

Preßkohle (aus der Preß- und Graphitkohlenfabrik Ludwigshafen). Zersetzungsbeginn bei etwa 450°. Zersetzungsprodukte:

| Versuch 8a. | Versuch 8b. |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 4 cm ³ CH ₂ O | 4 cm ³ CH ₂ O |
| 9,4 " H ₂ | 9,4 " H ₂ |
| 8 " CH ₄ | 15,4 " CH ₄ |
| 24,9 " CO und CO ₂ | 7,6 " CO und CO ₂ |

Ergebnisse für das System Preßkohle—CH₃OH:

- a) CH₃OH \rightleftharpoons CH₂O + H₂, stark beschleunigt;
 b) 2CH₃OH \rightleftharpoons (CH₃)₂O + H₂O, stark beschleunigt;
 c) (CH₃)₂O \rightleftharpoons CH₄ + CH₂O, stark beschleunigt; die Reaktionsgeschwindigkeit in bezug auf dieses Gleichgewicht muß sehr groß sein, da beim Methanolversuch kein (CH₃)₂O, aber erhebliche Mengen CH₄ gefunden wurden; alles nach (2) gebildete (CH₃)₂O war also sofort weiter nach (3a) aufgespalten worden;
 d) (CH₃)₂O \rightleftharpoons CO + C + 3H₂, stark beschleunigt;
 e) CH₂O \rightleftharpoons CO + H₂, stark beschleunigt; die Reaktionsgeschwindigkeit auch dieses Gleichgewichts mußte sehr erheblich gewesen sein, da fast das ganze über (1) gebildete CH₂O nach (4) weiter zersetzt worden war;
 f) 2CO \rightleftharpoons CO₂ + C, stark beschleunigt.

Kohle, besonders Preßkohle, ist also ein für den Formaldehydprozeß besonders ungünstiges Material. Nimmt man an, daß reiner Kohlenstoff in ähnlichem Sinne wirkt, so ergibt sich, daß jede Kohlenstoffabscheidung im und am Kontakt vermieden werden muß. Ist also einmal durch ungünstige Temperaturverhältnisse z. B. Kohlenstoff im Kontakt abgeschieden, so wird ein allmählicher Ausbeuterückgang an Formaldehyd die Folge sein.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Zersetzung des Methanols an den untersuchten 8 verschiedenen Materialien sich auf 6 Reaktionsgleichungen zurückführen läßt. Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Silberwolke und des Aluminiums. Beide Materialien beschleunigen bevorzugt nur eine, aber je Stoff verschiedene Reaktion (Reaktionslenkung): Silber wirkt praktisch nur in der Richtung der Formaldehydbildung, Aluminium in Richtung der Dimethylätherbildung. Überraschend ist das Ergebnis beim Eisen. Es wirkt zunächst als guter Formaldehydbildner. Erst in dem Maße, wie durch Sekundärreaktionen Kohlenstoff gebildet wird, geht die Methanolzersetzung der Kohlewirkung entsprechend nach mehrfacher Richtung.

[A. 76.]

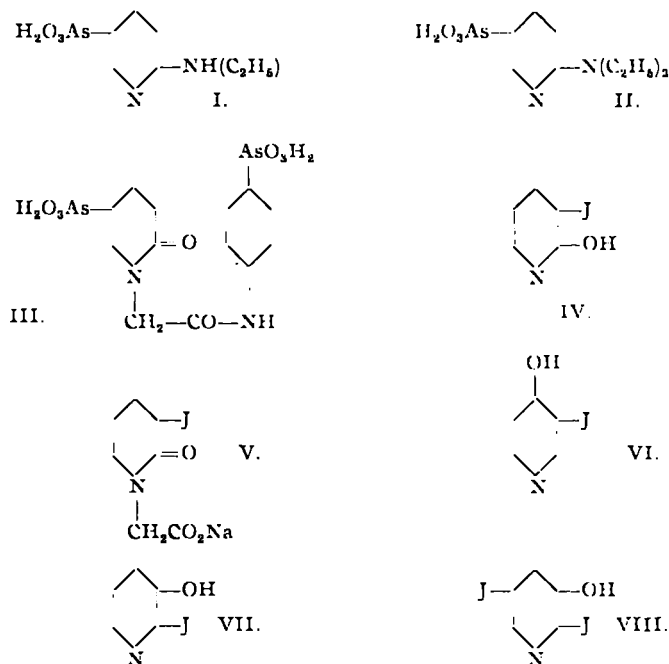
Über Arsen- und Jodverbindungen der Pyridinreihe.

Von Prof. Dr. A. BINZ und Dr. H. MAIER-BODE.

