©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die directe Einführung von Hydroxyl in das β-Oxypyridin

Richard Kudernatsch.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Von den sechs theoretisch möglichen Dioxypyridinen sind zur Zeit nur zwei, beziehungsweise drei, bekannt, falls nämlich das von Königs und Geigy[1] aus Pyridindisulfosäure gewonnene Dioxyproduct nicht identisch ist mit dem von Weidel und Blau[2] aus Dibrompyridin dargestellten.

Da es nun Diamant[3] vor kurzer Zeit gelungen ist, mit Hilfe der Einwirkung von schmelzendem Ätznatron direct Hydroxyl in das *o*-Oxychinolin einzuführen und dabei ein im Pyridinkern substituirtes Dioxychinolin zu erhalten, so habe ich versucht, durch Übertragung dieser Reaction auf das β-Oxypiridin zu einem Dioxypyridin, beziehungsweise zu höher hydroxylirten Producten zu gelangen. Dass eine directe Einführung von Hydroxyl in Pyridinderivate möglich ist, geht auch aus den Versuchen von Königs und Körner[4] hervor, welche die Chinolinsäure durch die Kalischmelze in α-Oxychinolinsäure überführten. Thatsächlich vollzieht sich die directe Hydroxylirung des β-Oxypyridin leicht und glatt, und will ich im Nachfolgenden über die Ergebnisse meiner dahin zielenden Versuche berichten. Als Ausgangsmaterial zur Aus-

---

1 Berl. Ber., XVII, 1835.

2 Monatshefte für Chemie, 6, 656.

3 Monatshefte für Chemie, 16, 760 ff.

4 Berl. Ber., XVI, 2158.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

führung derselben wählte ich das β-Oxypyridin von Fischer und Renouf,[1] das nach den Angaben von Weidel und Murmann[2] »Über die Darstellung der β-Pyridinsulfosäure« sehr leicht in grösserer Menge zu erhalten ist. Ich habe mir nach ihrer Vorschrift ungefähr 150 *g* β-Oxypyridin in vollkommen reinem Zustande dargestellt. Dasselbe wurde durch Verschmelzen mit Ätznatron in ein bisher noch unbekanntes Dioxypyridin verwandelt, wobei, wie unten gezeigt werden soll, der Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe in der Parastellung erfolgte.

Einwirkung von schmelzendem Ätznatron auf β-Oxypyridin.

Zur Ausführung der Schmelze werden circa 250 *g* Ätznatron mit wenig Wasser in einer geräumigen Silberschale allmälig erhitzt und in die Lösung unter stetem Umrühren 20 *g* β-Oxypyridin in kleinen Portionen eingetragen. Dabei bildet, wenn alles Wasser entwichen ist, das entstandene Natriumsalz eine feste, auf dem geschmolzenen Ätznatron schwimmende Masse. Bei 290° C. zeigt die beginnende Wasserstoffentwicklung den Eintritt einer Reaction an, welche nach ungefähr 35 Minuten beendet ist. Der Schaum sinkt ein und die klare Schmelze zeigt eine rein gelbe Farbe. Es ist zweckmässig, bei Ausführung der Operation die Temperatur nicht über 310° steigen zu lassen, weil sonst leicht, unter heftigem Aufschäumen und Braunfärbung der Masse, infolge der Bildung anderer, nicht näher untersuchter Körper die Ausbeute an Dioxypyridin sehr verschlechtert wird. Der erkaltete Schmelzkuchen wird in Schwefelsäure (1 Theil Säure auf 3 Theile Wasser) eingetragen. Die genau neutralisirte Lösung wird sodann über freiem Feuer unter stetem Umrühren eingedampft, bis das Ganze einen dicken Krystallbrei bildet, welcher, noch warm, in ungefär 4 *l* käuflichen 96 %igen Alkohol eingetragen wird. Auf diese Weise kann nach dem Erkalten das abgeschiedene Natriumsulfat durch Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol fast vollständig von organischer Substanz befreit werden,

