

## 16. Alfred Kirpal: Über Azo-pyridine.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1933.)

Bei der Reduktion von 2-Nitro-pyridin in alkalischer Lösung mit arseniger Säure erhielten Kirpal und Böhm<sup>1)</sup> 2.2'-Azo-pyridin. Dieses Produkt zeigte sich in seinen Eigenschaften von dem 2.2'-Azo-pyridin, welches Kirpal und Reiter<sup>2)</sup> durch Oxydation von 2-Amino-pyridin mit Natriumhypochlorit dargestellt hatten, verschieden, und es schienen alle Anzeichen für das Vorliegen zweier isomerer 2.2'-Azo-pyridine vorhanden. Bei weiteren Versuchen, die den Zweck verfolgten, größere Mengen absolut reiner Substanzen für vergleichende Dipolmessungen herzustellen, welche durchzuführen A. Weißberger sich freundlichst bereit erklärte, ergab sich die überraschende Entdeckung, daß der für einheitlich gehaltene, durch Oxydation von 2-Amino-pyridin erhaltene Azokörper Spuren von Halogen enthielt. Alle Bemühungen, die Substanz durch häufiges Umkrystallisieren aus organischen Solvenzien von ihrer Verunreinigung zu befreien, erwiesen sich als fruchtlos.

Eine völlige Reinigung wurde erst möglich, als die Substanz aus hochkonzentrierter wäßriger Lösung, bei Winterkälte, zufällig zur Krystallisation gebracht werden konnte; hierbei schied sich der halogen-freie Azokörper in stark wasser-haltigen Krystallen ab, während die Verunreinigung, die aus Monochlor-azo-pyridin bestand, in der Mutterlauge zunächst gelöst blieb. Durch wiederholte Anwendung dieses Verfahrens wurde schließlich eine Substanz erhalten, die völlig halogen-frei war und sich als identisch erwies mit dem aus 2-Nitro-pyridin durch Reduktion gewonnenen 2.2'-Azo-pyridin vom Schmp. 87°. Ein von diesem verschiedenes 2.2'-Azo-pyridin vom Schmp. 81° existiert demnach nicht, und unsere frühere Annahme des Vorliegens einer Isomerie muß als irrig bezeichnet werden.

Die Täuschung, der wir unterlegen sind, hatte ihre Ursache darin, daß der halogen-haltige Azokörper mit dem halogen-freien Mischkrystalle bildet und die in dem Gemisch vorhandene, äußerst geringe Menge von Chlor in dem Resultat der Analyse nicht zum Ausdruck kam.

In der Folge gelang es zumeist leicht, den halogen-freien Azokörper durch Anreiben mit Eiswasser zur Krystallisation zu bringen. Flache Prismen, die bei 30° schmelzen. Die Krystalle verwittern rasch an der Luft unter Verlust von 8 Mol. Wasser.

0.5 g Sbst.: 0.22 g Gewichts-Verlust bei Zimmer-Temp.

$C_{10}H_8N_4 + 8H_2O$ . Ber.  $H_2O$  43.90. Gef.  $H_2O$  44.00.

Aus der wäßrigen Mutterlauge schieden sich nach längerem Stehen geringe Mengen des halogen-haltigen Azokörpers ab, der aus heißem Wasser in langen, feinen, orangeroten Nadeln krystallisiert. Schmp. 135°.

0.0673 g Sbst.: 15.2 ccm N (16°, 748 mm). — 0.1147 g Sbst.: 0.0735 g AgCl.

$C_{10}H_7N_4Cl$ . Ber. N 25.63, Cl 16.25. Gef. N 25.83, Cl 15.89.

2.2'-Azo-pyridin ist gegen Hypochlorit-Lösung, sowie gegen freies Chlor bei Zimmer-Temperatur unempfindlich, bei der Bildung des halogen-haltigen Azokörpers aus 2-Amino-pyridin muß demnach Halogen-Substitution der Oxydation vorangehen. Da nach den Versuchen von Tschitschibabin und Jegorow<sup>3)</sup> bei der Chlorierung von 2-Amino-pyridin 5-Chlor-2-amino-

<sup>1)</sup> B. 65, 680 [1932].