(Eingeg. 28. April 1935)

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Abteilung der Universität Berlin¹⁾.

Als Nachtrag zu „Biochemie und medizinische Bedeutung neuerer Pyridinderivate“²⁾ folgt hier die Mitteilung der Verfahren zur Darstellung folgender dort nur kurz genannter Verbindungen:



Diese Verbindungen sind ferner aus folgenden Gründen erwähnenswert:

2-Monoäthylamino-pyridin-5-arsinsäure (I) und 2-Diäthylamino-pyridin-5-arsinsäure (II) wur-

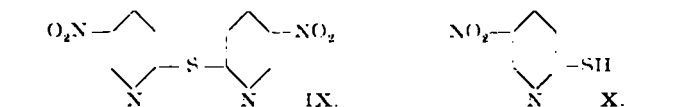
¹⁾ 22. Mitteilung zur Kenntnis des Pyridins von Binz u. Röh. 21. Mitt. s. Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1534 [1936].

²⁾ A. Binz, 19. Mitt. s. diese Ztschr. **48**, 425 [1935]. Berichtigung zu dieser Arbeit: In Anm. 13 auf S. 426 muß es heißen 2-Jod-3-oxy-pyridin statt der dort stehenden, durch einen Schreibfehler entstandenen unrichtigen Bezeichnung.

den durch Umsetzung von 2-Chlor-pyridin-5-arsinsäure mit Mono- und Dimethylamin dargestellt; dies ist zur Beurteilung der präparativ wichtigen Austauschfähigkeit des 2-ständigen Chlors am Pyridinkern von Interesse³⁾.

Die (2-Pyridon-5-arsinsäure)-N-acetarsanilsäure (III) wird durch Umsetzung von 2-Pyridon-

³⁾ Die Austauschfähigkeit wird durch andere negative Substituenten erhöht (vgl. Maier-Bode u. Altpeter, Das Pyridin und seine Derivate in Wissenschaft und Technik, Halle 1934, S. 136). Die Reaktionsfähigkeit der 2-Chlor-pyridin-5-arsinsäure wurde bisher nur in einem Falle, und zwar durch Umsetzung mit Hydrazin, untersucht (Binz, Röh u. Gante, Liebigs Ann. Chem. **467**, 11 [1928]). C. Röh studierte die Umsetzung von 2-Halogen-pyridinderivaten mit Kaliumsulfhydrat bei Anwesenheit von Halogenen, Nitro-, Cyan- und Carboxylgruppen in 5-Stellung (Liebigs Ann. Chem. **487**, 108 [1931]). Betreffs der dort beschriebenen Darstellung von 2-Sulfhydrat-5-nitro-pyridin vom Schmp. 168° sei bemerkt, daß eine auf Veranlassung von A. Binz durchgeführte Nachprüfung durch Dr. Torizo Takahashi ein etwas abweichendes Ergebnis hatte: 10 g 2-Chlor-5-nitro-pyridin, mit 9 g technischem Kaliumsulfhydrat 2 h in Methanol gekocht, gaben nach Abfiltrieren vom Kaliumchlorid, Abdestillieren des Methanols, Aufnehmen in wenig Wasser und Ansäuern mit Salzsäure 9 g eines kristallinen hellgelben Niederschlages, Schmp. 137°, von dem sich etwa 6 g in kaltem Benzol lösten und sich als 5,5'-Dinitro-2,2'-dipyridyl-monosulfid (IX)



erwiesen.

3,412 mg Sbst.: 5,421 mg CO₂; 0,759 mg H₂O. — 4,512 mg Sbst.: 0,7879 cm³ N (19°, 760 mm). — 0,4013 mg Sbst.: 3,442 mg BaSO₄.

C₁₀H₈N₄SO₄. Ber.: C 43,16; H 2,18; N 20,15; S 11,53.
Gef.: C 43,33; H 2,49; N 20,41; S 11,78.

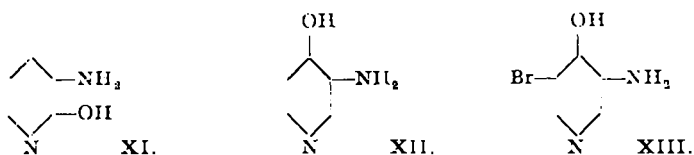
Aus dem bei der Extraktion mit kaltem Benzol verbliebenen Rückstand ließen sich mit heißem Benzol 1,5 g gelbe Kristalle vom Schmp. 185–186° (Gef.: C 38,68; H 2,71; N 17,83; S 20,71) ausziehen. Der in heißem Benzol unlöslich gebliebene Rückstand von ebenfalls etwa 1,5 g gab aus Methanol umgelöst rote Kristalle vom Schmp. 190–191° (Gef.: C 38,20; H 2,81; N 18,13; S 20,37). Die Analysen der beiden zuletzt genannten, vielleicht dimorphen Verbindungen stimmen auf die von Röh genannte Verbindung X (Ber.: C 38,40; H 2,56; N 17,95; S 20,50).

