

### 339. Paul Schorigin und A. Toptschiew: Die Nitrierung mit Hilfe von Stickstoffdioxyd, II. Mitteil.: Über die Nitrierung von Pyridin und Chinolin.

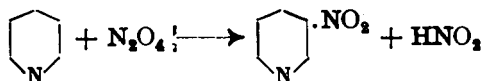
[Aus d. Organ. Laborat. d. Mendelejeff-Instituts zu Moskau.]

(Eingegangen am 22. Juni 1936.)

In der I. Mitteilung<sup>1)</sup> hatten wir die Nitrierung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen und von Thiophen mit Hilfe von Stickstoffdioxyd in der Gasphase bei, bzw. ohne Bestrahlung mit ultravioletem Licht beschrieben. In vorliegender Arbeit haben wir Versuche mit Pyridin und Chinolin angestellt.

Das Pyridin ist bekanntlich äußerst schwer nitrierbar. Erst 1912 zeigte Friedel<sup>2)</sup>, daß es gelingt seinen Widerstand gegen den Eintritt der Nitro-Gruppe zu überwinden, wenn man bei ungewöhnlich hoher Temperatur (290—300°) nitriert; man gewinnt dabei  $\beta$ -Nitro-pyridin in einer Ausbeute von nur 13—14% d. Th.

Für unsere Versuche benützten wir den in der I. Mitteilung beschriebenen Apparat (mit Quarzglas-Einstecklampe von Heraeus-Hanau). Durch das Belichtungsgefäß wurde ein Gemisch von Pyridin-Dämpfen mit gasförmigem  $N_2O_4$  und  $CO_2$  geleitet und mit ultravioletem Licht bestrahlt; zu den ohne Belichtung ausgeführten Versuchen diente dieselbe Anordnung ohne Einschaltung der Lampe. Das angewandte  $N_2O_4$  war vollkommen rein (Sdp. 22—25°). Die Versuche wurden bei verschiedener Temperatur (14—15°, 58—60°, 115—120°) ausgeführt. Als optimale Bedingungen erwiesen sich folgende: Temperatur 115—120°, Zeit 1 Stde. (bei Anwendung von 20 g Pyridin, 100—150 g  $N_2O_4$  und 15—20 l  $CO_2$ ); die Ausbeute an  $\beta$ -Nitro-pyridin betrug 7—10% des angewandten Pyridins.



Die Bestrahlung mit ultravioletem Licht war in Analogie mit Benzol ohne Einfluß auf die Ausbeute an  $\beta$ -Nitro-pyridin; in der I. Mitteilung hatten wir nämlich festgestellt, daß beim Nitrieren mit Hilfe von  $N_2O_4$  die ultravioletten Strahlen nur dann wirksam sind, wenn der symmetrische Bau des aromatischen Moleküls durch die Anwesenheit einer Seitenkette, die zur Tautomerisation und zur Bildung eines anderen Systems von konjugierten Doppelbindungen Anlaß geben kann, gestört wird; das Verhalten von Pyridin bestätigt offenbar diese Regel.

Die Versuche bei höherer Temperatur (150—300°) haben wir in einem mit Glasperlen gefüllten Rohr aus schwer schmelzbarem Glas (Verbrennungsröhr) ausgeführt; dabei zeigte sich, daß die Ausbeute an  $\beta$ -Nitro-pyridin bei 220—230° dieselbe, wie bei 115—120°, ist (etwa 10%). Bei 300—330° erfolgte eine heftige Explosion, die die ganze Apparatur vollkommen zerstörte.

<sup>1)</sup> B. 67, 1362 [1934]. Bei der Zusammenstellung der Literaturangaben hatten wir damals versäumt, anzuführen, daß M. Battegay (unter Mitarbeit von A. Rasumjew) etwas früher als Pink die Nitrierung von Benzol mit Hilfe von  $N_2O_4$  in Gegenwart von Schwefelsäure ausgeführt hatte (Battegay, C. 1927 II, 2352; Bull. Soc. chim. France 48, 109 [1928]).

<sup>2)</sup> B. 45, 428 [1912].

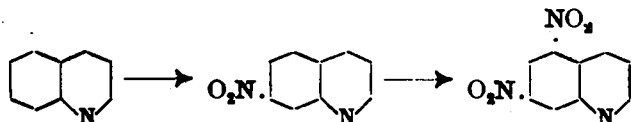
Äußerst heftige Explosionen ereigneten sich auch bei der Nitrierung des Pyridins bei gewöhnlicher Temperatur mit flüssigem  $N_2O_4$ .

Es ist bemerkenswert, daß Pyridin bei der Einwirkung von  $N_2O_4$  bei viel niedrigerer Temperatur (schon bei 14–15°), als mit Hilfe von  $HNO_3 + H_2SO_4$  (300°) nitriert wird.