---

[1] Berl. Ber., XVII, 763.
Monatshefte für Chemie, 16, 749.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

während anderseits die Lösung nur mehr geringe Mengen von Aschenbestandtheilen enthält. Die stark eingeengte alkoholische Lösung scheidet in der Kälte reichliche Mengen von Krystallnadeln ab, die zu Drusen verwachsen sind. Dieselben sind noch sehr unrein und stellen ein neues Dioxypyridin vor. Da nun die wässerige Lösung dieses neuen Körpers Neigung zeigt, sich an der Luft, besonders aber in der Hitze zu verfärben und anderseits die Verbindung sehr empfindlich gegen die kleinsten Spuren von Eisen ist, so kann man weder durch öfteres Umkrystallisiren, noch durch Entfärben mit Kohle zu einem reinen Präparate gelangen. Es ist daher unbedingt nothwendig, die gut getrocknete Rohausscheidung durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in ein Acetylproduct zu verwandeln, dessen Darstellung ich später genauer beschreiben werde. Dasselbe lässt sich leicht reinigen und liefert nach längerem Kochen mit Wasser, wobei Verseifung erfolgt, endlich reines Dioxypyridin in einer Ausbeute von 40—50% des angewandten β-Oxyproductes. An diesem nicht besonders günstigen Resultate dürfte der Umstand schuldtragend sein, dass beim Schmelzen vor Eintritt der Reaction ein Theil des Ausgangsmaterials mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, ein anderer Theil hingegen in Folge zu hohen Erhitzens (was sehr leicht eintritt) total zersetzt wird.

Die reine, aus dem Acetylproduct dargestellte Verbindung krystallisirt in farblosen, kurzen, glänzenden Nadeln oder weissen Blättchen, die beim Liegen an der Luft allmälig eine gelblichbraune Färbung annehmen. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigäther, schwer dagegen in Äther, fast unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. Verdünnte Säuren und Alkalien nehmen die Substanz leicht auf.

Im Capillarröhrchen erhitzt, beginnt das Dioxypyridin bei 170° C. sich zu verfärben, wird bei 220—225° braun, sintert um 240° und ist bei 248° C. (unc.) endlich geschmolzen.

Charakteristisch für mein Dioxypyridin ist die äusserst empfindliche Eisenreaction, welche sowohl in saurer, als in schwach alkalischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eintritt. Noch sehr verdünnte Lösungen färben sich durch dieses Reagens intensiv und prächtig blau, besonders die wässerige,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

welche gegen Pflanzenfarbstoffe schwach sauer reagirt. Die wässerige, mit etwas Alkali versetzte Lösung meiner Substanz färbt sich beim längeren Stehen an der Luft erst gelblich, weiterhin rothbraun. Ammoniakalische Silberlösung oxydirt das Dioxypyridin schon in der Kälte; rasch erfolgt die Abscheidung von Silber, wenn man einige Augenblicke erwärmt. Ebenso greift Salpetersäure die Verbindung heftig an und bildet schliesslich Oxalsäure.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_5H_3N(OH)_2$ berechnet werden konnte.

I. 0·2362 *g* Substanz gaben 0·4656 *g* Kohlensäure und 0·1036 *g* Wasser.
II. 0·3219 *g* Substanz gaben bei $B = 736·5$ *mm* und $T = 16°$ C. 36 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_3N(OH)_2$
	I.	II.	
C	53·76	—	54.05
H	4·87	—	4·50
N	—	12·62	12·61

Die oben gegebene Formel habe ich durch die Untersuchung einer Anzahl von salzartigen Verbindungen des Körpers verificirt.

Salzsäureverbindung. Beim Abdunsten einer Lösung des Dioxypyridins in mässig concentrirter Salzsäure (1:1) über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum scheiden sich glasglänzende, ziemlich grosse, völlig farblose, durchsichtige Krystalltafeln ab, welche beim Liegen an der Luft sehr bald opak werden. Dieselben werden von absolutem Alkohol leicht aufgenommen. Da das Dioxypyridin eine sehr schwache Base ist, kann es nicht auffallen, dass die Salzsäureverbindung durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Die wässerige Lösung zeigt die früher erwähnte Eisenreaction. Das krystallwasserhaltige Salz schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser bei 106° C. (unc.), die wasserfreie Verbindung aber verflüssigt sich erst bei 154° C. (unc.).