5-Arsinsäure in alkalischer Lösung mit Chloracetarsanil-säure dargestellt, analog der von *Jacobs* und *Heidelberger* beschriebenen N-Phenyl-glycinanilid-4,4'-diarsinsäure⁴⁾.

2-Oxy-3-jod-pyridin (IV) ist isomer mit der entsprechenden 2-Oxy-5-jod-Verbindung, deren Natriumsalz als *Selectan* im Handel ist. Auch das N-Methyl-3-jod-2-pyridon, isomer mit „*Selectan neutral*“, wurde dargestellt.

2-Pyridon-3-jod-N-essigsäures Natrium (V) ist isomer mit *Uroselectan*.

Die Jodverbindungen IV und VI wurden auf dem Diazowege aus 2-Oxy-3-amino-pyridin (XI) und 3-Amino-4-oxy-pyridin (XII) dargestellt, welche man auch als Aminopyridone betrachten kann.



Es sind wichtige Zwischenprodukte, die im Verlauf der *Binz-Rüth*-Arbeiten dargestellt und mehrfach erwähnt wurden⁵⁾, deren Darstellungsweise (in Form ihrer Chlorhydrate) aus den entsprechenden Nitroverbindungen hier zum erstenmal beschrieben wird. In analoger Weise wurde das 3-Amino-4-oxy-5-brom-pyridin (XIII) gewonnen. Die Reduktion solcher Nitroverbindungen gelingt in der Pyridinreihe nicht mit der Sicherheit wie in der Benzolreihe, weil bei Anwendung von Zinn und Salzsäure Eintritt von Chlor in den Kern zu befürchten ist⁶⁾.

Unter den Oxy-pyridinen beansprucht das 3-Oxy-pyridin ein besonderes Interesse, weil es im Gegensatz zum 2-Oxy-pyridin und zum 4-Oxy-pyridin nicht in der tautomeren Pyridonform denkbar, sondern das einzige wirkliche „Phenolanalogon“ der Pyridinreihe ist, ebenso wie man das 3-Amino-pyridin als das „Anilinanalogon“ der Pyridinreihe bezeichnen kann. Das 3-Oxy-pyridin ist laboratoriumsmäßig in größeren Mengen herstellbar, seit 3-Amino-pyridin leicht erhältlich ist⁷⁾ und auf dem Diazowege in guter Ausbeute 3-Oxy-pyridin liefert⁸⁾.

Auch die Pyridin-3-sulfosäure kann zur Herstellung des 3-Oxy-pyridins herangezogen werden, nachdem das alte unvollkommene Sulfurierungsverfahren wesentlich verbessert worden ist⁹⁾, indessen ist das vorgenannte Verfahren bequemer.

Somit ist das 3-Oxy-pyridin nunmehr einer genaueren Untersuchung zugänglich geworden. Wir haben deshalb die Jodierbarkeit des 3-Oxy-pyridins untersucht. Dabei ergab sich, daß mit Leichtigkeit sowohl ein wie zwei Atome Jod eingeführt werden können. Auf diese Weise entstehen in guter Ausbeute in der Kälte 2-Jod-3-oxy-pyridin (VII), in der Wärme eine Verbindung, welcher wahrscheinlich die Formel des 2,5-Dijod-3-oxy-pyridins (VIII) zukommt, außerdem in kleinen Mengen eine Trijodverbindung. Die 2-Stellung des Jods in Verbindung VII kann als sicher-gestellt betrachtet werden¹⁰⁾, die 5-Stellung des zweiten Jodatoms (VIII) ist fraglich.

⁴⁾ Chem. Ztrbl. 1920, I, 619.

⁵⁾ *Binz, Maier-Bode*, Liebigs Ann. Chem. 487, 122 [1931]; *Binz, Maier-Bode u. Rost*, diese Ztschr. 44, 835 [1931].

⁶⁾ Vgl. *Maier-Bode u. Altpeter*, a. a. O., S. 110, 124.

⁷⁾ *Binz u. v. Schickh*, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 324 [1935]. Über die Darstellbarkeit aus 3-Brom-pyridin vgl. *Maier-Bode*, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1534 [1936].

