Oxydation tauglichen Ausgangsmaterial zu gelangen. Die Basen wurden zunächst durch mehrtägiges Stehenlassen über festem Ätzkali gut getrocknet, was für die Erlangung verlässlicher Siedepunkte unerlässlich ist.¹ Dabei schieden sich auch reichliche Mengen dunkler schmieriger Verunreinigungen ab. Die abfiltrierten Basen wurden zunächst aus einer Kupferblase von 2 l Inhalt, dann aus einem Einliter-Schottkolben unter Anwendung eines Sydney Youngschen Fraktionieraufsatzes mit vier Kolonnen destilliert.

Aus 10 l Hochpyridin wurden durch achtmaliges sorgfältiges Fraktionieren 0·7 l vom Siedepunkte 156 bis 158° und 0·5 l vom Siedepunkte 158 bis 160° erhalten. Die Fraktionen wurden getrennt verarbeitet, ergaben aber, wie zu erwarten war, dasselbe Resultat.

Die Oxydation wurde in zirka 30 l fassenden Töpfen aus verzinnem Eisenblech durchgeführt, die mit einem aufschraubbaren, durch Gummiringe gedichteten Deckel, auf den ein Rückflußkühler aufgesetzt war, versehen waren.

Entsprechend der Vorschrift von Weidel und Herzig wurden in die auf 60 bis 70° erwärmte Lösung von 900 g Kaliumpermanganat in 14 l Wasser 150 g Lutidin durch den Kühler einfließen gelassen. Nachdem die Reaktion sich gemäßigt hatte, wurde zum schwachen Sieden erhitzt und damit fortgeföhren, bis die Farbe des Permanganats vollständig verschwunden war. Die Operation dauert im ganzen 2 bis 3 Stunden.

Nach dem Erkalten und Absitzenlassen des Braunsteins wurde filtriert, der Braunstein in üblicher Weise energisch ausgekocht und schließlich abgepreßt. Das Auskochen des Braunsteins geschieht am besten durch einen Dampfstrom.

¹ Berl. Ber., 12, 1991 (1879), Anmerkung.

Nach dem Konzentrieren der Flüssigkeiten auf ein kleines Volumen im Kohlendioxidstrom und nochmaligem Filtrieren wurde in einem aliquoten Teile der Lösung eine Kaliumbestimmung vorgenommen, auf Grund deren die berechnete Menge Schwefelsäure zugesetzt wurde.

Die Kaliumbestimmung lehrt, daß man trotz des wiederholten Auskochens und Pressens nur zirka 66% des in der Lösung vorhanden gewesenen Kaliums als Carbonat und organisches Salz extrahieren konnte.

Beim Zusatz der Schwefelsäure wurde meist ein feinkrystallinischer Niederschlag erhalten, der sich als ziemlich reine Isocinchomeronsäure erwies. Das Filtrat, im Vakuum zur Trockne gebracht, kann mit 80prozentigem Alkohol extrahiert werden. Bequemer läßt sich das Kaliumsulfat und genügend vollständig entfernen, wenn man, ohne einzudampfen, mit 96prozentigem Alkohol fällt.

Die alkoholische Lösung der Pyridincarbonensäuren wird vom Lösungsmittel befreit, mit Wasser ausgekocht, unlöslich zurückbleibende Isocinchomeronsäure und eventuell Isonicotinsäure abfiltriert und in die kochende Lösung so lange gepulvertes Bleiweiß eingetragen, bis keine Kohlendioxidentwicklung mehr bemerkbar ist und Lackmuspapier nur mehr ganz schwach gerötet wird.

Man filtriert heiß, kocht die ungelöst zurückbleibenden Salze der Pyridincarbonensäuren wiederholt mit Wasser aus und entfernt dadurch möglichst gründlich die mitgerissenen Bleisalze der Monocarbonensäuren, deren vollständige Abwesenheit für die Isolierung der Lutidinsäure, wie später gezeigt werden wird, notwendig ist.