Bei der Nitrierung in der Gasphase wurde auch die Bildung von salpetersaurem Pyridin,  $C_5H_5N \cdot HNO_3$ , beobachtet; nach Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man dieses Salz in Form von farblosen Nadeln, die bei 117–118° schmolzen; bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit aus Pyridin und Salpetersäure dargestelltem Salz. Zum Vergleich stellten wir auch salpetrigsaures Pyridin dar und zwar durch Umsetzen von Pyridin-Chlorhydrat mit  $AgNO_2$ ; farblose, äußerst hygroskopische, an der Luft rasch zerfließende Krystalle von der Zusammensetzung  $C_5H_5N \cdot HNO_2 + H_2O$ ; Schmp. 58–60°.

Die Bildung von salpetersaurem Pyridin bei unseren Versuchen kann man durch die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren in dem angewandten Pyridin (obgleich es mit BaO getrocknet war), das bekanntlich äußerst hygroskopisch ist, erklären;  $N_2O_4$  bildet mit  $H_2O$  ein Gemisch von  $HNO_3$  und  $HNO_2$ . Die Nitrierung von Pyridin erfolgte aber zweifellos nicht durch diese Salpetersäure, sondern durch  $N_2O_4$  selbst, denn  $HNO_3$  wirkt auf Pyridin erst bei viel höherer Temperatur nitrierend.

Bei der Nitrierung von Chinolin mit Gemischen von rauchender Salpetersäure und anhydridhaltiger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhält man bekanntlich 5- und 8-Mononitro-chinolin in ungefähr gleichen Mengen; bei energischerer Nitrierung soll die zweite Nitro-Gruppe in die *m*-, bzw. *o*-Stellung zur schon vorhandenen eintreten<sup>3)</sup>. Die Nitrierung von flüssigem Chinolin mit Hilfe von  $N_2O_4$  wurde von uns ohne Mitwirkung von ultraviolettem Licht bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt; dabei wurden 7-Mononitro-chinolin und 5.7-Dinitro-chinolin erhalten. Dieses Dinitro-Produkt war wahrscheinlich nicht vollkommen frei von irgendwelchen Isomeren, da es in ziemlich weiten Grenzen bei 170–180° schmolz; nach Kaufmann und Decker soll 5.7-Dinitro-chinolin bei 175°, nach Kaufmann und Hüssy bei 180° schmelzen.



Als optimale Temperatur für die Mononitrierung erwies sich 95–100°, für Dinitrierung 155–160°.

### Beschreibung der Versuche<sup>4)</sup>.

#### Nitrierung von Pyridin.

Die Anordnung der Versuche wurde schon im theor. Tl. kurz beschrieben. Nach Beendigung der Reaktion wurde die ganze Apparatur mit reinem  $N_2O_4$  gespült, die Flüssigkeit mit dem Inhalt von Kühlflaschen vereinigt und in

<sup>3)</sup> Kaufmann u. Decker, B. **39**, 3648 [1906]; Kaufmann u. Hüssy, B. **41**, 1735 [1908].

<sup>4)</sup> Unter experimenteller Mitarbeit von Hrn. W. Ananjin.

einen Kolben mit angeschliffenem Thermometer und ebenfalls angeschliffenem absteigenden Liebig'schen Kühler, durch den Eiswasser geleitet wurde, ausgegossen. Durch schwaches Erwärmen ( $25-30^{\circ}$ ) wurde dann alles  $N_2O_4$  abgetrieben, kondensiert und gesammelt. Der Rest wurde mit Soda-Lösung versetzt und mit Äther aufgenommen; aus ätherischer Lösung wurden Äther und Pyridin abgetrieben und der braune Rückstand in Salpetersäure ( $d$  1.4) gelöst; bei längerem Stehenlassen schieden sich Krystalle von salpetersaurem  $\beta$ -Nitro-pyridin aus, die in wäßr. Lösung mit Soda versetzt wurden. Die so gewonnene freie Base krystallisierte aus Benzol + Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp.  $41-42^{\circ}$ ; bei derselben Temperatur schmolz eine Mischprobe mit dem, nach dem Verfahren von Friedel dargestellten  $\beta$ -Nitro-pyridin. Tab. 1 enthält die Ergebnisse von einigen charakteristischen Versuchen, deren Gesamtzahl 30 überstieg; für jeden Versuch wurden 20 g Pyridin (es wurde vorher mit BaO getrocknet und über BaO destilliert), 100–150 g  $N_2O_4$  (Sdp.  $22-25^{\circ}$ ) und 15–20 l  $CO_2$  angewandt, die Reaktion dauerte 1 Stde. (bei schnellerer Ausführung sank die Ausbeute).

Tabelle 1.