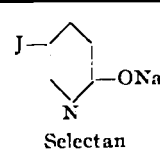
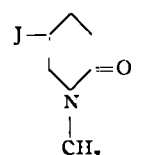
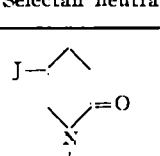
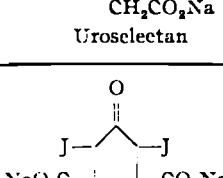
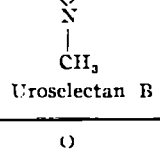
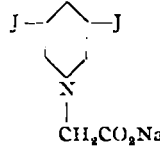
⁸⁾ Dissertation *Alfred Schulz*, Berlin 1936 (aus dem chem. Institut d. Landwirtsch. Abt. d. Universität Berlin). Über dieses Verfahren wird demnächst eingehender berichtet werden.

⁹⁾ *I. G.-Farbenindustrie u. Wulff*, D. R. P. 541036 [1932].

¹⁰⁾ Beide Verbindungen sind in der auf unsere Veranlassung ausgeführten Dissertation von *W. Wodzak* beschrieben (Berlin 1934). Die dort angegebenen Konstitutionsformeln (3-Oxy-6-jod-pyridin, 5,6-Dijod-3-oxy-pyridin) sind im obigen Sinne zu ändern. Näheres (Dissertation *A. Schulz*, 1936) wird demnächst in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden.

Bekanntlich sind im Pyridinkern Halogenatome in 2, 4- und 6-Stellung viel beweglicher als in 3- und 5-Stellung. Dem entspricht, daß, wie wir festgestellt haben, Jod in Jod-oxy-pyridinen in 3- und 5-Stellung selbst durch langes Behandeln mit überhitztem Wasser, auch bei Anwesenheit von 2-Jod-Atomen, nicht oder nur in sehr geringen Mengen abgespalten wird¹¹⁾. Die Messungen geschahen in der Weise, das $\frac{1}{200}$ Mol Substanz mit 10 cm³ Wasser im zugeschmolzenen Rohr 8 h lang auf 170° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure versetzt und mit Silbernitrat gefällt.

Einige dieser Messungen¹²⁾, welche die Verbindungen der *Selectan*-reihe betreffen, werden hier wiedergegeben und ergänzt durch den Vergleich mit p-Jodphenol-natrium.

| | AgJ mg | Durch H ₂ O in 8 h bei 170° abgespaltenes Jodin Prozent des ursprünglich vorhandenen |
|---|-----------|--|
|  Selectan | 6,5 | 0,55 |
|  Selectan neutral | 0,0 | 0,0 |
|  Uroselectan | 0,0 | 0,0 |
|  Uroselectan B | 0,0 | 0,0 |
|  als Diäthanolaminsalz Perabrodil genannt | 0,0 | 0,0 |
|  | 120 | 10,2 |

Man sieht den großen Unterschied zwischen Pyridin- und Benzolreihe: in ersterer fast vollkommene Beständigkeit, in letzterer starker Zerfall. Diese Haftfestigkeit des Jodes in den Verbindungen der *Selectan*-reihe ist die Ursache dafür,

¹¹⁾ Vgl. unsere Mitteilung in *Biochem. Z.* 257, 351 [1933].

¹²⁾ Die übrigen s. *F. Ocariz*, Dissertation, Berlin 1932. S. daselbst auch die Darstellung der Verbindungen IV, V, VI, XI, XII.

daß Uroselectan, Uroselectan B und Perabrodil bei intra-venöser Anwendung in großen Mengen ohne Abspaltung von Jod den Organismus passieren, deshalb keine Schädigung verursachen und als Röntgenkontrastmittel verwendet werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (Deutsche Forschungsgemeinschaft) danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil.

2-Äthylamino-pyridin-5-arsinsäure (I) als Dinatriumsalz. (Zusammen mit Dr. Morisawa).

2,5 g 2-Chlor-pyridin-5-arsinsäure wurden mit 2 g Mono-äthylamin in 10 cm³ Methanol 22 h im Einschlußrohr auf 160° erhitzt. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde mit verd. Salzsäure aufgenommen, mit Hypophosphit und etwas Kaliumjodid zur Arsenoverbindung reduziert, mit Soda gefällt, mit Wasser gewaschen und mit Wasserstoffsperoxyd reoxydiert. Da beim Eindampfen keine kristalline Arsinsäure erhältlich schien, wurde im Vakuum zur Trockne gebracht, mit der eben erforderlichen Menge Sodalösung aufgenommen, zur Trockne gebracht, mit wenig Methanol aufgenommen und mit Aceton gefällt, wobei flache Prismen ausfielen, die an der Luft Feuchtigkeit anzogen und in der Pistole mit Chloroformdampf getrocknet wurden. Die Analyse deutet auf das Dinatriumsalz.

