

f) Protokoll der Messungen (Tabelle auf S. 765).

Es bedeutet: V_f Volumen der Flüssigkeit im Versuchstrog, V_f' Volumen der Flüssigkeit (Aceton) im Kontrolltrog, c_A Konzentration des Acceptors, c_F Konzentration des Farbstoffes (Versuch I—IX Chlorophyll, Versuch X und XI Hämatoporphyrin), K_{O_2} die Gefäßkonstante für Sauerstoff, λ die Wellenlänge in $\mu\mu$, h die abgelesene Druckdifferenz in mm, W ($= h \cdot K_{O_2}$) den verbrauchten Sauerstoff in cmm, ω den gemessenen Widerstand, E die eingestrahlte Energie (in Versuch I—IX ist $E = 149/\omega$, in Versuch X—XI ist $E = 238/\omega$), q die photochemische Wirkung (W/E). Temperatur 18° , Belichtungszeit $5'$.

Für reiche Belehrung und freundlichste Unterstützung bin ich Hrn. Prof. O. Warburg ganz besonders verpflichtet. Ihm, sowie Hrn. E. Negelein, möchte ich auch hier meinen herzlichsten Dank sagen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

134. A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirsanow:

 α, β' -Diamino-pyridin und α, β -Diamino-pyridin.

(Eingegangen am 27. Januar 1927.)

Das α, β' -Diamino-pyridin (IV) wurde zuerst von H. Meyer und Staffen¹⁾ aus dem Azid der Isocinchomeronsäure nach Curtius und ein wenig später von dem einen von uns²⁾ durch Reduzieren des α -Amino- β' -nitro-pyridins durch Kochen mit Zinkstaub und alkoholischem Ätzkali dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bildet die Base Nadelchen vom Schmp. $107-109^\circ$, die an der Luft und am Licht ziemlich unbeständig sind. Die Ausbeuten bei obiger Darstellung aus dem Amino-nitro-pyridin ließen noch viel zu wünschen übrig, und auch einige Versuche, sie durch Anwendung anderer Reduktionsmittel zu verbessern, gaben anfänglich keine besseren Resultate³⁾. Vor kurzem wurde jedoch von uns eine gute Darstellungsmethode in der Reduktion des Amino-nitro-pyridins mit Zinn und Salzsäure ermittelt, bei welcher nicht nur die Ausbeuten viel besser sind, sondern auch gegen Luft und Licht viel beständigere Diamino-pyridin-Präparate erhalten werden. Wie es scheint, war die Unbeständigkeit der früheren Substanzproben durch die Gegenwart gewisser Verunreinigungen bedingt, welche die Luft-Oxydation katalytisch begünstigten. Die neue Methode macht das α, β' -Diamino-pyridin nunmehr leicht zugänglich und ermöglicht die weitere ausführliche Untersuchung dieses einzigen *para*-Diamins des Pyridins.

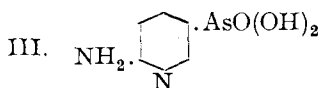
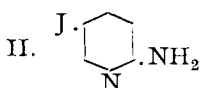
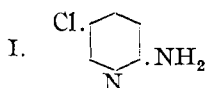
Von Tschitschibabin und Posdnjakow³⁾ ist bereits die wichtige und charakteristische Eigenschaft des α, β' -Diamino-pyridins entdeckt worden, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der Base zuerst die in der β' -Stellung befindliche Aminogruppe diazotiert wird. Auf diese Weise bildet sich ein Diazoniumsalz, welches die in der α -Stellung befindliche Aminogruppe noch intakt enthält. Dies ermöglichte uns, verschiedene

¹⁾ Monatsh. Chem. **34**, 517 [1913].

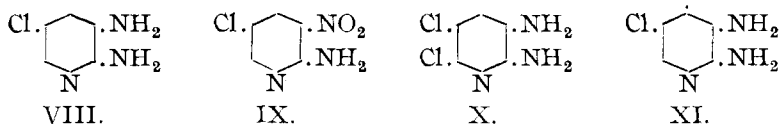
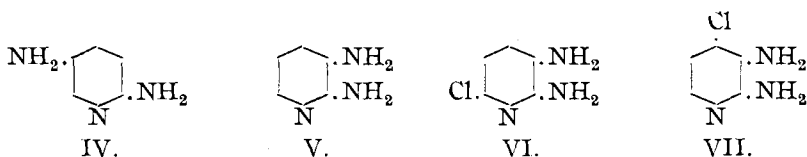
²⁾ Tschitschibabin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1272 [1914].

³⁾ Tschitschibabin, Posdnjakow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 297 [1925].

Synthesen von α -Amino-pyridin-Derivaten mit Hilfe von Diazoreaktionen auszuführen. So wurden von uns vor allem das α -Amino- β' -chlor-pyridin (I), das α -Amino- β' -jod-pyridin (II) und die [α -Amino- β' -pyridyl]-arsinsäure (III) dargestellt.



Die Verbindungen I und II sind schon früher durch direktes Chlorieren bzw. Jodieren des α -Amino-pyridins dargestellt worden. Die Arsinsäure III ist das zur Pyridin-Reihe gehörende Analogon der Arsanilsäure und diente uns als Ausgangsprodukt zur Synthese einiger interessanter Arsenverbindungen der Pyridin-Reihe, welche wir erst später beschreiben werden.