Die Chlorbestimmung, welche ich mit der im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz vorgenommen habe,

zeigte, dass die Verbindung nach der Formel $C_5H_5NO_2 . HCl$ zusammengesetzt ist.

0·2570 *g* Substanz gaben 0·2500 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NO_2 . HCl$
Cl	24·07	24·07

Das lufttrockene Salz enthält, wie die folgende Krystallwasserbestimmung zeigt, ein Molekül Wasser, welches beim längeren Stehen im Vacuum über Schwefelsäure vollständig entweicht.

1·2958 *g* Substanz verloren 0·1418 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NO_2 . HCl + H_2O$
H_2O.....	10·94	10·88

Das Chlorhydrat des Dioxypyridins liefert mit Metallchloriden Doppelsalze, von welchen indessen nur die Platindoppelverbindung rein erhalten werden konnte. Eine mit Goldchlorid versetzte Lösung der Salzsäureverbindung schied bereits bei gewöhnlicher Temperatur beim Abdunsten im Exsiccator metallisches Gold aus. Rascher erfolgt diese Abscheidung beim Erwärmen.

Chloroplatinat. Zur Darstellung desselben wurde die salzsaure Lösung des Dioxypyridins mit einem kleinen Überschusse von Platinchlorid im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure stehen gelassen und die ausgeschiedenen Krystalle durch Absaugen von den Mutterlaugen getrennt. Dieselben müssen zu ihrer Reinigung in mässig verdünnte Salzsäure in der Kälte gelöst und dann durch Abdunsten der Lösung im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure wieder abgeschieden werden. Diese Vorsicht muss beobachtet werden, da auch das Chloroplatinat, ähnlich der Golddoppelverbindung, beim Erwärmen Zersetzung erleidet.

So gereinigt, bildet das Platindoppelsalz orangerothe dicke Tafeln, die beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefern und sich,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ohne zu schmelzen, bei 130° C. (unc.) zersetzen. Durch Wasser oder selbst durch stark verdünnte Salzsäure wird es in seine Componenten zerlegt. Die Analyse dieses krystallwasserhaltigen Doppelsalzes zeigte, dass dasselbe ein Molekül Wasser enthält und nach der Formel $[C_5H_5NO_2 . HCl]_2 . PtCl_4 + H_2O$ zusammengesetzt ist.

I. 0·2607 *g* Substanz gaben 0·0776 *g* Platin.
II. 0·2658 *g* Substanz gaben 0·3501 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für Krystallwasser		
	I.	II.	kein Mol.	1. Mol.	2 Mol.
Pt	29·77	—	30·80	29·95	29·14
Cl	—	32·58	33·73	32·79	31·91

Das durch directe Hydroxylirung des β-Oxypyridins erhaltene Dioxypyridin ist mit keinem der bekannten identisch. Die Unterschiede zwischen den betreffenden Substanzen mögen durch die folgende Tabelle hervorgehoben werden.

	Dioxypyridin von Königs und Geigy[1]	Dioxypyridin von Weidel und Blau[2]	Pyrokomenaminsäure von Ost[3]	Neues Dioxypyridin Kudernatsch
Krystallwassergehalt	1/2 Mol.	wasserfrei	1 Mol.	wasserfrei
Schmelzpunkt	255° unter Zersetzung	237—239° unter Zersetzung	270° Zersetzung ohne zu schmelzen	248° unter Zersetzung
Eisenreaction	intensiv braunroth	rothbraun, anfänglich verschwindend	intensiv violett	intensiv und prächtig blau
Schmelzpunkt des Chlorates	207°	193—196°	—	154°
Verhalten gegen Silbernitrat	weisser Niederschlag, der sich beim Erwärmen dunkel färbt und etwas löst	weisser Niederschlag, der beim Kochen lichtbraun wird	—	augenblickliche Reduction der ammoniakalischen Lösung beim Erwärmen