7,085 mg Sbst.: 0,5939 cm³ N (24°, 761 mm). — 0,1603 g Sbst.: 0,0843 g Mg₂As₂O₇.

C₇H₁₀O₃N₂AsNa₂. Ber. N 9,66; As 25,85.
Gef. N 9,65; As 25,39.

2-Diäthylamino-pyridin-5-arsinsäure (II). (Zusammen mit Dr. Morisawa).

5 g 2-Chlor-pyridin-5-arsinsäure wurden mit 7,5 g Diäthylamin in 10 cm³ Äthanol 6 h im Einschlußrohr auf 160° erhitzt. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde wie bei I aufgearbeitet. Nach dem Oxydieren mit Wasserstoffsperoxyd, Einengen zur Trockne, Lösen in Methanol und Zugabe von Aceton ergaben sich 3 g der in Tafeln kristallisierenden Arsinsäure.

6,182 mg Sbst.: 0,5566 cm³ N (21°, 756 mm). — 0,2055 g Sbst.: 0,1126 g Mg₂As₂O₇.

C₉H₁₅O₃N₂As. Ber. N 10,22; As 27,35.
Gef. N 10,40; As 26,45.

(2-Pyridon-5-arsinsäure)-N-acetarsanilsäure (III)¹³.

22 g 2-Pyridon-5-arsinsäure und 16,8 g Kaliumhydroxyd wurden in 100 cm³ abs. Methanol warm gelöst und mit einer Lösung von 29,4 g Chloracetarsanilsäure und 11,2 g Kaliumhydroxyd in 100 cm³ abs. Methanol 6 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid ab, wäscht mit Methanol, dampft das Filtrat zur Trockne und erhält so das Kaliumsalz der Arsinsäure. Man nimmt mit 250 cm³ Wasser auf und fällt mit 18 cm³ konz. Salzsäure die Arsinsäure. Diese wird aus etwa 1 l Wasser umkristallisiert.

Ausbeute 26 g = 54,6% der Th.

Die Arsinsäure bildet feine Nadelchen, die sich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Methanol und Äthanol lösen. Die Verbindung zersetzt sich bei etwa 262°.

0,3518 g Sbst.: 14,15 cm³ ⁿ/₁₀ H₂SO₄ (Kjeldahl). — 0,1864 g Sbst.: 0,1209 g Mg₂As₂O₇.

C₁₃H₁₄O₈N₂As₂. Ber. N 5,89; As 31,49.
Gef. N 5,63; As 31,31.

2-Oxy-3-amino-pyridin-monochlorhydrat (XI).

Man geht aus von 2-Oxy-3-nitro-pyridin. Es erwies sich als vorteilhaft, die von *Tschitschibabin* und *Schapiro* gegebene Arbeitsvorschrift¹⁴) folgendermaßen abzuändern:

2-Oxy-pyridin wurde in 5 Ansätzen von je 100 g nitriert: 100 g 2-Oxy-pyridin in 200 cm³ konz. Schwefelsäure wurden mit 67 cm³ rauchender Salpetersäure in 100 cm³ konz. Schwefelsäure unter Kühlen (Temp. nicht über 40°) 2 h turbiert. Nach Aufgießen auf 900 g Eis und Zugabe von 150 cm³

40% iger Natronlauge wird das abgesaugte Gemisch der Oxy-nitropyridine mehrmals mit je 1 l Methanol extrahiert. Fast reines 2-Oxy-3,5-dinitro-pyridin bleibt im Rückstand. Kleine Mengen davon scheiden sich beim Abkühlen des Filtrates aus. Beim Einengen kristallisiert 2-Oxy-3-nitro-pyridin aus, das von wenig beigemengtem, leichter löslichem 2-Oxy-5-nitro-pyridin durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol getrennt wird. Auf diese Weise ergaben sich aus 500 g 2-Oxy-pyridin: 55 g 2-Oxy-3,5-dinitro-pyridin (Schmp. nach dem Lösen aus Wasser 280°; *Tschitschibabin* a. a. O. 286°), Spuren von 2-Oxy-5-nitro-pyridin (Schmp. 191°) und 158 g 2-Oxy-3-nitro-pyridin (Schmp. 224—225°). Analyse des letztgenannten:

C₆H₆O₃N₂. Ber.: N 20,00. Gef.: N 20,26.