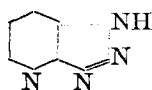


Die Übertragung der neuen Reduktionsmethode auf das α -Amino- β -nitro-pyridin ermöglichte uns dann die Gewinnung des α, β -Diamino-pyridins (V), d. h. des letzten, bisher noch unbekannten Diamins der Pyridin-Reihe. Zum Unterschied vom Verlauf der Reduktion beim α -Amino- β' -nitro-pyridin bildet sich hier jedoch außer dem α, β -Diamino-pyridin in beträchtlicher Menge auch ein chloriertes Produkt, welches vom α, β -Diamino-pyridin infolge seiner schweren Löslichkeit in Wasser leicht getrennt werden kann. Dieses Monochlor- α, β -diamino-pyridin — aus heißem Wasser ungefärbte Nadeln vom Schmp. $131-132^\circ$ — muß eine der beiden Strukturformeln VI oder VII besitzen, d. h., das Chloratom muß entweder in α' - oder γ -Stellung stehen. Die Formel VIII, nach der es sich in β' -Stellung befinden würde, ist ausgeschlossen, da ein Chlor-diamino-pyridin dieser Formel von uns durch Reduzieren des β' -Chlor- β -nitro- α -amino-pyridins (IX) mit Zinn und Salzsäure erhalten worden ist und sich als verschieden von dem obigen Chlor-diamino-pyridin erwiesen hat. Es krystallisiert aus Wasser zwar ebenfalls in ungefärbten Nadeln, doch liegt sein Schmelzpunkt bei $164.5-165^\circ$. Gleichzeitig mit ihm bildet sich auch ein Dichlor- α, β -diamino-pyridin vom Schmp. $165-166^\circ$, dessen Struktur der Formel X oder XI entspricht⁴⁾. Einige Versuche, die Bildung des chlorierten Produktes bei der Reduktion des α -Amino- β -nitro-pyridins durch Zusatz von Platinchlorid zum Reaktionsgemisch zu verhindern, führten zu keinem besseren Resultat. Obgleich sich das Chlor-diamino-pyridin dabei in der Tat nicht

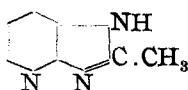
⁴⁾ vergl. Koenigs, Mielsch, Gurlt, B. 57, 1181 [1924].

bildete, waren die Ausbeuten an α, β -Diamino-pyridin doch noch niedriger, vermutlich wegen einer weitergehenden Reduktion der Base.

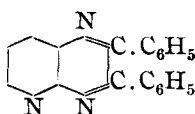
Während das α, β' -Diamino-pyridin sich in seinen Reaktionen ziemlich stark vom *p*-Phenylendiamin unterscheidet, gleicht das zur *ortho*-Reihe gehörende α, β -Diamino-pyridin dem *o*-Phenylendiamin und dessen Derivaten in den zur Bildung von bicyclischen Verbindungen führenden Ortho-Kondensationen sehr weitgehend. Solche bicyclischen Derivate bilden sich z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure (XII), von Essigsäure-anhydrid (XIII) und von *o*-Diketonen, wie Benzil (XIV) oder Phenanthrenchinon (XV).



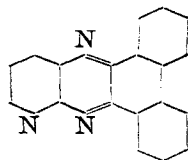
XII.



XIII.



XIV.



XV.

Beschreibung der Versuche.

α, β' -Diamino-pyridin (IV).

Die

Reduktion des α -Amino- β' -nitro-pyridins mit Zinn und Salzsäure wurde von uns unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, wobei es sich zeigte, daß die Ausbeuten an Diamino-pyridin viel größer sind und das Diamin sich auch in reinerem Zustande bildet, wenn die Menge des Zinns auf die Bildung von Zinnchlorür, aber nicht von Zinnchlorid, berechnet wird. Ein Zusatz von Platinchlorid beschleunigt zwar die Reaktion, beeinflußt aber die Ausbeuten an Diamino-pyridin nicht. Falls das anzuwendende Zinn, infolge unvollständiger Reinheit, schon von selbst rascher reagiert, ist ein Zusatz von Platinchlorid überflüssig.

Gute Resultate wurden unter folgenden Bedingungen erhalten: 112 g α -Amino- β' -nitro-pyridin wurden in einem mit Rückflußkühler verbundenen 3-l-Kolben in einem Gemisch von je 1 l Salzsäure (spez. Gew. 1.19) und Wasser aufgelöst; dann wurden sofort 381 g granuliertes Zinn hinzugesetzt und mit dem Gemisch ununterbrochen umgeschüttelt. Die Temperatur des Gemisches stieg von selbst bis auf 30°, wobei ein reichlicher, weißer, krystallinischer Niederschlag ausfiel. Als nach 1/2 Stde. die Temperatur zu sinken begann, wurde die Lösung auf einem Wasserbade bis auf 60° erwärmt, wobei die Temperatur sich aufs neue von selbst zu erhöhen anfang. Durch vorsichtiges Kühlen wurde die Temperatur nunmehr zwischen 60° und 65° erhalten, bis die Selbsterwärmung aufhörte. Dann wurde der Kolben 2 Stdn. auf einem siedenden Wasserbade erwärmt, und schließlich wurde noch auf einem Drahtnetz am Rückflußkühler bis zur völligen Auflösung des Zinns gekocht, was ungefähr 6 Stdn. dauerte. Nach dem Erkalten fielen große, blättrige Krystalle des Chlorostannits des Diamino-pyridins aus, welche abgesaugt, mit 20-proz. Salzsäure ausgewaschen und dann aus heißer 20-proz. Salzsäure umkrystallisiert wurden. So wurden 222.9 g des Chlorostannits erhalten. Rinnengen der Mutterlauge durch Abdampfen im Vakuum und Umkrystallisieren der beim Erkalten ausfallenden Krystalle lieferte noch 30.1 g, so daß im ganzen 253 g Chlorostannit gewonnen wurden.