[1] Berl. Ber., XVII, 1835.
[2] Monatshefte für Chemie, 6, 656.
[3] Journal für prakt. Chemie, 27, 270.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Wie Eingangs angegeben, liefert das Dioxypyridin ein schön krystallisirendes Acetylproduct, welches man nach folgendem Verfahren in guter Ausbeute gewinnt. Je ein Theil des Oxyproductes wird mit der gleichen Gewichtsmenge von frisch geschmolzenem Natriumacetat vermengt und mit drei bis vier Theilen Essigsäureanhydrid im Ölbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers durch sechs bis acht Stunden im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit stellt die Masse eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit dar, aus der man zunächst den Überschuss des Anhydrids im Vacuum abdestillirt. Der Trockenrückstand, der eine dunkel gefärbte Krystallmasse bildet, wird hierauf mit einer grösseren Menge trockenen Essigäthers in der Siedehitze extrahirt. Aus dieser Lösung scheidet sich, wenn der grösste Theil des Essigäthers abdestillirt ist, das Acetylproduct in noch unreinem gefärbten Zustand ab. Wird nun die von der Mutterlauge durch Absaugen befreite Abscheidung neuerdings in Essigäther gelöst und mit Thierkohle behandelt, so gewinnt man nach dem Concentriren der fast farblosen Lösung das Acetyldioxypyridin in derben, farblosen, glänzenden Krystallnadeln von 2—3 *mm* Länge, welche den constanten Schmelzpunkt von 156° (uncorr.) zeigen. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Beim Auflösen in Wasser, ja selbst durch Alkohol, wird der eingetretene Acetylrest wieder abgespalten und krystallisirt aus diesen Lösungen reines Dioxypyridin aus.[1] Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Zahlen, welche zu der Formel $C_7H_7NO_3$ führten.

I. 0·2908 *g* Substanz gaben 0·5831 *g* Kohlensäure und 0·1187 *g* Wasser.
II. 0·2864 *g* Substanz gaben bei $B = 762$ *mm* und $T = 20°$ 22·4 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_5H_4NO(C_2O_2H_3)$
C	54·69	—	54·90
H	4·54	—	4·57
N	—	8 97	9·15

[1] Die Verseifung des Acetylproductes wurde auch beobachtet, als in einem Falle zum Umkrystallisiren nicht ganz trockener Essigäther verwendet wurde.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ausschlaggebend für die Zusammensetzung dieser Verbindung ist die Acetylbestimmung, die indessen nach der gewöhnlichen Methode (Verseifen mit Alkali, Destilliren mit Phosphorsäure im Wasserstoffstrome) nicht ausgeführt werden konnte, weil offenbar durch die andauernde Einwirkung des wässerigen Ätzkali ein Theil der Substanz total zersetzt wurde, wobei unter Anderem auch flüchtige Säuren entstanden sein mögen. Ich habe daher die Bestimmung des Acetyls nach einer Methode von Prof. Weidel vorgenommen, welche demnächst von Dr. Wenzel veröffentlicht werden wird.

0·3201 *g* Substanz gaben bei der Verseifung Essigsäure, welche 21·6 *cm*³ Kalilauge zur Neutralisation verbrauchte (1 *cm*³ Kalilauge enthielt 0·00556 *g* KOH). Dies entspricht 0·0922 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4NO_2(C_2H_3O)$	Berechnet für $C_5H_3NO_2(C_2H_3O)_2$
C_2H_3	28·80	28·10	44·10

Diese Bestimmung zeigt, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dioxypyridin nur eines der beiden Hydroxyle acetylirt wurde. Diese Eigenschaft weist darauf hin, dass der Körper eine α-gestellte Hydroxylgruppe enthält, welche in vielen Fällen nicht acetylirbar ist.[1] Nur der αα′-Dioxy-ββ′-Pyridindicarbonsäureester[2] liefert ein Diacetylproduct. Dieses abweichende Verhalten dürfte dem Einfluse der beiden Carboxylgruppen zuzuschreiben sein.