Besser als nach Weidel und Herzig mit Schwefelwasserstoff werden nun die gereinigten Bleisalze durch Kochen mit Salzsäure zerlegt, vom ausgeschiedenen Bleichlorid abfiltriert, wiederholt mit Wasser eingedampft und die jedesmal abgeschiedenen Pyridindicarbonensäuren abgetrennt. Den Rest von Bleichlorid, den dieselben noch enthalten, entfernt man mittels Schwefelwasserstoffs, konzentriert das Filtrat und läßt mehrere Tage stehen, saugt die ausgefallenen Krystallisationen ab, läßt die Lauge, die rötlich gefärbt ist, wieder stehen usf.

In summa wurden ungefähr die gleichen Ausbeuten an Dicarbonsäuren erhalten wie von Weidel und Herzig aus dem animalischen Teer, nur war der Gehalt des Gemisches, wie schon erwähnt, wesentlich reicher an Lutidinsäure.

Weidel und Herzig trennten die $\alpha\gamma$ - und die $\alpha\beta'$ -Dicarbonsäure durch Auskochen mit Wasser, in dem die Isocinchomeronsäure wesentlich schwerer löslich ist. Wie wir gefunden haben, läßt sich nach diesem Verfahren zwar reine Isocinchomeronsäure, nicht aber reine Lutidinsäure erhalten, da die sehr starke Lutidinsäure stets eine gewisse Menge ihrer Isomeren in Lösung hält. Die von den beiden Forschern erhaltene Säure war denn auch niemals ganz rein, wie aus dem angegebenen Schmelzpunkt und der Beschreibung (weiße kreidige Nadeln) und der Eisenoxydulsalzreaktion (intensive Rotfärbung, die der Eisenrhodanatreaktion sehr ähnlich ist) hervorgeht.

Wie an dieser Stelle erwähnt sei, haben auch alle unsere anderen Vorgänger keine vollkommen reine Lutidinsäure in Händen gehabt; die reinste bis jetzt dargestellte Säure haben Ladenburg und Roth¹ aus einem $\alpha\gamma$ -Lutidin erhalten, das sie aus dem Quecksilbersalz regeneriert hatten. Ihre Säure bildete »bei sorgfältigem Arbeiten schöne, silberglänzende, zarte, farblose Krystallblättchen«, die eine rötlichgelbe Eisenreaktion gaben und bei 235° schmolzen. Bei weniger sorgfältigem Arbeiten wurde ein mikrokristallinisches glanzloses Pulver vom Schmelzpunkt 220° erhalten, das intensiv blutrote Eisenreaktion zeigte.

Wir haben in der Überführung der beiden Pyridindicarbonsäuren in ihre Methylester ein Mittel zu ihrer vollständigen Trennung gefunden, da es sich erwies, daß der Isocinchomeronsäureester in kaltem Methylalkohol nahezu unlöslich ist, während der Lutidinsäureester darin äußerst leicht löslich ist.

Die auf Grund dieses Verhaltens getrennten Methylester lassen sich durch Umkrystallisieren leicht vollständig reinigen und durch Verseifen in die Säuren überführen.

¹ Berl. Ber., 18, 914 (1885), Ann. 247, 37 (1888).

Zur Darstellung der Ester werden je 40 g der bei 100° getrockneten Dicarbonsäuren mit 160 g konzentrierter Schwefelsäure und 160 g absoluten Methylalkohols 3 bis 4 Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung erwärmt, der abgekühlte Kolbeninhalt in Eiswasser gegossen, mit gepulverter Krystallsoda übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erstarrt das Estergemisch beim Erkalten in langen Nadeln. Die Ausbeute beträgt 85 bis 90%.

Das Produkt wird mit kaltem Methylalkohol verrieben. Der ungelöst zurückbleibende Isocinchomeronsäureester zeigt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den richtigen Schmelzpunkt 164° und wurde mit einem von Hans Meyer und Staffen dargestellten Präparat aus Aldehydcollidin identifiziert.

Lutidinsäuredimethylester.

Die methylalkoholische Lösung, die vom Isocinchomeronsäureester abfiltriert worden war, wurde zur Trockne gebracht und der rasch erstarrende Rückstand aus Petroläther bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert.