0.5322 g Subst. verbrauchten 14.13 ccm 1/16-n. J-Lösung.

$C_6H_7N_3$, H_2SnCl_4 . Ber. Sn 31.99. Gef. Sn 31.59.

Das Chlorostannit des α, β' -Diamino-pyridins stellt große, blättrige Krystalle mit ganz leichtem gelblichem Stich dar, die in kaltem Wasser gut

löslich sind (ungefähr 27 g in 100 ccm Wasser), sich aber in starker Salzsäure und Alkohol schwer lösen. Beim Verdünnen mit Wasser werden die Lösungen leicht trübe. Beim Erwärmen in einer Capillare beginnen die Krystalle bei 190° sich zu zersetzen und schmelzen bei 208°.

186 g Chlorostannit wurden in 3 l kaltem Wasser aufgelöst, dann wurde durch die schwach trübe Lösung Schwefelwasserstoffgas bis zu völliger Sättigung (5–6 Stdn.) durchgeleitet, das ausgeschiedene Zinnmonosulfid abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Das ungefärbte Filtrat und das Waschwasser wurden im Vakuum eingedampft und der Rückstand bis zum konstanten Gewicht getrocknet. So wurden 87.4 g, d. h. 96% d. Th., α, β' -Diamino-pyridin-Chlorhydrat als krystallinisches Pulver erhalten. Das Chlorhydrat hatte nur einen leichten grünlich-gelblichen Stich, war fast völlig rein und konnte aus Wasser und Alkohol auf die folgende Weise umkrystallisiert werden:

30 g des Salzes wurden in 75 ccm kochenden Wassers aufgelöst; die Lösung wurde filtriert und dann mit 400 ccm heißem Alkohol versetzt. In einigen Stunden fielen etwa 24 g des reinen Chlorhydrats in ungefärbten Blättchen oder flachen Nadeln aus. Durch Abdampfen der Mutterlauge konnte der Rest des Salzes in weniger reiner Form erhalten werden.

Das Chlorhydrat ist in reinem Zustande an Luft und Licht ziemlich beständig, so daß es an der Luft getrocknet werden kann. In Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol, auch in heißem, sehr schwer löslich, in Äther, Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Essigester unlöslich. Die wäßrigen Lösungen, welche keinen großen Überschuß an Säure enthalten, färben sich bei Zusatz von Eisenchlorid-Lösung stark scharlachrot. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Schwefelwasserstoff-Wasser. Das Salz enthält auf 1 Mol. Diamino-pyridin 2 Mol. Salzsäure.

0.1842 g Sbst.: 0.2865 g AgCl. — 7.124 mg Sbst.: 1.448 ccm N (20°, 762 mm).

$C_6H_7N_3 \cdot 2 HCl$. Ber. Cl 39.01, N 23.08. Gef. Cl 38.76, N 23.20.

Das aus den Lösungen des reinen Chlorhydrats durch Ätznatron ausgeschiedene α, β' -Diamino-pyridin hinterbleibt nach dem Extrahieren mit Benzol oder Äther beim Abdampfen des Lösungsmittels als schwach gefärbte, rötliche oder gelbliche, krystallinische Masse, die in trockenem Zustande beim Aufbewahren an der Luft ziemlich beständig ist. Die Base kann aus heißem Benzol ohne besondere Vorsichtsmaßregeln umkrystallisiert werden. Im allgemeinen besitzt sie die von H. Meyer und Staffen beschriebenen Eigenschaften. Beim Aufbewahren an der Luft rötete sich das umkrystallisierte Diamino-pyridin innerhalb eines Monats nur wenig, die wäßrigen Lösungen dagegen werden an der Luft leicht oxydiert.

Diacetyl- α, β' -diamino-pyridin: 4.5 g der freien Base wurden in einem Kolben mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen. Das Gemisch erwärmte sich stark; anfangs löste sich alles auf, bald aber fiel ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag aus, der sich bei 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler nicht löste. Nach dem Erkalten wurde er abfiltriert, mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen und aus 500 ccm heißem Wasser umkrystallisiert. Dabei schieden sich allmählich kleine, ungefärbte, oktaedrische Krystalle aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 289–290° (unkorr.) schmolzen. Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, etwas leichter in heißem Wasser und heißem Alkohol.

7.180 mg Sbst.: 1.382 ccm N (18°, 753 mm). — $C_8H_{11}O_2N_3$. Ber. N 21.76. Gef. N 21.92.

Diazoreaktionen des α,β' -Diamino-pyridins.

