

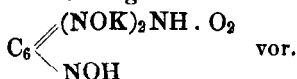
Nadeln aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen lassen.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_6N_4O_5H_2K_2$.

Ber. Procente: C 25.00, H 0.7, N 19.44, K 27.08.

Gef. » » 25.37, » 1.6, » 19.73, » 26.54.

Es liegt somit das Dikaliumsalz eines Monimids von der Formel



Erhitzt man statt des Kaliumsalzes das freie Trinitrosophloroglucin oder das Ammonsalz desselben im Einschlussrohr mit Ammoniak auf 100°, so erfolgt der Eintritt eines zweiten Ammoniakrestes und es entsteht das Ammoniumsalz eines Diimids von der Zusammensetzung: $C_6(NO)_3(NH)_2O + NH_3$.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_6O_4$.

Procente: C 31.58, H 3.50, N 36.84.

Gef. » » 32.11, » 4.04, » 36.51, 37.14.

Versuche, durch höhere Temperatur und längere Einwirkungsdauer das letzte Sauerstoffatom zu substituiren, führten bisher zu keinem Resultat. Wir hoffen dieselben jedoch später mit grösseren Mengen von Material wieder aufnehmen zu können.

Basel, Universitätslaboratorium.

420. W. Marckwald: Ueber Amido- und Nitroderivate des Pyridins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem II. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli vom Verf.)

Amido- und Nitroderivate des Pyridins sind bisher, abgesehen von einigen complicirt zusammengesetzten und in ihrer Constitution nicht völlig aufgeklärten Verbindungen, wie z. B. die Nitropyromekazonsäure von Ost¹⁾ und das Glutazin von v. Pechmann und Stokes²⁾, nicht erhalten worden. Den Widerstand, den das Pyridin dem Eintritt einer Nitrogruppe entgegensetzt und an dem bisher alle Nitrirungsversuche gescheitert sind, beruht offenbar auf dem Einfluss des trotz seines basischen Charakters stark acidificirend wirkenden Stickstoffatoms. Das Pyridin verhält sich in dieser Hinsicht wie durch ein äusserst stark negatives Radical substituirtes Benzol. So treten z. B. Substituenten stets in die β-Stellung des Pyridins, also

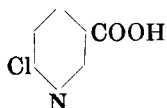
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 27, 262.

²⁾ Diese Berichte 19, 2694.

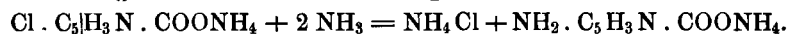
in die Metastellung zum Stickstoffatom, ein. Lässt sich die Nitrogruppe überhaupt nicht, so lässt sich die ebenfalls stark negative Sulfogruppe nur schwer und unvollkommen ins Pyridin einführen¹⁾. Auf die gleiche Ursache dürfte es auch zurückzuführen sein, dass der saure Charakter der Imidgruppe im Pyrrol beim Ersatz von Methenylgruppen durch Stickstoffatome mehr und mehr hervortritt, so dass das Tetrazol von Bladin²⁾ nicht nur keine basischen Eigenschaften zeigt, sondern sogar blaues Lakmuspapier röthet.

Endlich zeigt sich der acidificirende Einfluss des Stickstoffatoms im Pyridin bei den α - und γ -Chlorsubstitutionsproducten dieser Base. In diesen scheint nämlich das Halogen ähnlich leicht beweglich zu sein, wie in den Ortho- und Parahalogensubstitutionsproducten des Nitrobenzols. Hingegen ist das Chlor im β -Chlorpyridin äusserst fest gebunden, wie es ja auch im *m*-Chlornitrobenzol keinerlei Beweglichkeit zeigt. Bisher liegen nur vereinzelte Beobachtungen vor, welche die Reactionsfähigkeit des in der α - oder γ -Stellung des Pyridins befindlichen Chloratoms beweisen. Es schien daher von Interesse, zu untersuchen, ob das α - und γ -Chlorpyridin und ihre Homologen sich mit Ammoniak in der Weise umsetzen würden, dass man zu den entsprechenden Amidopyridinen gelangen könnte.