70 g 2-Oxy-3-nitro-pyridin wurden portionsweise in eine gut gekühlte Lösung von 400 g Stannochlorid und 600 cm³ konz. Salzsäure eingerührt, 2 h auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser aufs Doppelte verdünnt, elektrolytisch entzint (15—18 Amp.) und zur Trockne gedampft. Aus konz. Salzsäure kristallisierten 58 g 2-Oxy-3-amino-pyridin-monochlorhydrat. Schwach rosa gefärbte Blättchen, leicht löslich in verd. Salzsäure. Die Substanz enthielt noch eine geringe Menge Zinnsalz; die Analyse ergab daher etwas zu wenig Stickstoff und etwas zu viel Chlor:

0,3478 g Sbst.: 45,2 cm³ ⁿ/₁₀ H₂SO₄ (Kjeldahl). — 0,2008 g Sbst.: 0,2060 g AgCl.

C₆H₇ON₂Cl. Ber.: N 19,12; Cl 24,20.
Gef.: N 18,21; Cl 25,38.

3-Amino-4-oxy-pyridin-monochlorhydrat (XII).

35 g 3-Nitro-4-oxy-pyridin¹⁵) wurden portionsweise in eine gut gekühlte Lösung von 200 g Stannochlorid in 300 cm³ konz. Salzsäure eingerührt. Nach 3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde im Vakuum zur Trockne gedampft, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzint. Nach dem Filtrieren wurde wiederum im Vakuum zur Trockne gebracht und aus konz. Salzsäure umkristallisiert. Man erhält schwach rosa gefärbte Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Ausbeute: 85% d. Th.

6,852 mg Sbst.: 1,144 cm³ N (23°, 752 mm). — 0,2165 g Sbst.: 0,2089 g AgCl.

C₆H₆ON₂.HCl. Ber.: N 19,12; Cl 24,20.
Gef.: N 19,04; Cl 23,87.

3-Amino-4-oxy-5-brom-pyridin-monochlorhydrat (XIII).

150 g 3-Nitro-4-oxy-5-brom-pyridin in 1 l konz. Salzsäure wurden unter Kühlung allmählich mit 400 g Stannochlorid versetzt und dann auf dem Wasserbade digeriert. Das ausgeschiedene kristalline, schwach gelbliche Zinndoppelsalz wird abgesaugt und mit wenig verdünnter Salzsäure gewaschen. Aus dem Filtrat kann durch Abstumpfen mit Natronlauge noch etwas Zinndoppelsalz gefällt werden. Es wurde in Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff entzint. Das Filtrat wurde zur Trockne gedampft. Der Rückstand ist das Monochlorhydrat des Amino-oxy-brompyridins. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol; Zersetzungspunkt 190°; Ausbeute: 123 g.

0,1421 g Sbst.: 0,1402 g CO₂; 0,0243 g H₂O. — 5,849 mg Sbst.: 0,654 cm³ N (24°, 756 mm).

C₆H₅ON₂Br.HCl. Ber. C 26,66; H 2,66; N 12,42.
Gef.: C 26,91; H 2,91; N 12,73.

2-Oxy-3-jod-pyridin (IV).

14,7 g 2-Oxy-3-amino-pyridin-monochlorhydrat, in 45 cm³ Wasser und 45 cm³ konz. Salzsäure gelöst, wurden mit 6,9 g Natriumnitrit in 40 cm³ Wasser diazotiert und dann mit 49,8 g Kaliumjodid in 100 cm³ Wasser 2 h verrührt. Nach Stehen über Nacht wurde 2 h erwärmt. Das beim Abkühlen sich ausscheidende Perjodid wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit 90 cm³ heißer 20% iger Natronlauge verrieben. Das entstandene 2-Oxy-3-jod-pyridin-natrium wurde abgesaugt und zweimal aus Äthanol mit Tierkohle umgelöst. Das Filtrat gab mit Äther Reste gelöster Substanz. Gesamt-

¹³) O. Bremer, Dissertation Berlin 1933.

¹⁴) Chem. Ztrbl. 1923, III, 1025.

¹⁵) Dargestellt nach Koenigs u. Freter, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1188 [1924].

ausbeute: 11 g. Gelbliche Blättchen. Die wäßrige Lösung gibt mit CO_2 quantitativ 2-Oxy-3-jod-pyridin. Schwach gelbe Kristalle. Schmp. 182°.

0,1568 g Sbst.: 0,1562 g CO_2 ; 0,0278 g H_2O . — 0,3442 g Sbst.: 14,75 cm³ $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 . — 0,2137 g Sbst.: 0,2267 g AgJ.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{ONJ}$. Ber.: C 27,15; H 1,81; N 6,33; J 57,47.