α -Amino- β' -chlor-pyridin (I): Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 3.2 g α,β' -Diamino-pyridin in 25 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure wurden innerhalb von 10 Min. 6.1 ccm 20-proz. Natriumnitrit-Lösung hinzugegeben. Schon der erste Tropfen des Nitrits färbte die Lösung hellrot; diese Farbe wandelte sich gegen Ende des Diazotierens in gelb um. Dann wurde das Gemisch in ein Gefäß eingegossen, welches 3.6 g Kupferchlorür und 10 ccm Wasser enthielt. Dabei fand eine energische Stickstoff-Entwicklung statt, und die Lösung färbte sich braun. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde die Lösung auf einem Wasserbade erwärmt, mit fester Soda bis zur alkoholischen Reaktion versetzt und das entstandene Chlor-amino-pyridin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das klare Destillat wurde mit Pottasche gesättigt, das ausgeschiedene Chlor-amino-pyridin abgesogen und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Durch 2-maliges Umlösen wurden 0.6 g ungefärbter, schöner Tafeln vom Schmp. $134-135^\circ$ erhalten. Denselben Schmelzpunkt hatte auch das durch Chlorieren des α -Amino-pyridins dargestellte Chlor-amino-pyridin⁵⁾, sowie eine Mischprobe der beiden Präparate.

α -Amino- β' -jod-pyridin (II): 4.55 g α,β' -Diamino-pyridin-Chlorhydrat wurden in 75 ccm 2-n. Schwefelsäure aufgelöst und bei -4° mit 25 ccm 1-n. Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Zur Diazolösung wurden bei 0° 10 g trocknes Kaliumjodid-Pulver zugesetzt, wobei sich ein reichlicher, gelber Niederschlag ausschied. Das Gemisch wurde allmählich erwärmt und in 1 Stde. die Temperatur bis zum Sieden gesteigert. Das erkaltete Produkt wurde nach der Neutralisation mit Soda mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb das Jod-amino-pyridin als eine rosafarbene, krystallinische Masse (3.9 g oder etwa 70% d. Th.). Die Rohbase konnte leicht durch Destillieren mit Wasserdampf gereinigt werden. Als Destillat wurden ungefärbte Krystalle und eine wäßrige Lösung erhalten, die noch ziemlich viel Jod-amino-pyridin enthielt. Die nach dem Absaugen der Krystalle mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde durch Abdampfen auf einem Wasserbade eingengt, und dann aus ihr der Rest des Jod-amino-pyridins durch Pottasche ausgeschieden. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Dabei wurde es in bis 1 qcm großen, durchsichtigen Platten vom Schmp. $128\frac{1}{2}^\circ$ erhalten, welche in Wasser etwas löslich sind. Magidson und Menschikow⁶⁾, welche es durch direktes Jodieren des α -Amino-pyridins erhielten, beschreiben es als flache Nadeln vom Schmp. 129° .

[α -Amino- β' -pyridyl]-arsinsäure (III): 4.55 g α,β' -Diamino-pyridin-Chlorhydrat wurden in 12.5 ccm 2-n. Salzsäure und 150 ccm Wasser gelöst und die Lösung bei 0° mit einem Gemisch von 12.5 ccm 2-n. Natriumnitrit-Lösung und 150 ccm Wasser diazotiert. Die erhaltene Diazolösung wurde bei 15° in ein Gemisch von 25 ccm 1-n. Ätznatron-Lösung, 18.75 ccm 2-n. Trinatriumarsenit-Lösung und 65 ccm Wasser eingegossen; hierbei trat zunächst Rot-, dann Braunfärbung auf, und es fielen, während sich Stickstoffgas entwickelte, harzartige Substanzen aus. Das Gemisch wurde

⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 400191 der Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering); M. Dohrn und H. Horsters (C. 1925, I 303) beschreiben das durch Chlorieren des α -Amino-pyridins dargestellte Monochlor-amino-pyridin als Nadeln oder Blättchen vom Schmp. $130-132^\circ$.

⁶⁾ B. 58, 113 [1925].

dann allmählich bis zum Sieden erwärmt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen ließen wir die Lösung erkalten und filtrierten vom Harz ab. Die durchsichtige rote Flüssigkeit wurde mit Kohlendioxyd gesättigt und im Vakuum bis zur Trockne abgedampft. Die dabei erhaltene braune, krystallinische Masse wurde vielfach mit kochendem 20-proz. Alkohol extrahiert. Nach dem Erkalten schieden sich aus den alkoholischen Lösungen große, hellgelbe Blättchen des Dinatrium- α -amino- β' -pyridyl-arsinats aus. Umkrystallisieren aus 90-proz. heißem Alkohol ergab ungefärbte, den Borsäure-Krystallen ähnliche Blättchen, welche 6 Mol. Krystallwasser enthielten und an der Luft langsam verwitterten.

0.052473 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 100° und 8 mm Druck 0.015071 g.

$C_5H_6N_2AsO_3Na_2 + 6 H_2O$. Ber. H_2O 29.18. Gef. H_2O 28.72.

0.3723 g trocknes Salz: 0.2037 g Na_2SO_4 . — 0.016672 g Sbst.: 1.563 ccm N (18°, 768 mm).

$C_5H_6N_2AsO_3Na_2$. Ber. Na 17.56, N 10.69. Gef. Na 17.73, N 10.89.

Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, unlöslich in Äther und Benzol. Die wäßrigen Lösungen zeigen alkalische Reaktion und salzigen Geschmack.