Alle hier beschriebenen Verbindungen des Dioxypyridins zeichnen sich durch ihre grosse Unbeständigkeit gegen Wasser aus; die Substanz ist demnach eine sehr schwache Base. Auch unterscheidet sich mein Dioxyproduct dadurch von den Monooxypyridinen, dass es bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid keine Dichlorverbindung

---

[1] Diamant, Monatshefte für Chemie, 16, 770.

[2] Guthzeit, Berl. Ber., XXVI, 2795.

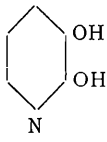
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

liefert, während sich die Monooxypyridine durch diese Reagentien leicht in die entsprechenden Chlorproducte überführen lassen.

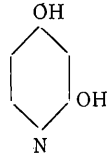
Die Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zinn und Salzsäure, verläuft resultatlos, indem die Bildung von Hydroproducten nicht erfolgt und die gesammte Menge des Dioxypyridins unverändert wiedergewonnen werden kann. Auch Natriumamalgam in alkalischer Lösung wirkt auf mein Dioxyproduct nicht ein; es findet weder eine Ringaufspaltung, wie sie bei den Pyridincarbonsäuren[1] beobachtet wurde, statt, noch erfolgt die Bildung von hydrirten Substanzen.

Da durch diese Reactionen ein Stellungsnachweis nicht zu führen war, es aber sicher ist, dass mein Dioxypyridin mit keinem der bekannten identisch ist, so gelang es mir nur auf Umwegen, die Stellung der Hydroxylgruppen in demselben wahrscheinlich zu machen.

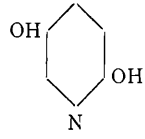
Von den sechs theoretisch möglichen Formeln der Dioxypyridine



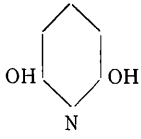
I.



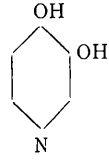
II.



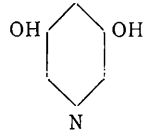
III.



IV



V



VI.

können die durch die Schemata II und IV ausgedrückten Constitutionen meinem Dioxyproducte überhaupt nicht zukommen, da dieselben kein β-gestelltes Hydroxyl enthalten und mein Product doch sicher eine Hydroxylgruppe in der β-Stellung besitzt, da nicht anzunehmen ist, dass bei der Einführung einer

[1] Weidel, Monatshefte für Chemie, 11, 501 und 13, 578.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zweiten Hydroxylgruppe in das β-Oxypyridin eine Wanderung der ersten eingetreten wäre.

Formel VI kann ausser Betracht bleiben, zumal dieselbe aller Wahrscheinlichkeit nach dem Dioxypyridin von Weidel und Blau[1] zugesprochen werden muss, welches dieselben aus Dibrompyridin durch Einwirkung von Natriumäthylat und Verschmelzen des so entstandenen Diäthyläthers mit Ätzkali oder Spaltung desselben durch Jodwasserstoff dargestellt haben. Nach der Vermuthung der genannten Forscher drückt dieselbe Formel auch die Constitution jenes Dioxypyridins aus, das Königs und Geigy[2] durch die Kalischmelze aus der Pyridindisulfosäure (gebildet bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Piperidin in hoher Temperatur) erhalten haben.

Nun hat Ruhemann[3] die grosse Ähnlichkeit hervorgehoben, welche die Reactionsweisen αα′-dihydroxylirter Pyridinderivate mit denen des Resorcins zeigen, indem er aus ihnen Phtaleïne erhielt. Es erschien also nicht aussichtslos, zur directen Ortsbestimmung diejenigen Methoden anzuwenden, welche sich bei den mehrwertigen Phenolen der aromatischen Reihe bewährt haben.

Zunächst wurde versucht, das Dioxypyridin mit Phtalsäureanhydrid ohne Zusatz eines Condensationsmittels zu vereinigen. Bei längerem Erhitzen färbt sich die Schmelze braun und sublimirt ein Theil des Anhydrids ab. Abgesehen davon, dass bei der hohen Temperatur (240—250° C.) ein Theil des Dioxyproductes verkohlte, konnte der entsprechend aufgearbeiteten Reactionsmasse fast die ganze Menge desselben entzogen werden, ohne dass ein Phtaleïn aufzufinden war. Somit ist anzunehmen, dass der Eintritt von Hydroxyl nicht in β′ erfolgt war.