Er bildet zentimeterlange, glänzende, geruchlose Nadeln vom Schmelzpunkt 58°. Schon in der Kälte leicht löslich in den Alkoholen, Aceton, Äther und Chloroform. Beim Erwärmen löst er sich auch in Wasser, Petroläther und Benzol. Er besitzt intensiv bitteren, chininartigen Geschmack.¹

0·1334 g gaben 0·3209 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_9O_4N$	Gefunden
CH ₃	31·8	31·8

¹ Die Ester der übrigen Pyridindicarbonsäuren sind geschmacklos. Der Lutidinsäuredimethylester ist auch durch eine merkwürdige Farbenreaktion ausgezeichnet. Versetzt man seine methylalkoholische Lösung mit Ferrosulfat, so tritt die violettrote Färbung der Säure auf. Dunstet man den Alkohol ab oder verdünnt man mit Wasser, so verschwindet die Färbung, die also nicht durch Verseifung hervorgerufen sein kann.

Außer auf die beschriebene Art kann man den Ester auch über das Chlorid mittels Thionylchlorid darstellen.

Wir haben ihn auch aus einer Lutidinsäure bereitet, die wir nach Böttinger¹ aus Uvitöninsäure, respektive Pikolin-carbonsäure erhalten hatten.

Die Ester stimmten, wie vorauszusehen war, in allen Eigenschaften vollkommen überein.

Lutidinsäure.

Versucht man, die Säure mittels Alkali aus dem Ester durch Verseifung abzuscheiden, so begegnet man der Schwierigkeit, sie aschefrei zu erhalten. Es empfiehlt sich daher, den Ester mittels Säuren zu verseifen.

Kocht man ihn mit doppeltnormaler Salzsäure 4 Stunden lang am Rückflußkühler, so ist sicher alles verseift. Man dampft dann wiederholt mit Wasser ab und erhält dadurch reine Lutidinsäure, die nur in konzentrierter Salzsäure Nadeln des Chlorhydrates zeigt, auf Wasserzusatz aber infolge von Hydrolyse in Freiheit gesetzt wird.

Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man die Säure in perlmutterglänzenden Blättchen, die zu Rosetten vereinigt zu sein pflegen.

Der Schmelzpunkt liegt wesentlich höher, als in der Literatur angegeben ist, nämlich bei 248 bis 250°.

Die Lutidinsäure krystallisiert mit einem Molekül Wasser, das bei 100° entweicht.

0.2944 g verbrauchten 31.69 cm³ n_{10} Bariumhydroxyd.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_5O_4N + H_2O$	
Molekulargewicht ...	185.1	185.8

Die reine Säure ist in kaltem Wasser durchaus nicht so leicht löslich, als früher angenommen wurde. Eine in der Hitze gesättigte Lösung wurde nach dem Abkühlen auf 25° filtriert

¹ Berl. Ber., 14, 68 (1881).

und das Filtrat titriert. Die so erhaltene Zahl muß also das Maximum der Löslichkeit bei 25° repräsentieren.

7·1893 g der Lösung verbrauchten 3·85 cm^3 $\frac{1}{10}$ Bariumhydroxyd.

Bei Zimmertemperatur lösen also 100 cm^3 Wasser 0·45 g wasserfreier Lutidinsäure. Die Reaktion mit Ferrosalzen, welche die nicht sorgfältig gereinigte Säure in ausgezeichneter Weise und intensiv blutrot zeigt, besitzt die reine Säure zwar auch, aber die Färbung ist sehr viel schwächer und nur gelbrot, von der Nuance einer Bichromatlösung.

Dies gilt jedoch nur, wenn man die Reaktion, wie üblich, mit wässrigen Lösungen ausführt. In alkoholischer (methyl- oder äthylalkoholischer) Lösung erhält man dagegen eine sehr intensive violettrote Färbung.

Wie wir beobachtet haben, ist auch bei den anderen α -substituierten Pyridinderivaten, die die Skraup'sche Reaktion zeigen, die Färbung in alkoholischer Lösung viel stärker und der Farbton gegen violett zu verschoben.

Die Reaktion wird am besten so ausgeführt, daß man zu der alkoholischen Lösung der Säure ein Kryställchen Mohrschen Salzes fügt.