Für Darstellung der freien Arsinsäure wurde das Dinatrium-Salz in wäßriger Lösung mit der theoretischen Menge 1-n. Salzsäure zerlegt. Die Lösung wurde eingedampft und der trockne Rückstand mehrmals mit kochendem Alkohol extrahiert; der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand aus geringen Mengen heißen Wassers umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich die Arsinsäure in kleinen, durchsichtigen Prismen aus, die in kaltem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in Benzol sehr schwer löslich waren. Bei langsamem Erwärmen in einer Capillare zersetzt sich die Säure allmählich zwischen 125—140°; bei raschem Erwärmen oder, wenn die Capillare in eine zuvor auf 135° erwärmte Flüssigkeit eingetaucht wird, schmilzt sie bei 137—140°.

0.013350 g Sbst.: 1.47 ccm N (16°, 764 mm). — 0.1269 g Sbst.: 0.1286 g CO_2 , 0.0367 g H_2O .

$C_5H_7N_2AsO_3$. Ber. C 27.52, H 3.21, N 12.84. Gef. C 27.79, H 3.23, N 12.84.

Die wäßrigen Lösungen der Säure reagieren sauer und geben Fällungen mit Salzen der Schwermetalle: mit Kupfer(II)-salzen eine blaue, mit Eisen(III)-salzen eine braune und mit Silbersalzen eine weiße. Nach dem Versetzen von heißen Lösungen der Arsinsäure mit Silbernitrat-Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, einige Zentimeter lange Nadeln des Mono-silbersalzes ab, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Sie können aus heißem Wasser umkrystallisiert werden, doch färbt sich bei anhaltendem Kochen die Lösung braun.

0.1300 g Sbst.: 0.0436 g Ag. — $C_5H_6N_2AsO_3Ag$. Ber. Ag 33.23. Gef. Ag 33.56.

α, β -Diamino-pyridin (V).

Die Reduktion des α -Amino- β -nitro-pyridins mit Zinn und Salzsäure wurde mehrfach unter denselben Bedingungen wie beim α -Amino- β' -nitro-pyridin ausgeführt. Auch hier werden die besten Ausbeuten erhalten, wenn die Menge des Zinns auf die Bildung von Zinnchlorür und nicht von Zinnchlorid berechnet wird. Wie schon oben erwähnt wurde, beeinträchtigt ein Zusatz von Platinchlorid-Lösung die Ausbeuten an Diamino-pyridin. Auch eine lange Dauer des Versuchs wirkt nachteilig. Das Zinn mit Schwefelwasserstoff auszufällen, ist unnötig, da die Reinigung der Pro-

dukte hier in Form der Basen ausgeführt werden kann. Die besten Resultate haben wir unter folgenden Bedingungen erhalten:

7.5 g α -Amino- β -nitro-pyridin wurden in einen mit Rückflußkühler versehenen 5-l-Rundkolben eingetragen und 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 zugegossen. Nach dem Lösen der Base wurden sofort 25.7 g granuliertes Zinn zugesetzt. Das Gemisch wurde auf einem Kupfernetz gekocht. Wenn die Reaktion zu energisch wird, stellt man den Brenner zur Seite und kühlt nötigenfalls den Kolben vorsichtig mit Wasser. Nach 2 Stdn. wurden noch 50 ccm der gleichen Salzsäure zugesetzt und das Gemisch bis zum völligen Lösen des Zinns gekocht, wozu noch 2–3 Stdn. erforderlich waren. Dann wurde die Lösung im Reaktionskolben unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingedampft.

Wenn man die Lösung, anstatt sie zu verdampfen, erkalten läßt, so scheiden sich einige Zentimeter lange, ungefärbte Nadeln aus, die, wie es scheint, ein Chlorostannit des Diamino-pyridins darstellen.

Der Rückstand nach dem Verdampfen der Lösung bildet eine schwach gelbe, glasartige Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Sie wurde in 50 ccm kochenden Wassers gelöst und nach dem Erkalten vorsichtig unter Kühlung, damit die Temperatur 30° nicht überschritt, mit 150 ccm einer starken (1 : 1) Ätznatron-Lösung vermischt. Dabei fiel ein Niederschlag aus; die Lösung schwärzte sich und färbte Haut und Wolle stark. Das Gemisch roch intensiv nach Piperidin. Es wurde 5-mal mit je 300 ccm Äther extrahiert; die ätherischen Auszüge waren ungefärbt. Sie wurden mit Pottasche getrocknet; dann wurde der Äther abdestilliert.

Der Rückstand, ein weißes, an der Luft rot werdendes Pulver, wurde mit einer kleinen Menge (5–10 ccm) Wasser versetzt, worin sich das α,β -Diamino-pyridin leicht löst, während das Chlor-diamino-pyridin in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die ungelöst gebliebene, chlor-haltige Base wurde 2-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei 1.5 g ungefärbter Nadeln vom Schmp. 132–133° erhalten wurden.

Die wäßrige Lösung des Diamino-pyridins wurde mit Pottasche gesättigt; der dabei ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesogen und ohne vorausgehendes Waschen und Trocknen 2-mal aus heißem Benzol umkrystallisiert. So wurden 3 g ungefärbter, seideglänzender Nadeln vom Schmp. 112–113° gewonnen, welche reines α,β -Diamino-pyridin (V) waren.