Gef.: C 27,17; H 1,98; N 6,03; J 57,37.

N-Methyl-3-jod-2-pyridon (Nadeln, Schmp. 66—67°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther, am Licht Verfärbung) wurde in 85%iger Ausbeute erhalten durch 2stündiges Kochen von 11 g 2-Oxy-3-jod-pyridin, 3 g KOH, 50 cm³ Äthanol, 7,1 g CH_3J , Filtrieren, zur Trockne Dampfen, Auskochen mit Benzol, Eindampfen, Umlösen aus Petroläther.

6,142 mg Sbst.: 0,303 cm³ N (23°, 755 mm).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{ONJ}$. Ber.: N 5,95. Gef.: N 5,65.

3-Jod-2-pyridon-N-essigsäure (V).

(weiße Nadeln, bei 215° Zersetzung, am Licht Gelbfärbung) wurde in 50%iger Ausbeute erhalten aus 11 g 2-Oxy-3-jod-pyridin, 10 g NaOH, 85 cm³ Wasser, 10 g Monochloressigsäure, 2 g KJ, 5stündiges Kochen, Filtrieren, Ausfällen des nicht umgesetzten Jodpyridons mit CO_2 , Filtrieren, Ausfällen der Jodpyridon-N-essigsäure mit verd. H_2SO_4 , Umlösen aus Wasser.

0,2222 g Sbst.: 0,1862 g AgJ.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{NJ}$. Ber.: J 45,52. Gef.: J 45,30.

3-Jod-4-oxy-pyridin (VI).

7,32 g 3-Amino-4-oxy-pyridin-monochlorhydrat in 50 cm³ Wasser und 5 cm³ konz. HCl gelöst, wurden mit 3,5 g NaNO_2 in 15 cm³ Wasser diazotiert, sodaun einer heißen Lösung von 25 g KJ in 40 cm³ Wasser zugefügt und mit etwas Kupferpulver auf dem Wasserbade turbiniert. Nach dem Filtrieren wird das 3-Jod-4-oxy-pyridin mit Soda gefällt und aus Wasser mit Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute 4 g. Schmp. 303°. Schwer löslich in Wasser und in Alkohol.

0,1431 g Sbst.: 0,1414 g CO_2 ; 0,0258 g H_2O . — 7,399 mg Sbst.: 0,413 cm³ N (240°, 763 mm). — 0,2547 g Sbst.: 0,2727 g AgJ.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{ONJ}$. Ber.: C 27,15; H 1,81; N 6,33; J 57,47.

Gef.: C 26,95; H 2,02; N 6,44; J 57,75.

2-Jod-3-oxy-pyridin (VII).

4,8 g 3-Oxy-pyridin wurden mit 7,6 g krist. Soda in 100 cm³ Wasser gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 14 g Jod und 14 g Kaliumjodid in 100 cm³ Wasser verrührt. Das nach weiterem halbstündigem Rühren abfiltrierte kristalline Reaktionsprodukt (7,5 g Rohausbeute) wurde kalt in verd.

Natronlauge gelöst, mit Tierkohle geschüttelt und nach dem Filtrieren mit Essigsäure gefällt. Aus Benzol große farblose Schuppen vom Schmp. 192°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, schwerer in Benzol. Aus siedendem Wasser umkristallisierbar.

0,1034 g Sbst.: 0,1091 g AgJ. — 3,45 mg Sbst.: 3,414 mg CO_2 ; 0,514 mg H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_4\text{ONJ}$. Ber.: J 57,44; C 27,15; H 1,82.

Gef.: J 57,03; C 26,99; H 1,67.

Das Natriumsalz, hergestellt durch Lösen in verd. Natronlauge, fällt auf Zusatz von viel konz. Natronlauge kristallin aus und löst sich leicht in Wasser.

Dijod-3-oxy-pyridin (VIII).

4,8 g 3-Oxy-pyridin und 14,5 g krist. Soda, in 100 cm³ Wasser gelöst, wurden unter Rückfluß siedend tropfenweise mit einer Lösung von 26 g Jod und 26 g Kaliumjodid in 50 cm³ Wasser verrührt. Während das Jod verbraucht wird, entsteht ein geringer Niederschlag, dessen Menge beim Ansäuern mit schwefliger Säure zunimmt. Der Niederschlag wurde in 100 cm³ 2%iger Natronlauge aufgenommen, wobei ein kleiner Rückstand blieb, der nicht untersucht wurde. Aus dem Filtrat ließ sich mit Essigsäure das 2,6-Dijod-3-oxy-pyridin ausscheiden, das zunächst aus 75%igem Methanol, dann aus Benzin umkristallisiert wurde. Farblose, allmählich gelb werdende Nadeln, löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und in Soda. Schmp. 198°, Ausbeute 16 g, entsprechend 92% d. Th.