Lutidinsäurechlorid.

Voigt¹ hat Phosphorpentachlorid auf die Lutidinsäure einwirken lassen und dabei ein Produkt erhalten, das er, ohne diese Angabe auf analytische Daten zu stützen, für das Chlorid der Lutidinsäure erklärt. Dieses Produkt, über dessen Eigenschaften keine näheren Mitteilungen gemacht werden, schmilzt bei 203°, also, wie Voigt selbst bemerkt, auffallend hoch, mehr als 100° höher als sonst die Chloride der Pyridindicarbonsäuren.

Nun haben Hans Meyer und Turnau² zeigen können, daß das Chlorid der Chinaldinsäure dimorph ist und in einer stabilen, hochschmelzenden, schwerlöslichen Form, die von Hans Meyer³ aufgefunden worden ist, und in einer labilen, von

¹ Ann., 228, 54 (1885).

² Berl. Ber., 42, 1163 (1909).

³ Mon. f. Chem., 25, 1199 (1904).

Besthorn und Ibele¹ entdeckten leichtlöslichen und niedrigschmelzenden auftritt.

Zu diesem bisher einzigen Falle von Dimorphie bei derartigen Säurechloriden haben wir, wie in der folgenden Mitteilung berichtet wird, ein Gegenstück bei der Dinicotinsäure gefunden; wir haben daher, nachdem uns die Einwirkung von Thionylchlorid auf Lutidinsäure ein niedrigschmelzendes Chlorid ergeben hatte, auch hier analoge Verhältnisse vermutet.

Es hat sich aber herausgestellt, daß, wenigstens unter den von uns gewählten Bedingungen, das Phosphorpentachlorid kernchlorierend wirkt,² so daß aller Wahrscheinlichkeit nach das Produkt von Voigt, das in reiner Form zu erhalten uns übrigens nicht gelungen ist, als Chlorklutidinsäurechlorid anzusprechen sein wird.

Zu einem Teile Lutidinsäure wurden vier Teile Phosphorpentachlorid gegeben. Es trat unter Erwärmung und Verflüssigung lebhafte Reaktion ein. Es wurde noch einige Zeit digeriert, dann das Phosphoroxychlorid abdestilliert und mit Benzol ausgekocht. Da der Rückstand keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, wurde er mit Methylalkohol umgesetzt und der entstandene Ester mit Chloroform aufgenommen. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Öl erstarrte nach einigem Stehen zum größten Teile. Nach dem Abpressen auf Ton wurde in heißem Petroläther gelöst, welcher beim Erkalten Nadeln ausfallen ließ, die bei 117° schmolzen und chlorhaltig waren.

Aus dem Filtrate krystallisierte nach einiger Zeit Lutidinsäuremethylester aus. Da es nicht gelang, den chlorierten Ester vollkommen zu reinigen, wurde er durch Kochen mit doppeltnormaler Salzsäure verseift. Das resultierende Säuregemisch ließ einen Gehalt an Lutidinsäure erkennen, aber nach dem möglichst vollkommenen Abtrennen derselben war die zurückbleibende Chlorklutidinsäure noch immer nicht rein, wie aus der Titration und der Chlorbestimmung hervorging.³

¹ Berl. Ber., 38, 2127 (1905); Berl. Ber., 39, 2330 (1906).

² Wie auch auf Pikolinsäure, siehe Seyfferth, J. pr. 34, 252, 262 (1886).

³ Mol. Gew. 193 durch Titration und 13.1% Cl.

Wegen Materialmangels wurde die Untersuchung in diesem Stadium abgebrochen.

Thionylchlorid verwandelt die Lutidinsäure sehr glatt in das Chlorid.

Die in üblicher Weise durch sechs- bis achtstündiges Kochen beendete Reaktion ergab nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids einen in langen Nadeln anschließenden Rückstand, der in Benzol schon in der Kälte leicht, in Petroläther schwerer löslich war. Das Chlorid schmilzt bei 54 bis 56°, hat eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch und ist gegen Wasser ziemlich beständig. Sodalösung wirkt erst beim Erwärmen verseifend. Mit Methylalkohol wird in energischer Reaktion und nahezu quantitativ der bereits beschriebene Ester erhalten.