0.1783 g Sbst.: 0.3603 g CO₂, 0.1029 g H₂O. — 4.500 mg Sbst.: 1.5388 ccm N (22°, 758 mm).

C₅H₅N₃. Ber. C 55.05, H 6.42, N 38.53. Gef. C 55.12, H 6.41, N 38.42.

Die Base ist in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und heißem Benzol leicht löslich. Neutrale oder schwach saure Lösungen ihrer Salze geben mit Eisenchlorid-Lösungen eine hellrote Färbung, welche auf Zusatz von Schwefelwasserstoff-Wasser verschwindet. Beim Aufbewahren an der Luft nahmen die Krystalle im Laufe einer Woche nur einen schwach grauen Stich an; die noch unreine Verbindung wird an der Luft dagegen bedeutend leichter oxydiert.

Das α,β -Diamino-pyridin ist sehr leicht sublimierbar. Schon beim Abdampfen seiner ätherischen Lösungen füllt sich der obere Teil des Destillierkolbens mit wolligen weißen Nadeln. Im Vakuum bei 120° kann das reine α,β -Diamino-pyridin sehr leicht, ohne einen Rückstand zu hinterlassen,

sublimiert werden. Aus dem Rohprodukt läßt sich die Base trotzdem auf diesem Wege nicht glatt isolieren, da sie hier nur äußerst langsam und unvollständig heraussublimiert. Unter vermindertem Druck destilliert das α, β -Diamino-pyridin ohne Zersetzung.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das α, β -Diamino-pyridin.

0.22 g Base wurden in 20 ccm $\frac{1}{4}$ -n. Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung im Laufe von 10 Min. 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumnitrit-Lösung zugesetzt. Äußerlich veränderte sich die Flüssigkeit hierbei nicht. Nach 1 Stde. wurden 2 g Natriumchlorid zugesetzt, und dann wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, ein gelbliches, krystallinisches Pulver, wurde 5-mal mit je 30 ccm kochendem Äther extrahiert, die ätherische Lösung filtriert und der Äther abdestilliert. Die hierbei zurückbleibende, schwach gelbe, krystallinische Masse wurde aus 10 ccm kochendem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. So wurden 0.11 g feiner, ungefärbter Nadeln erhalten, die bei 190° dunkel wurden und bei 195° unter Zersetzung schmolzen.

3.272 mg Subst.: 1.371 ccm N (24°, 756 mm). — $C_5H_4N_4$. Ber. N 46.67. Gef. N 46.49.

Das auf diesem Wege gewonnene 2.3-Azimino-pyridin (XII) ist in Alkohol, Benzol und Äther schwer löslich, etwas leichter in Wasser; es löst sich nicht in verd. Mineralsäuren, leicht aber in Ätzalkalien und sogar in verd. Soda. Aus den alkalischen Lösungen wird durch Säuren das unveränderte Azimino-pyridin ausgefällt. Anscheinend ist es eine stärkere Säure, als die Azimino-benzole, da die letzteren, nach Literatur-Angaben, aus ihren alkalischen Lösungen schon durch Kohlensäure ausgeschieden werden können⁷⁾.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das α, β -Diamino-pyridin.

1.09 g Base wurden in einem Rundkolben mit 5 g Essigsäure-anhydrid übergossen. Das Diamino-pyridin löste sich rasch unter Erwärmung auf; die erhaltene durchsichtige Lösung wurde 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten der Lösung bildete sich kein Niederschlag. Der Überschuß an Essigsäure-anhydrid und die Essigsäure wurden unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rest bei 12 mm Druck ohne Thermometer destilliert. Das Destillat stellte eine ungefärbte dicke Flüssigkeit vor, die langsam krystallisierte. Durch Umlösen aus 200 ccm siedendem Benzol wurden 0.3 g kleiner, farbloser Nadeln vom Schmp. 189.5–190.5° erhalten.

6.483 mg Subst.: 1.785 ccm N (16°, 756 mm). — $C_7H_7N_3$. Ber. N 31.58. Gef. N 31.77.

Die Anhydrobase (XIII) ist in Wasser leicht, in Äther, Kohlenstoff-tetrachlorid und kaltem Benzol schwer löslich; etwas leichter löst sie sich in kochendem Benzol.

Kondensation des α, β -Diamino-pyridins mit Benzil.

1.09 g Diamin wurden in einem kleinen Rundkolben mit 2.1 g Benzil vermischt. Beim Erwärmen auf einem kochenden Wasserbade schmolz das Gemisch in 10 Min. völlig; dann wurde es noch $\frac{1}{2}$ Stde. in einem Metallbade auf 120° erwärmt. Dabei wurde die Schmelze dunkel, und im Halse des Kolbens kondensierten sich Wassertropfen. Beim Erkalten wurde eine bräunliche,

⁷⁾ vergl. Zincke, Arzberger, A. 249, 360.

krystallinische Masse erhalten, welche 3-mal aus heißem wäßrigem Alkohol (3 Tle. Alkohol + 1 Tl. Wasser) umkrystallisiert wurde. So ergaben sich 1.5 g hellgelber Nadeln vom Schmp. 136—138°.

10.59 mg Sbst.: 1.377 ccm N (16°, 755 mm). — $C_{19}H_{13}N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 14.98.