Sodann erhitzte ich, entsprechend den Angaben von Ris,[4] äquimolekulare Mengen von Dioxypyridin und *o*-Phenylen-

---

1 Monatshefte für Chemie, 6, 659.

2 Berl. Ber., XVII, 1836.

3 Berl. Ber., XXVI, 1559.

4 Berl. Ber., XIX, 2206.

diamin im Einschmelzrohr 20 Stunden lang auf 200—210° C., nahm den Rohrinhalt mit heissem Wasser auf und schüttelte mit Äther aus. Die ersten der ätherischen Auszüge lieferten nach dem Verjagen des Äthers reines *o*-Phenylendiamin, die letzten Ausschüttelungen hingegen das schwer lösliche Dioxypyridin. Es erscheinen somit, da keine Condensation stattgefunden hatte, die Stellungen αβ und βγ (Formelbilder I und V) als ausgeschlossen.

Es blieb daher nur mehr die Annahme übrig, dass das Hydroxyl in der Parastellung zu dem gegebenen (β), also in α′ eingetreten war. Diese Vermuthung schien von vorneherein grosse Wahrscheinlichkeit für sich zu haben, da Diamant[1] durch directe Hydroxylirung des *o*-Oxychinolins zum B_1Py_α-Dioxychinolin gelangte, Königs[2] aus Cinchoninsäure durch die Kalischmelze α-Oxycinchoninsäure erhielt und in Gemeinschaft mit Körner[3] die Chinolinsäure durch dieselbe Reaction in α-Oxychinolinsäure überführte. Bei allen diesen Reactionen wurden α-Substitutionsproducte gebildet, und es erscheint daher in hohem Grade wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung des schmelzenden Ätznatrons auf β-Oxypyridin der Eintritt von Hydroxyl ebenfalls in der α-Stellung erfolgte. Da aber die Einwirkung des *o*-Phenylendiamins ein negatives Resultat ergab, sohin die Stellung αβ (Formel I) ausgeschlossen erscheint, so kann mein Product eigentlich nur nach der Formel III zusammengesetzt sein.

Bei Voraussetzung einer derartigen Constitution musste es möglich sein, durch entsprechend gewählte Oxydationsmittel zu einem chinonartigen Körper zu gelangen. Thatsächlich war ich in der Lage, diese Voraussetzung durch eine Reihe von Versuchen zu bestätigen, und zwar konnte ich durch die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel (wie Chromsäuremischung, Eisenchlorid, Mangansuperoxyd) auf das neue Dioxypyridin ein

---

[1] Monatshefte für Chemie, 16, 760 ff.

[2] Berl. Ber., XII, 99 und XVI, 2157.

[3] Berl. Ber., XVI, 2158.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Diketodihydropyridin (Pyridochinon)

erhalten, dessen Reindarstellung grossen Schwierigkeiten begegnete. Nach folgender Vorschrift gelingt es verhältnissmässig leicht, das Chinon in reinem Zustande zu gewinnen.

In kleinen Kolben werden je 1·5 *g* Dioxypyridin in so viel heissem Wasser gelöst, dass beim Erkalten keine Ausscheidung erfolgt und sodann mit 2·5 cm^3 concentrirter Schwefelsäure versetzt. Nunmehr wird in die kalte Lösung die berechnete Menge von gefälltem Mangansuperoxydhydrat[1] unter stetem Umschütteln allmälig eingetragen.

Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend braungrün, und, sowie die ganze Menge Braunstein eingetragen ist, bildet sich unter Erwärmung ein dunkelvioletter Niederschlag, der bei weiterem Schütteln braunviolett und endlich dunkelroth wird. Das Ausfallende stellt mikroskopisch kleine Kryställchen dar, die einen cantharidenartigen Metallglanz besitzen. Es ist von Vortheil, die Kolben nach beendeter Reaction längere Zeit in Eis zu stellen, damit die Abscheidung möglichst vollständig werde. Nach ungefähr einer Stunde wird der Niederschlag abgesaugt und so lange mit Eiswasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Schwefelsäurereaction mehr gibt. Doch ist diese Ausscheidung selbst beim sorgfältigsten Waschen sehr stark aschenhältig, und kann, da die Substanz in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden. Nur in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Oxydationsproduct mit tief kirschrother Farbe in der Kälte auf, und kann durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden, doch ist auch diese Abscheidung nicht frei von anorganischen Bestandtheilen. Nach vielen vergeblichen Versuchen habe ich gefunden, dass die Substanz von geschmolzenem Acetanilid leicht aufgelöst wird, und konnte ich bei Einhaltung folgender Vorschrift durch Umkrystallisiren aus dem genannten Lösungsmittel ein nahezu reines, aschenfreies Präparat gewinnen.

Die getrocknete Rohausscheidung wird, fein zerrieben, in einem grossen Überschusse von geschmolzenem Acetanilid

---

[1] Der Gehalt desselben muss zuvor durch Titration ermittelt werden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

aufgelöst und die Lösung im geheizten Trichter abfiltrirt, wobei die Aschenbestandtheile ungelöst zurückbleiben. Es ist vortheilhaft, das Filtrat in mehreren geräumigen Kolben aufzufangen und durch wiederholtes Neigen und Drehen derselben der erstarrenden Schmelze eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, um das Auflösen des Anilids rascher bewerkstelligen zu können. Nunmehr werden die Kolben mit viel Äther oder Benzol ausgekocht, wodurch die Substanz der Hauptsache nach zurückbleibt, während das Anilid leicht aufgenommen wird. Nach dem Abfiltriren wird der ungelöste Theil getrocknet und so lange mit Benzol[1] ausgekocht, bis dasselbe vollständig farblos bleibt und eine Probe davon ohne Hinterlassung eines Rückstandes von Anilid abdunstet.

So gereinigt, stellt das Pyridochinon ein schweres, braunviolettes, mikrokrystallinisches Pulver dar, welches beim Reiben den erwähnten Metallglanz annimmt. Es wird nur spurenweise von Wasser aufgenommen, fast gar nicht von den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Äther, Alkohol, Benzol); schwer löslich ist es in Amylalkohol, etwas leichter in Glycerin, ziemlich leicht in geschmolzenem Acetanilid. Starke Säuren, vor allem Schwefelsäure, wie oben bemerkt, lösen das Chinon leicht auf. Salzsäure färbt sich bei längerem Erhitzen gelbbraun; beim Abdunsten der Säure scheidet sich die geringe Menge der in Lösung gegangenen Substanz wieder ab. Verdünnte Alkalien oder Alkalicarbonate lösen den Körper leicht mit prächtig blauer Farbe auf; Säuren fällen die Substanz aus diesen Lösungen in Form von hellrothen Flocken. Die alkalischen Lösungen sind nicht beständig und werden durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes beim Stehen bald violett und endlich so weit entfärbt, dass die Flüssigkeit einen hell gelbrothen Farbenton zeigt. Im Capillarröhrchen erhitzt, verändert sich das Chinon nicht bis 200° C. und verkohlt in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Es ist ziemlich hygroskopisch und hält hartnäckig Wasser zurück. Daher musste die Substanz für die Analyse im Vacuum bei 100° C. getrocknet werden.

---

[1] Durch Äther lässt sich eine vollständige Trennung des Chinons vom Anilid nicht durchführen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

I. 0·2669 *g* Substanz gaben 0 5329 *g* Kohlensäure und 0.0718 *g* Wasser.
II. 0·2214 *g* Substanz gaben bei B=749·1 *mm* und T=22° C. 24·8 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen gefunden:

C.....54·45, H.....2·99, N..... 12·55.