Ich hatte Versuche in dieser Richtung zunächst mit dem α -Chlorpyridin in Angriff genommen. Da dasselbe sich aber nicht als ausreichend reaktionsfähig erwies, so ging ich zur α' -Chlornicotinsäure,



über, in welcher sich noch die stark negative Carboxylgruppe in Parastellung zum Chloratom befindet und dessen Beweglichkeit erhöht. Diese Säure setzt sich mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak bei 170° glatt um nach der Gleichung.



Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung krystallisirt die Amidonicotinsäure, deren Ammoniaksalz sehr unbeständig ist, in feinen, verfilzten Kryställchen aus. Sie lässt sich aus viel siedender verdünnter Essigsäure umkrystallisiren, schmilzt erst weit über 300° und ist in allen neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Mit Basen und Säuren bildet sie zum Theil schön krystallisirende Salze.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 20.29.

Gef. » » 20.32.

¹⁾ O. Fischer und Renouf, diese Berichte 17, 763.

²⁾ Diese Berichte 25, 1411.

Wird die Säure in einer Retorte erhitzt, so spaltet sie, während ein kleiner Theil unzersetzt sublimirt, Kohlensäure ab und es destillirt α -Amidopyridin als theilweise erstarrendes Oel über. Dasselbe ist nach einmaliger Rectification völlig rein und bildet dann eine bei 56° schmelzende, bei 204° siedende Krystallmasse.

Analyse: Ber. für $C_5H_6N_2$.

Procente: N 29.79.

Gef. » » 29.88.

Das Amidopyridin ist in fast allen Lösungsmitteln äusserst leicht, nur in Ligroin schwer löslich. In letzterem löst es sich beim Kochen und krystallisirt beim Erkalten in Blättchen aus.

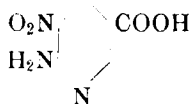
Es ist oben erwähnt worden, dass das Pyridin sich nicht nitriren lässt. Der Eintritt von Nitrogruppen ins Pyridin könnte aber vielleicht durch solche Substituenten ermöglicht werden, welche die Nitrirung allgemein zu erleichtern pflegen, wie Hydroxyl- oder Amidogruppen oder Alkylreste. Es wurde daher versucht, die oben beschriebene Amidonicotinsäure zu nitriren. Dies gelingt glatt, wenn man dieselbe in concentrirter Schwefelsäure löst und die berechnete Menge concentrirter Salpetersäure hinzufügt. Man giesst nach einiger Zeit die Lösung in Eiswasser, wobei die Nitroamidonicotinsäure sich zum Theil abscheidet; der Rest wird durch Abstumpfen des grössten Theiles der Schwefelsäure mit Alkali ausgefällt. Die Nitroverbindung ist in concentrirteren Säuren leicht, in sehr verdünnten, sowie in Wasser und fast allen neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und lässt sich aus verdünnten Säuren umkrystallisiren. Man erhält sie so in mikroskopischen, gelben Kryställchen, die gegen 280° schmelzen, schon unter dieser Temperatur stark sublimirend.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_3O_4$.

Procente: N 22.95.

Gef. » » 22.81.

Mit Basen bildet die Säure meist schwer lösliche Salze, die zum Theil gut krystallisiren. Die Stellung der Nitrogruppe bleibt noch zu beweisen, doch dürfte es kaum zweifelhaft sein, dass dieselbe der Amidogruppe benachbart ist, der Säure also die folgende Formel zukommt:



Ueber die näheren Eigenschaften der vorstehend skizzirten Verbindungen sowie über ihre Salze und sonstigen Derivate soll später, wenn diese Untersuchungen weiter fortgeschritten sind, im Zusammenhange berichtet werden.

Berlin, im Juli 1893.