Das Kondensationsprodukt (XIV) ist in Alkohol und Benzol leicht, in Äther etwas schwerer löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser wenig löslich. Mit konz. Schwefelsäure gibt es hellrote, mit Salz- und Salpetersäure orange Lösungen, die sich beim Verdünnen mit Wasser entfärben. Das Produkt löst sich auch in verd. Mineralsäuren; Alkalien scheiden aus diesen Lösungen die unveränderte Base aus.

Kondensation des α,β -Diamino-pyridins mit Phenanthrenchinon.

Zu 0.31 g in 6 ccm Alkohol gelöster Base wurde eine Lösung von 0.62 g Phenanthrenchinon in 18 ccm heißem Eisessig zugewogen. Das Gemisch wurde bis zum Sieden erwärmt und dann stehen gelassen. Nach 10 Min. fingen lange, gelbe Nadeln an, sich auszuscheiden, welche nach 1 Stde. abgesogen und aus heißem Eisessig umkrystallisiert wurden. Hierbei wurden 0.56 g gelber seidglänzender Nadeln erhalten, die bei 217—218° unt. Zers. schmolzen und sich als das Kondensationsprodukt XV erwiesen.

10.390 mg Sbst.: 1.470 ccm N (30°, 754 mm). — $C_{19}H_{11}N_3$. Ber. N 14.95. Gef. N 15.16.

Chlor- α,β -diamino-pyridin (VI oder VII).

Die beim Reduzieren des α -Amino- β -nitro-pyridins auf die oben beschriebene Weise erhaltene, in kaltem Wasser schwer lösliche Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder Benzol ungefärbte Nadeln vom Schmp. 132—133° bildet, enthält Chlor, und ihr Stickstoff-Gehalt entspricht der Zusammensetzung eines Monochlor-diamino-pyridins.

4.817 mg Sbst.: 1.313 ccm N (29°, 752 mm). — $C_5H_6N_2Cl$. Ber. N 29.29. Gef. N 29.27.

Die Substanz ist in Alkohol, heißem Wasser und heißem Benzol leicht, in kaltem Wasser und kaltem Benzol schwer löslich. Beim Aufbewahren an der Luft und am Licht ist sie beständig. Beim Erwärmen sublimiert sie nicht. In Säuren löst sie sich unter Salzbildung.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Chlor- α,β -diamino-pyridin.

0.14 g der Verbindung wurden in 10 ccm $\frac{1}{4}$ -n. Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung allmählich (in 5 Min.) 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumnitrit-Lösung zugefügt. Die Flüssigkeit rötete sich, dann wurde sie grün; ungefähr nach 15 Min. fielen harzartige Flocken und nach einigen weiteren Minuten ein krystallinischer Niederschlag aus, wobei die Flüssigkeit sich entfärbte. Am folgenden Tage wurde der Niederschlag abgesogen, ausgewaschen, getrocknet (0.12 g) und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. So wurden 0.06 g schöner weißer Nadeln erhalten, die in einer Capillare bei 195° dunkel wurden und bei 211—212° (unkorr.) schmolzen.

4.305 mg Sbst.: 1.430 ccm N (22°, 750 mm). — $C_5H_6N_4Cl$. Ber. N 35.25. Gef. N 35.29.

Dieses Azimino-chlor-pyridin ist in Alkohol, Benzol, Äther und kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslich. In Ätzkalien und Soda löst es sich leicht.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das Chlor- α, β -diamino-pyridin.

0.5 g der Chlor-diamino-Base wurden in einem Rundkolben in 2.5 g Essigsäure-anhydrid gelöst, wobei das Gemisch sich erwärmte. Nach 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler schieden sich beim Erkalten Nadeln aus. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden 0.3 g weißer, seidglänzender Nadeln vom Schmp. 176–177° erhalten, und beim Einengen der Mutterlaugen ergaben sich noch 0.18 g derselben Nadeln.

7.315 mg Subst.: 1.644 ccm N (21°, 754 mm). — $C_5H_6N_3Cl$. Ber. N 25.07. Gef. N 25.26.

Die chlorierte Anhydrobase ist in kaltem Wasser und kaltem Benzol, sowie in Alkohol und Äther schwer löslich; leichter löst sie sich in heißem Wasser und heißem Benzol; in verd. Säuren ist sie unlöslich, in Ätzalkalien löst sie sich leicht. Auf Zusatz von Säuren zu den alkalischen Lösungen scheidet sich die freie Base wieder ab.

Kondensation des Chlor- α, β -diamino-pyridins mit Phenanthrenchinon.

Zu 0.14 g des in 5 ccm Eisessig gelösten Chlor-diamins wurde eine heiße Lösung von 0.22 g Phenanthrenchinon in 15 ccm Eisessig hinzugegossen. Dabei schieden sich sofort gelbe Nadeln aus, die abgesogen, mit Eisessig gewaschen und getrocknet 0.29 g wogen.

12.25 mg Subst.: 1.442 ccm N (20°, 752 mm). — $C_{19}H_{10}N_2Cl$. Ber. N 13.31. Gef. N 13.26.

Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln einschl. des siedenden Eisessigs, schwer löslich. Von starken Mineralsäuren wird sie aufgenommen, wobei sich stark gefärbte Lösungen ihrer Salze bilden. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden diese Lösungen die freie Base wieder aus.