7,325 mg Sbst.: 0,2656 cm³ N (19°, 757 mm). — 0,1590 g Sbst.: 0,2146 g AgJ.

$\text{C}_5\text{H}_3\text{ONJ}_2$. Ber.: N 4,04; J 73,18.

Gef.: N 4,22; J 72,96.

Das eine Jodatome befindet sich in 2-Stellung. Die Stellung des zweiten Jodatoms ist fraglich.

Trijod-3-oxy-pyridin.

Die Mutterlaugen des ausgefallenen 2,6-Dijod-3-oxy-pyridins wurden zur Trockne gedampft. Der Rückstand gab bei mehrmaligem Umlösen aus wäßrigem Methanol 0,8 g farblose Nadelchen von charakteristischem Geruch. Schmp. 156—157°.

79,25 mg Sbst.: 1,80 cm³ N (22°, 763 mm). — 0,1801 g Sbst.: 0,2668 g AgJ.

$\text{C}_5\text{H}_2\text{ONJ}_3$. Ber.: N 2,95; J 80,54.

Gef.: N 2,64; J 80,08.

Über die Stellung von 2 Jodatomen gilt das oben beim Dijod-3-oxy-pyridin Gesagte. Auch die Stellung des dritten Jodatoms ist zweifelhaft. [A. 44.]

Untersuchungen an TiO_2 -Hydrosolen.

Von Prof. Dr. R. WINTGEN und Dr. K. LINS¹⁾.

(Eingeg. 6. Juni 1935.)

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie an der Universität Köln.

Zur Herstellung von einigermaßen stabilen, konzentrierten und reinen, d. h. von Fremdstoffen möglichst freien TiO_2 -Solen erwiesen sich die Methode von *Graham*²⁾, bei der TiO_2 aus TiCl_4 -Lösung durch NaOH gefällt und durch HCl peptisiert wird, und die von *Wegelin*³⁾, nach der man TiO_2 möglichst fein zerreibt und dann aufschlämmt, als wenig geeignet. Nach *Graham* werden zu verdünnte, nach *Wegelin* zu grobkörnige und daher instabile Sole erhalten; auch ein Ersatz des TiO_2 bei der Methode nach *Wegelin* durch $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ führte zu Teilchen von immerhin noch rund 130 m μ Durchmesser. Wir erhielten unsere Sole durch Dialyse von 1—3%igen TiCl_4 -Lösungen⁴⁾ (verdünntere

Lösungen geben bei der Dialyse keine Niederschläge; bei konzentrierteren werden Niederschläge erhalten, die sich nicht mehr auflösen), wobei sich die folgende Arbeitsmethode bewährt hat:

30 g reinstes TiCl_4 werden tropfenweise unter starkem Umrühren zu 1 l Eiswasser hinzugegeben. Die entstandene klare 3%ige Lösung wird dann sofort in der Kälte der Dialyse unterworfen und die Dialyse bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Dialysierwasser fortgesetzt. Nach 14 bis 20 Tagen kann man auf diese Weise Sole gewinnen, die 10 g TiO_2 und 0,05 g Cl im Liter enthalten, entsprechend 1 Grammatom Cl auf 100 Grammatische Ti.

Tab. 1 enthält Angaben über so hergestellte Sole (Nr. 2 bis 7); zum Vergleich ist auch ein nach *Graham* gewonnenes Sol (Nr. 1) angeführt. m_1 und m_2 sind die Grammatische Ti und Cl im Liter Sol, Cl/Ti ist das atomare Verhältnis von Cl zu Ti, κ_s die bei 25° gemessene spezifische Leitfähigkeit. Sol 2 wurde nach mehrmonatigem Altern nochmals 5 Tage dialysiert (Sol 2a). Das sehr verschiedene Aussehen der Sole

¹⁾ Über Einzelheiten namentlich der Meßtechnik s. Dissertation *Lins*, Köln 1929.

²⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 59, 174 [1864].

³⁾ Kolloid-Z., 14, 65 [1914].

⁴⁾ Ähnlich verfahren auch S. K. Majumdar, J. Indian chem. Soc. 6, 357 [1929] u. W. A. Kargin, Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheskoi Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] 4, 594 [1933]; Acta physicochim. U. R. S. S. 1, 64 [1934].