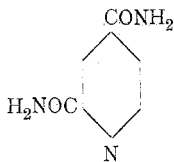
Wegen der Leichtlöslichkeit gelang keine absolute Reinigung des Produktes, die Chlorbestimmung lieferte daher auch keine besonders scharf stimmenden Zahlen.

- I. 0·1016 g, nach Volhard titriert, verbrauchten 10·4 cm^3 $n/10$ Silbernitrat und 2·0 cm^3 $n/10$ Rhodanammonium.
 II. 0·3114 g verbrauchten 34·6 cm^3 $n/10$ Silbernitrat und 8·0 cm^3 $n/10$ Rhodanlösung.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_7H_3O_2NCl_2$	I	II
Cl.....	34·8	29·3	30·3

Lutidinsäurediamid.



5 g Lutidinsäuredimethylester wurden mit 20 cm^3 konzentrierten Ammoniaks übergossen und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde das Ammoniak auf dem Wasserbade vertrieben und das ausgeschiedene Amid abfiltriert. Durch Konzentrieren der Mutterlauge wurden noch

kleine Mengen davon gewonnen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Lutidinsäureamid ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; nur Amylalkohol und Nitrobenzol nehmen es in der Wärme auf.

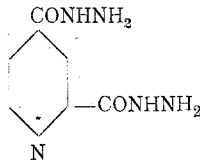
Aus heißem Wasser kann es bei vorsichtigem Arbeiten unverseift umkrystallisiert werden; man erhält es so in schönen seidenglänzenden Nadeln, die bei 254 bis 255° schmelzen.

0·1604 g gaben bei der Bestimmung nach Dumas 35·6 cm^3 feuchten Stickstoff (16° und 746 mm).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_7O_2N_3$	Gefunden
N	25·5	25·8

Lutidinsäuredihydrazid.



Zur alkoholischen Lösung von 30 g Lutidinsäuredimethylester fügt man 20 g Hydrazinhydrat. Die Flüssigkeit färbt sich meist sofort gelb und nach einiger Zeit scheidet sich das Hydrazid ab. Nach 24stündigem Stehen wird dasselbe abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Das Rohprodukt ist gelblich gefärbt und (wahrscheinlich durch geringe Mengen sekundärer symmetrischer Hydrazide) verunreinigt, wie daraus hervorgeht, daß man erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stimmende Analysenwerte erhält.

Das reine Hydrazid bildet feine verfilzte Nadelchen, die bei raschem Erhitzen bei 256° unter Zersetzung schmelzen. In Methyl- und Äthylalkohol ist es unlöslich, löst sich dagegen leicht in heißem Wasser. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden reduziert, letztere unter Spiegelbildung.

0·1151 g gaben nach Dumas 36·8 cm^3 feuchten Stickstoff (15° und 730 mm).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_9O_2N_5$	Gefunden
N	35·9	35·8

Dibenzallutidinsäuredihydrazid.

Die wässrige Lösung des Lutidinsäurehydrazids wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt, das gebildete Kondensationsprodukt abgesaugt und der überschüssige Benzaldehyd durch Äther entfernt. Nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol erhält man die Dibenzalverbindung in kleinen weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 233°, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Eisessig beim Erwärmen löslich sind.

0·1800 g gaben 29·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° und 752 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N_5$	Gefunden
N	18·9	18·5

Di-(orthochlor-) benzallutidinsäuredihydrazid.

Das dem vorigen analog dargestellte Derivat wird nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in schönen, weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 274° erhalten. Es ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich.

0·2087 g gaben nach Carius 0·1383 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_2N_5Cl_2$	Gefunden
Cl	16·1	16·4

Divanillidenlutidinsäuredihydrazid.

Zur wässrigen Lösung von 2 g Lutidinsäuredihydrazid werden 3·2 g Vanillin, in warmem Wasser gelöst, gegeben und kurze Zeit gekocht.