Reduktion des α -Amino- β -nitro- β' -chlor-pyridins (IX)⁸⁾.

3.2 g der gelben, flachen Nadeln vom Schmp. 195–196° wurden in einem Rundkolben mit 37 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 übergossen. Nach dem Lösen der Base wurden 8.8 g granulierten Zinns zugesetzt; dann wurde das Gemisch am Rückflußkühler bis zur völligen Auflösung des Zinns gekocht und die Lösung in demselben Kolben unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, ein krystallinisches, schwach gelbes Pulver, wurde in 20 ccm heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten vorsichtig unter Kühlung mit 40 ccm 50-proz. Natronlauge versetzt. Die ausgeschiedenen Basen wurden 5-mal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Der Rückstand, etwa 2 g eines grauen, krystallinischen Pulvers, ist in Wasser schwer, in Äther ziemlich schwer löslich. Nach 4-maligem Umkrystallisieren, abwechselnd aus Wasser und aus Benzol, wurden 0.48 g Dichlor-diaminopyridin (X oder XI) erhalten. Die Mutterlaugen wurden eingedampft und der Rückstand 6-mal aus Äther bzw. Wasser umkrystallisiert. Dabei wurden 0.15 g reinen Monochlor-diamino-pyridins (VIII, s. u.) erhalten.

Dichlor-diamino-pyridin (X oder XI): Ungefärbte Nadeln aus Wasser, Schmp. 165–166°, die in kaltem Wasser und in kaltem Benzol schwer, in heißem Wasser, heißem Benzol und in Alkohol gut löslich sind.

⁸⁾ Die Darstellung dieser Substanz (IX) durch Nitrieren von α -Amino- β' -chlor-pyridin (I) soll erst später beschrieben werden.

In Äther löst sich das Dichlor-diamino-pyridin schwer, doch viel besser als die Monochlor-diamino-Base. In Mineralsäuren löst es sich leicht.

4.371 mg Sbst.: 0.960 ccm N (27°, 750 mm). — $C_5H_5N_3Cl_2$. Ber. N 23.60. Gef. N 23.79.

Kondensation des Dichlor-diamino-pyridins mit Phenanthrenchinon.

Zu 0.1 g der in 5 ccm Eisessig gelösten Base wurde eine heiße Lösung von 0.14 g Phenanthrenchinon in 15 ccm Eisessig hinzugegossen, wonach bald orangegelbe Nadeln ausfielen. Nach 1 Stde. wurden diese abgesogen, mit Eisessig ausgewaschen und getrocknet (0.19 g). Die Nadeln sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich; sehr wenig löslich sind sie auch in kochendem Eisessig. Sie schmelzen bei 252–254° (unkorr.) unt. Zers. Von konz. Säuren werden sie unter Bildung von braunen Lösungen aufgenommen, die beim Verdünnen mit Wasser die freie Base wieder ausfallen lassen.

14.562 mg Sbst.: 1.544 ccm N (24°, 766 mm). — $C_{10}H_6N_3Cl_2$. Ber. N 11.99. Gef. N 12.11.

Das α,β -Diamino- β' -chlor-pyridin (VIII) scheidet sich aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 164.5–165° ab, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und heißem Benzol, sowie in Alkohol leicht löslich sind. Sehr schwer löslich sind sie in kaltem und nur wenig leichter in siedendem Äther löslich. In verd. Mineralsäuren lösen sie sich leicht. Eine Mischprobe von Monochlor- mit dem Dichlor-diamino-pyridin gab eine starke Schmelzpunkts-Depression.

4.475 mg Sbst.: 1.170 ccm N (22°, 750 mm). — $C_5H_6N_3Cl$. Ber. N 29.15. Gef. N 29.27.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

135. Walter Fuchs: Über ungesättigte Zucker-Komplexe im Holz.

(Vorgetragen in der Sitzung am 14. II. 1927; eingegangen am 2. Februar 1927.)

Eine der späten Meisterleistungen Emil Fischers war die Synthese des Glykals¹⁾. Dieses ungesättigte Reduktionsprodukt des Traubenzuckers hat die Formel $CH_2(OH).CH(OH).CH.CH(OH).CH:CH$. Derartige Ver-

bindungen kann man sich durch Abspaltung eines Moleküls Wasserstoffperoxyd aus einem Molekül Zucker entstanden denken; und in der Tat gelingt die Rückverwandlung von Hexalen in Zucker, indem man sie nach Bergmann und Schotte²⁾ mit Benzomonopersäure behandelt.

Ob man derartigen Verbindungen, Produkten feinsten synthetischer Kunst, jemals in der Natur begegnen würde, konnte man nicht ahnen. Es ergab sich jedoch als letzte Folgerung aus einer weitgespannten theoretischen Erwägung, daß glykal-ähnliche Komplexe in der Natur überaus häufig sein könnten. Nach meiner Theorie der Lignin-Bildung³⁾ ist nämlich der Verholungsprozeß, der sich bei allen Landpflanzen in größerem oder geringerem Umfange geltend macht, in seinem chemischen Mechanismus zunächst durch das Auftreten ungesättigter Zucker-Komplexe in

¹⁾ vergl. K. Hoesch, Emil Fischer, S. 384 ff. ²⁾ B. 54, 440 [1921].

³⁾ Biochem. Ztschr. 180, 30 [1927].