<sup>2)</sup> B. 60, 664 [1927].

<sup>3)</sup> C. 1928, II 1671.

pyridin entsteht, ist die Stellung des Chlors im Molekül der Azoverbindung dadurch eindeutig bestimmt. Diese Annahme konnte durch Synthese bestätigt werden.

5-Chlor-2.2'-azo-pyridin: In 100 ccm einer 10-proz. Kaliumhypochlorit-Lösung wurde bei Zimmer-Temperatur ein Gemisch von 1 g 2-Amino-pyridin und 5-Chlor-2-amino-pyridin in 175 ccm Wasser, unter Turbinieren, eingetragen. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung eines rötlich gefärbten Niederschlages. Nach beendeter Reaktion wurde der Niederschlag unter Zusatz von Tierkohle in siedendem Alkohol gelöst. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten lange, flache, rötlich gefärbte Nadeln von Dichlor-azo-pyridin ab. Das alkohol. Filtrat hinterließ beim Verdunsten einen Rückstand, der hauptsächlich aus 5-Chlor-2.2'-azo-pyridin bestand, das sich in allen seinen Eigenschaften mit dem beschriebenen chlor-haltigen Azokörper vom Schmp. 135° als identisch erwies. Aus der wäßrigen Mutterlauge des Oxydationsgemisches konnten geringe Mengen von 2.2'-Azo-pyridin mit Äther extrahiert werden.

5.5'-Dichlor-2.2'-azo-pyridin: Während bei der Oxydation eines Gemisches von Amino-pyridin und 5-Chlor-amino-pyridin mit Hypochlorit-Lauge drei verschiedene Produkte entstehen, wird bei derselben Operation aus 5-Chlor-2-amino-pyridin ausschließlich 5.5'-Dichlor-2.2'-azo-pyridin gebildet. Die Verbindung ist in den meisten organischen Solvenzien schwer löslich, in Wasser unlöslich. Aus Alkohol flache, rötlich gefärbte Nadeln. Schmp. 248°.

0.0773 g Subst.: 15 ccm N (16°, 748 mm). — 0.1040 g Subst.: 0.1187 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 22.14, Cl 28.06. Gef. N 22.15, Cl 28.23.

## 17. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über 5- und $\pi$ -Oxy-campher und ihre Derivate.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1933.)

Wie wir<sup>1)</sup> vor kurzem gezeigt haben, bildet das Campherol ein kompliziertes Gemisch von verschiedenen Oxy-camphern. Zuerst hat Ishidate<sup>2)</sup> daraus einen Oxy-campher in reinem Zustande isoliert, den er mit dem 3-Oxy-campher ( $\alpha$ -Oxy-campher von Bredt und Ahrens<sup>3)</sup>) identifizierte. Dabei hielten wir den Rest der Campherol-Bestandteile, der sich durch Umlösen aus Ligroin erhalten ließ und bei der Oxydation 5-Oxo-campher lieferte, für 5-Oxy-campher. Er konnte aber kein einheitliches Produkt sein, weil damals das Vorkommen von  $\pi$ -Oxy-Derivaten im Campherol nicht bekannt war und eine scharfe Trennung der chemisch so nahe verwandten Substanzen durch bloßes Umlösen eine schwierige Aufgabe ist. In der letzten Abhandlung über *d*-Epi-campher<sup>4)</sup> haben wir bereits gezeigt, daß nur die 5-Oxo-Gruppe des 5-Oxo-camphers Cyanwasserstoff addiert; jetzt fanden wir, daß das 5-Oxo-campher-Monosemicarbazon bei der Wolffschen Reduktion in *d*-Borneol übergeht. Aus beidem ist wohl zu schließen, daß die 5-Oxo-Gruppe

<sup>1)</sup> B. 66, 1673 [1933].

<sup>2)</sup> Journ. Pharmaceut. Soc. Japan 48, 77; C. 1928, II 654.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 112, 273.

<sup>4)</sup> B. 66, 1913 [1933].