

426. Th. Curtius und E. Mohr: Ueberführung von Nicotinsäure in β -Amidopyridin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Nicotinsäurehydrazid, $C_5H_4N.CO.NH.NH_2$.

Aequimolekulare Mengen Nicotinsäureester und Hydrazinhydrat werden unter Umschütteln gelinde erwärmt (2—5 Minuten), bis die anfangs sich nicht mischenden Flüssigkeiten plötzlich eine klare Lösung bilden. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Letzterer bildet nach dem Absaugen und Auswaschen Nadeln, welche aus wenig verdünntem Alkohol oder viel Benzol umkrystallisirt werden; Ausbeute quantitativ. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol. Schmp. 158—159°. Reducirt in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur Fehling'sche Lösung.

$C_5H_7N_3O$. Ber. C 52.50, H 5.14, N 30.70.

Gef. » 52.83, 52.92, » 5.28, 5.14, » 31.13, 30.59.

Nicotinsäurehydrazidchlorhydrat,

$C_5H_4N.CO.NH.NH_2 + 2HCl$.

Nicotinsäurehydrazid wird in möglichst wenig eiskaltem Wasser gelöst und mit 2 Mol.-Gew. rauchender, alkoholischer Salzsäure unter Abkühlung versetzt; aus der Lösung wird das Salz durch Zusatz von Aether in schneeweissen, verfilzten Nadelchen gefällt. Schmp. 227°; Ausbeute über 90 pCt. der Theorie.

$C_5H_9N_3OCl_2$. Ber. Cl 33.75. Gef. Cl 33.08.

Benzalnicotinsäurehydrazid, $C_5H_4N.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

Nicotinsäurehydrazid wird in kaltem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd durchgeschüttelt; der weisse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 149—152°.

$C_{13}H_{11}N_3O$. Ber. C 69.28, H 4.92, N 18.70.

Gef. » 69.41, » 4.89, » 18.49.

Nicotinsäureazid, $C_5H_4N.CO.N_3$.

Zu einer Lösung von Nicotinsäurehydrazidchlorhydrat in wenig Wasser lässt man unter Umrühren und guter Kühlung langsam eine eiskalte, wässrige Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit fliessen; man äthert die wässrige Lösung mehrere Male aus, schüttelt den Gesamt-auszug mit Sodälösung bis zur bleibenden alkalischen Reaction, wäscht mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Azid als eine weisse, stechend riechende Krystallmasse, die bei 47—48° schmilzt. Auf dem Platinblech über freier Flamme erhitzt, schmilzt es unter starker Gasentwicklung und verbrennt schliesslich mit langer, hellleuchtender Flamme ohne Knall.

β -Pyridylurethan, $C_5H_4N.NH.CO_2C_2H_5$.

Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Nicotinsäureazid-lösung wird mit reichlich absolutem Alkohol gemischt und am Rückflusskühler gekocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht; nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel erstarrt der Rückstand in sternförmig oder kugelig verwachsenen Nadelbüscheln, welche aus Ligoïn unkrystallisirt werden. β -Pyridylurethan ist leicht löslich in heissem und kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser; aus Ligoïn krystallisirt es in Büscheln von langen, äusserst dünnen Nadeln. Es ist schwer löslich in kalter, verdünnter Natronlauge, leicht löslich in kalter, verdünnter Salzsäure. Schmp. $86-87^\circ$.

$C_8H_{10}N_2O_2$. Ber. C 57.78, H 6.06, N 16.90.

Gef. » 57.76, » 5.32, » 17.62, 17.50, 17.56.

Di- β -pyridylharnstoff, $(C_5H_4N.NH)_2CO$.

Nicotinsäureazid wird unter Umschütteln in heissem Wasser eingetragen und erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nach dem Erkalten krystallisirt der Harnstoff in Büscheln von langen, äusserst dünnen Nadeln aus. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser; leicht löslich in kaltem und siedendem absolutem Alkohol; krystallisirt aus der verdunstenden alkoholischen Lösung in Drusen von kurzen, dicken, vierseitigen, meist schief abgeschnittenen Prismen; schwer löslich in kaltem und siedendem Aether und Benzol; leicht löslich in kalter, verdünnter Salzsäure und in kaltem Eisessig; aus der sauren Lösung fällbar durch Natronlauge und Ammoniak in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln. Schmp. 217° unter Bräunung und Gasentwicklung.