Das Kondensationsprodukt scheidet sich als gelbe Masse ab, die mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Eisessig und Nitrobenzol nehmen die Substanz zwar in der Hitze auf, lassen sie aber beim Erkalten amorph ausfallen.

Das Produkt konnte daher nicht besonders gereinigt werden. Es färbt sich gegen 150° unter Sintern orange und schmilzt bei 260° .

Die Methoxylbestimmung lieferte annähernd den erwarteten Wert.

0·1843 g gaben 0·1985 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{23}H_{21}O_6N_5$	Gefunden
CH_3O	13·4	14·2

Die farblosen oder schwach farbigen Kondensationsprodukte der Oxyaldehyde mit Pyridincarbonsäurehydraziden zeigen, wie Hans Meyer, Mally und Staffen nachgewiesen haben, mit Säuren und Basen starke Halochromie.

Auch das Kondensationsprodukt des Vanillins und des Lutidinsäuredihydrazids wird, mit Salzsäure übergossen, intensiv rot. Setzt man vorsichtig Ammoniak hinzu, so tritt zunächst Entfärbung ein und bei weiterem Zusetze des Ammoniaks wieder intensive Rotfärbung.

Lutidinsäurediazid.

Dieses Produkt wird am besten nach der folgenden Vorschrift erhalten.

16 g Lutidinsäuredihydrazid werden in 80 cm^3 doppelt-normaler Salzsäure unter Eiskühlung gelöst und mit 600 bis 800 cm^3 Eiswasser verdünnt. Dazu läßt man langsam und unter gutem Rühren eine konzentrierte Lösung von 16 g Kaliumnitrit fließen. Nach einigen Augenblicken scheidet sich das Azid als weißer, schaumiger, auf der Lösung schwimmender Niederschlag ab, der nach kurzem Stehenlassen abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Hierauf wird das Azid

auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsikkator über Phosphor-
pentoxyd getrocknet.

Aus Äther kann es umkrystallisiert werden. Es zersetzt
sich beim raschen Erhitzen bei 98°. Am Platinspatel erhitzt,
explodiert es unter schwacher Detonation. Es ist nicht merklich
flüchtig, der Azidstaub reizt aber die Nasenschleimhaut sehr
heftig. Am Lichte färbt es sich rot.

Die Analyse gab, in Anbetracht der Zersetzlichkeit der
Substanz, ein befriedigendes Resultat.

0·0991 g lieferten 37·3 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° und 738 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_5O_2N_7$	Gefunden
N	45·2	42·0

α, γ -Diäthylurethylpyridin.

Das gepulverte Azid wird mit der achtfachen Menge
absoluten Alkohols am Rückflußkühler bei aufgesetztem Chlor-
calciumrohr gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört
hat, was nach 3 bis 4 Stunden der Fall zu sein pfligt.

Hierauf wird ein Teil des Alkohols abdestilliert, von ge-
ringen Verunreinigungen abfiltriert und erkalten gelassen. Das
 α, γ -Diäthylurethylpyridin scheidet sich in Nadeln ab. Aus der
Mutterlauge lassen sich durch Zusatz von Wasser noch geringe
Menge der Substanz gewinnen.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 80prozentigem
Alkohol erhält man das Urethan in Form schöner weißer
Nadeln, die bei 170° schmelzen.

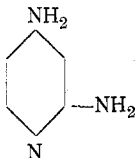
Es ist in heißem Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich.

0·2325 g gaben nach Dumas 34·7 cm^3 feuchten Stickstoff (22° und
741 mm).

0·2185 g gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·4081 g Jodsilber.

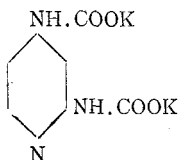
In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_4N_3$	Gefunden
N	16·6	16·4
C_2H_5O	35·6	35·8

α, γ -Diaminopyridin.

Wird das α, γ -Diäthylurethylpyridin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure gekocht und hierauf die Lösung eingeeengt, so scheiden sich beim Erkalten zentimeterlange Nadeln des Jodhydrats des Diaminopyridins ab. Diese in gleicher Art vom Jod zu befreien, wie es beim $\alpha\beta'$ -Diaminopyridinjodhydrat gelungen ist, verhindert die Leichtlöslichkeit der Substanz in absolutem Alkohol. Da auch andere Versuche, das Salz in analysenreine Form zu bringen, fehlschlagen, haben wir die alkalische Verseifung, wie sie von Amos¹ und Hans Meyer und Mally² ausgearbeitet worden ist, auch hier mit Erfolg in Anwendung gebracht.