Nr. des Versuchs	$t^{\circ}$	Ausbeute in g		Bemerkungen
		an $\beta$ -Nitro-pyridin	an zurückgewonnenem Pyridin	
1	$14-15^{\circ}$	1.0	13	mit Bestrahlung
2	$14-15^{\circ}$	1.0	11	ohne „
3	$58-60^{\circ}$	1.5	12	mit „
4	$58-60^{\circ}$	1.5	13	ohne „
5	$115-120^{\circ}$	2.0	12	mit „
6	$115-120^{\circ}$	2.0	12	ohne „
7	$220-230^{\circ}$	2.0	10	„ „
8	$300-330^{\circ}$	Explosion		„ „

Die Bildung von salpetersaurem Pyridin bei diesen Versuchen wurde schon im theor. Tl. erwähnt, es entstand auch bei der Einwirkung von  $N_2O_4$ -Dämpfen auf flüssiges Pyridin, oder bei tropfenweisem Zusatz von flüssigem  $N_2O_4$  zu sorgfältig mit Eis-NaCl-Gemisch abgekühltem Pyridin; roter krystallinischer Niederschlag, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol farblos wurde; Schmp.  $117-118^{\circ}$ .

$C_5H_5N, HNO_3$ . Ber. N 19.8. Gef. N 19.8, 20.2.

Salpetrigsaures Pyridin: In wäßr.  $C_5H_5N, HCl$ -Lösung wurde eine heiße  $AgNO_3$ -Lösung eingetropft, bis die  $AgCl$ -Abscheidung aufhörte; die abfiltrierte Lösung wurde in Vakuum eingedampft und salpetrigsaures Pyridin in farblosen Nadeln erhalten. Im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet, schmolzen sie im Apparat von Backer bei  $58-60^{\circ}$ . Das Salz ist äußerst hygroskopisch und zerfließt an der Luft.

$C_5H_5N, HNO_2$ . Ber. N 22.21. —  $C_5H_5N, HNO_2 + H_2O$ . Ber. N 19.45. Gef. N 18.9, 18.7.

#### Nitrierung von Chinolin.

Die Nitrierung wurde in einem 2-halsigen Rundkolben ausgeführt; an einem Halse war eine Bürette (mit flüssigem  $N_2O_4$ ), am anderen ein mit Kältemischung gefüllter Rückflußkühler angeschliffen; das obere Ende dieses

Kühlers war mit einer Reihe von U-förmigen, mit Eis-NaCl-Gemisch gekühlten Kondensationsröhren, und dann mit einer nur schwach wirkenden Luftpumpe verbunden. Alle Teile des Apparates waren durch Glasschliffe miteinander verbunden. Das Reaktionsgefäß wurde bei den einen Versuchen abgekühlt, bei anderen in einem Metallbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Inhalt des Kolbens und der Rückstand vom Abdestillieren des  $N_2O_4$  aus Kondensationsröhren in Wasser ausgegossen, der abgeschiedene Niederschlag filtriert (im Filtrat blieben Mononitro-chinolin und Chinolin gelöst, s. u.) und mit 40-proz. Natronlauge bearbeitet; aus der alkalischen Lösung wurde Dinitro-chinolin mit Benzol ausgezogen, die dunkle benzolische Lösung mit festem KOH getrocknet und mit Tierkohle mehrere Std. gekocht (sie wurde dabei gelb); nach dem Abdestillieren des Benzols wurde das Produkt durch mehrmaliges Ausfällen aus Alkohol-Lösung durch Zusatz von Wasser bzw. aus benzolischer Lösung durch Ligroin gereinigt; gelbliche Nadeln, Schmp. 170—180°.

$C_9H_6O_4N_2$ . Ber. N 19.17. Gef. N 19.2, 19.1.

Aus dem sauren Filtrat (s. o.) wurde Mononitro-chinolin isoliert. Nach Zusatz von Natronlauge wurde die Flüssigkeit mit einem Gemisch von Äther und Benzol ausgezogen, die Lösung mit festem KOH getrocknet, das Lösungsmittel abgetrieben und das Chinolin in Vakuum abdestilliert. Das zurückgebliebene Mononitro-chinolin wurde durch 2-maliges Destillieren mit Wasserdampf gereinigt; farblose Krystalle, Schmp. 130—131° (nach Literaturangaben soll 7-Nitro-chinolin bei 132—133° schmelzen). Die Mischprobe mit dem nach Skraup (aus *m*-Nitroanilin, Glycerin, Schwefel- und Arsensäure) dargestellten 7-Nitro-chinolin zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

$C_9H_6O_4N_2$ . Ber. N 16.1. Gef. N 16.09.

Tab. 2 zeigt die Ergebnisse; für jeden Versuch wurden 20 g Chinolin und 100 g  $N_2O_4$  angewandt.

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	t°	Zeit in Min.	Ausbeute in g		
			an Mononitro- chinolin	an Dinitro- chinolin	zurückgewon- nenes Chinolin
1	14—16°	55	Spuren	—	18
2	95—100°	60	3	—	15
3	100—105°	60	3	—	14
4	150—155°	65	1	3.5	13
5	155—160°	60	0.5	3.5	14
6	150—160°	55	1	4	12
7	155—160°	90	0.5	3	12
8	150°	95	1	3.5	12.5