$C_{11}H_{10}N_4O$. Ber. N 26.21. Gef. N 26.49.

 β -Amidopyridinchlorhydrat, $C_5H_4N.NH_2 + 2HCl$.

β -Pyridylurethan wird mit rauchender Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Di- β -pyridylharnstoff wird mit rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr auf 125° erhitzt. Die farblosen Flüssigkeiten werden im Vacuum zur Trockne eingedampft; das Salz ist sofort rein. Der Körper zeigt die schon früher beschriebenen Eigenschaften¹⁾; der Schmelzpunkt wurde bei $173.5-174.5^\circ$ gefunden.

Platindoppelsalze des β -Amidopyridins,
 $(C_5H_4N.NH_2 + HCl)_2.PtCl_4$ und $(C_5H_4N.NH_2 + 2HCl)_2.PtCl_4$.

Salzsaures β -Amidopyridin wird in schwach salzsaurer Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Der gelbe Niederschlag wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt; compacte orange-

¹⁾ Pollak, Monatsh. f. Chem. 16, 56.

rothe Prismen oder Tafeln von anscheinend monoklinem Habitus, welche bei etwa 210° sich zu bräunen begannen und bei 223° unter Schwärzung und starkem Aufschäumen schmolzen¹⁾).

$(C_5H_4N.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ber. Pt 32.59. Gef. Pt 32.91.

Dieses Salz verliert beim Liegen an der Luft oder im Vacuum-exsiccator Chlorwasserstoff. Krystallisirt man es jedoch aus rauchender Salzsäure um, so erhält man ein Salz, welches 2 Moleküle Chlorwasserstoff mehr enthält als das bei 223° schmelzende. Gelbe, schiefwinkelige Tafeln, welche erst bei 239° unter Schwärzung und starkem Aufschäumen schmelzen.

$(C_5H_4N.NH_2 + 2HCl)_2.PtCl_4$. Ber. Pt 29.05. Gef. Pt 29.20.

427. E. Mohr: Ueber β -Diazopyridin und β -Diazoamidopyridin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Pyridinazoresorcin, $C_5H_4N.N:N.C_6H_3(OH)_2$.

Salzsaures β -Amidopyridin lässt sich in ganz normaler Weise in die Diazochloridlösung überführen; dieselbe wurde in alkalischer Lösung mit Resorcin gekuppelt; aus der rothbraunen Flüssigkeit wurde der Farbstoff durch Kohlensäure gefällt, in Ammoniakwasser gelöst, durch Kohlensäure wieder gefällt und aus 25-procentiger Essigsäure umkrystallisirt.

Pyridinazoresorcin bildet braune, durchsichtige, schiefwinkelige Tafeln oder Prismen mit deutlich violettem Reflex, welche bei 190° dunkler werden und bei etwa 218° unter Schwärzung und starkem Aufschäumen schmelzen. Pyridinazoresorcin löst sich in verdünnter, kalter Salzsäure mit gelb- bis oliv-brauner Farbe, in kalter, verdünnter Natronlauge oder Ammoniak mit dunkelrothbrauner Farbe. Ueberschüssige kalte Essigsäure fällt den Farbstoff aus der alkalischen Lösung als gelbes Pulver, welches in Alkohol leicht löslich, schwerlöslich in Benzol, Chloroform und Aether, unlöslich in Wasser ist.

$C_{11}H_8N_3O_2$. Ber. C 61.35, H 4.21, N 19.57.

Gef. » 61.68, » 4.53, » 19.82.

Wolle und Seide werden im sauren und alkalischen Bade schön goldig gelbbraun gefärbt.

β -Diazoamidopyridin, $C_5H_4N.N:N.NH.C_5H_4N$.

2 Mol.-Gew. salzsaures β -Amidopyridin werden in verdünnter, gut gekühlter Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und dann mit Natriumacetatlösung versetzt, so lange noch ein gelbbrauner Niederschlag aus-

¹⁾ Pollak, Monatsh. f. Chem. 16, 56.