In die siedende Lösung von 3·5 g Urethan in 50 cm^3 Alkohol wird eine Lösung von 4 g Ätzkali in 5 cm^3 Wasser und 20 cm^3 Alkohol gegossen. Die Flüssigkeit färbt sich gelbgrün und nach kurzem Kochen tritt reichliche Salzabscheidung ein. Das Reaktionsprodukt, aller Wahrscheinlichkeit nach ein Caramat, etwa der Formel



wird nach dem Verjagen des Alkohols mit Salzsäure zerlegt und sogleich wieder mit festem Ätzkali alkalisch gemacht. Man konzentriert die Lösung so weit als möglich auf dem Wasserbad und rührt — ein Kunstgriff, der sich uns in ähnlichen Fällen stets bewährt hat — in den noch feuchten Krystallbrei gebrannten Gips ein.

Durch die Hydratisierung des letzteren wird die Masse vollkommen trocken und läßt sich nunmehr pulvern und nach

¹ Dissertation, Heidelberg 1902, p. 15.

² A. a. O.

längerem Verweilen im Dampftrockenschrank mit über Natrium getrocknetem Benzol extrahieren.

Die vollständige Trocknung der Masse ist notwendig, weil sich das in Wasser äußerst leicht lösliche Diaminopyridin sonst nicht gut in das Benzol bringen läßt.

Das $\alpha\gamma$ -Diaminopyridin krystallisiert aus Benzol in schönen, farblosen, leicht zerreiblichen Blättchen, die schon ohne weiteres Umkrystallisieren vollkommen rein sind und konstant bei 107° schmelzen.

Die Ausbeuten sind schwankend, betragen aber bis 70% .

- I. 0.1610 g gaben 0.3226 g Kohlendioxyd und 0.0985 g Wasser.
 II. 0.1063 g gaben 35.0 cm^3 feuchten Stickstoff bei 11° und 754 mm .
 III. 0.0856 g gaben 29.5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° und 743 mm .

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3$
	I	II	III	
C	54.7	—	—	55.0
H	6.8	—	—	6.5
N	—	38.7	38.9	38.5

Die bei der Elementaranalyse des $\alpha\gamma$ -Diaminopyridins resultierende Kohle erwies sich als sehr schwer verbrennlich.

Das $\alpha\gamma$ -Diaminopyridin ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Benzol schwer und in Petroläther gar nicht löslich. Zwei Teile Wasser nehmen bei Zimmertemperatur drei Teile davon auf. An feuchter Luft zerfließt die Substanz. Im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd wird das Wasser wieder abgegeben und das Diaminopyridin krystallisiert dann in Nadeln aus.

Es läßt sich mit Methylorange als Indikator scharf als einsäurige Base titrieren.

0.2727 g verbrauchten 24.8 cm^3 n_{10} Salzsäure. Berechnet 25.0 .

Im Gegensatze zu dem gegen Licht und Luft recht unbeständigen $\alpha\beta'$ -Diaminopyridin ist die α,γ -Verbindung sehr beständig und hält sich monatelange, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln aufbewahrt, ganz unverändert, wie übrigens auch die übrigen von uns studierten Metadiaminopyridine, das β,β' -

und das von Hans Meyer und Mally zuerst dargestellte α, α' -Diaminopyridin.¹

Das $\alpha\gamma$ -Diaminopyridin zeigt die Carbylaminreaktion ganz schwach. Fehling'sche Lösung wird nicht, ammoniakalische Silberlösung erst beim Kochen reduziert. Mit Schwermetallsalzen gibt es Niederschläge.

Von den Salzen ist das Jodhydrat schon erwähnt worden.

Das Bromhydrat wird in Form langer Nadeln erhalten, wenn die bromwasserstoffsäure Lösung der Base eingeeengt und erkalten gelassen wird.

Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und ist hygroskopisch, wird aber über Phosphorpentoxyd im Vakuum wasserfrei erhalten. Das Salz schmilzt unscharf zwischen 145 und 175°.

Die Analyse führt zur Formel: $(C_5H_7N_3)_2 \cdot 2HBr$.

0·1682 g gaben 0·2329 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
HBr	59·7	59·7

Die Titration mit Phenolphthalein als Indikator erweist die Substanz als Salz einer starken Base, da nur die einem Äquivalent entsprechende Menge Bromwasserstoff nachweisbar ist.

0·2124 g verbrauchten $8\cdot2 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10}$ Bariumhydroxyd. Berechnet für ein $BrH7\cdot9$.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure wird ein Salz erhalten, wenn die salzsaure Lösung der Base mit überschüssiger zehnpromzentiger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt wird. Das Salz fällt in goldgelben Nadeln aus, die, auf Ton gepreßt und mit Alkohol gewaschen, bei 224° unter Zersetzung schmelzen.

0·1922 g hinterließen beim Glühen 0·0597 g Platin.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_5H_7N_3)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	31·1	31·1

¹ Siehe die folgende Mitteilung von Hans Meyer und H. Tropsch.

Dieses Chloroplatinat läßt sich aus Wasser umkrystallisieren; es wird dann in langen orangeroten Nadeln erhalten, die wesentlich dunkler sind als die Krystalle der nicht umkrystallisierten Substanz. Der Zersetzungspunkt ist derselbe. Da die Möglichkeit vorlag, daß das Salz beim Umkrystallisieren eine Änderung der Zusammensetzung erfahren habe, wurde noch eine Analyse ausgeführt.

0·1712 g hinterließen beim Glühen 0·0532 g Platin.

In 100 Teilen:

Pt.....31·1.

Die Zusammensetzung des Chloroplatinates ist also auch nach dem Umkrystallisieren unverändert.

Das Chloraurat fällt in schönen rotbraunen Nadeln aus, wenn man zu der salzsauren Lösung des $\alpha\gamma$ -Diaminopyridins zehnpromtente Goldchlorwasserstoffsäure im Überschuß hinzufügt. Es wird auf Ton gepreßt und im Vakuum getrocknet. Es schmilzt bei 183° unter Zersetzung.

Man kann es zwar aus warmem Wasser umkrystallisieren, doch tritt dabei leicht Reduktion und Abscheidung von metallischem Gold ein. In Methyl- und Äthylalkohol ist das Chloraurat leicht löslich.

Die Analyse führt zur Formel: $(C_5H_7N_3)HAuCl_4$.

0·1734 g hinterließen beim Glühen 0·0760 g Gold.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	43·9	43·8

Wie mit Platin- so auch mit Goldchlorwasserstoffsäure reagiert demnach das $\alpha\gamma$ -Diaminopyridin als einsäurige Base.

Benzoylderivat. Durch Schütteln von mit Kalilauge versetzter Lösung des Diaminopyridins mit Benzoylchlorid erhalten. Es empfiehlt sich, das Benzoylchlorid nur tropfenweise zuzusetzen und die Ausscheidung immer für sich abzufiltrieren.

Zur weiteren Reinigung löst man das Rohprodukt in wenig Alkohol und gießt die alkoholische Lösung in sehr verdünnte

Kalilauge. Das Derivat scheidet sich dadurch in feinverteilter Form amorph aus und geht nach mehrtägigem Stehen in krystallinische Aggregate über. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol fällt das Benzoylierungsprodukt immer zuerst amorph aus und wandelt sich erst allmählich in farblose Nadeln um.

Der Schmelzpunkt wurde nach sechsmaligem Umkrystallisieren bei 191 bis 192° gefunden. Das Derivat ist leicht löslich in heißem Alkohol und in kaltem Aceton. In Wasser ist es fast unlöslich.

Die Analyse ergibt die Formel: $C_{19}H_{15}O_2N_3$.

0·1554 g gaben nach Dumas 17·7 cm^3 feuchten Stickstoff (16° und 750 mm).

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	13·2	13·0.