Diese Zahlen stimmen am besten auf ein Chinon, welches nach der Formel $C_5H_3NO_2$ zusammengesetzt ist. Unter der Annahme, dass dieses Chinon mit dem überschüssigen Dioxypyridin eine chinhydronartige Verbindung liefert, wäre auch die Formel $C_5H_3NO_2 . C_5H_5NO_2$ in Betracht zu ziehen. Diese beiden Formeln verlangen folgende Werthe:

	$C_5H_3NO_2$	$C_{10}H_8N_2O_4$	Gefunden
C.....	.....55·05	54.54	54·45
H.....	.....2·76	3·63	2·99
N.....	....12·85	12·73	12·55

Zur Zeit kennt man nur eine Verbindung der Pyridinreihe, von welcher man annehmen kann, dass sie chinonartigen Charakter besitzt, nämlich das Pyromekazon, welches Ost[1] aus der Pyromekazonsäure durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten hat. Dasselbe wäre als Oxydihydrodiketopyridin zu betrachten und zeigt thatsächlich in seinen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit mit jenen, welche mein Product besitzt. Der wesentlichste Unterschied liegt in den Löslichkeitsverhältnissen. Während das Pyromekazon in Äthyl- und Methylalkohol löslich ist, und daraus in Form farbloser krystallalkoholhältiger Nadeln krystallisirt, löst sich mein Präparat in Alkohol nahezu gar nicht. Von einem Chinon der Pyridinreihe wäre überdies zu erwarten gewesen, dass es leicht flüchtig wäre und basische Eigenschaften besässe, und konnte ich mich bislang nicht entschliessen, dieses Oxydationsproduct als Chinon anzusprechen. Da aber eine Moleculargewichtsbestimmung die einer solchen Verbindung entsprechenden Werte ergab, muss man die Formel $C_5H_3NO_2$ als richtig bezeichnen.

---

[1] Journal für prakt. Chemie, 27, 260.

Zur Ausführung der Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode von Beckmann wurde als Lösungsmittel Acetanilid gewählt, dessen Constante 78 ist.

Gewicht		Procentgehalt der Lösung	Beobachtete Erniedrigung des Erstarrungspunktes	Berechnetes Molekulargewicht
der Substanz	des Acetanilid			
0·0610 *g*	24·6750 *g*	0·25	0·145	134
			0·185	105
			0·170	115

Das Mittel aus diesen Beobachtungen ergibt 118, während das berechnete Moleculargewicht 109 ist.

Nicht nur diese Moleculargewichtsbestimmung, sondern auch die Reactionen des Oxydationsproductes scheinen die oben gegebene Auffassung desselben als Chinon zu bestätigen.

1. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam löst sich dasselbe zuerst mit prachtvoll blauer Farbe auf, sodann wird die Lösung grünlich, weiterhin rothbraun, und endlich soweit entfärbt, dass sie hellgelb erscheint. Mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, zeigt sie die Eigenschaft, mit Eisenchlorid wieder die charakteristische Farbenreaction des α′β-Dioxypyridin zu geben, und scheidet dasselbe beim Eindampfen ab.

2. Übergiesst man die Substanz mit Phenylhydrazin oder einer alkoholischen Lösung desselben, so löst sie sich mit intensiv grüner Farbe auf. Nach sehr kurzer Zeit hellt sich die Farbe der Flüssigkeit auf und wird gelbroth. Nach dem Verjagen des Alkohols und Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Essigsäure (um den Überschuss von Phenylhydrazin zu entfernen) erhält man einen braungelben krystallinischen Rückstand, der aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich gelblichbraune mikroskopisch kleine Krystalle ab.

3. Bei der Behandlung mit schwefeliger Säure geht nur eine geringe Menge des Chinons mit gelber Farbe in Lösung. Erhitzt man jedoch die Masse im Einschmelzrohr durch drei Stunden auf 102—105°, so tritt völlige Lösung ein. Die Flüssigkeit hat eine braungelbe Farbe und hinterlässt nach dem

Abdunsten zum Theil braungelbe amorphe Producte neben geringen Mengen eines krystallisirten Körpers. Die Lösung gibt, infolge der Anwesenheit der gelb gefärbten Producte, mit Eisenchlorid eine grünblaue Farbenreaction; doch darf man auch hier annehmen, dass durch die reducirende Wirkung des Schwefligsäureanhydrids aus dem Chinon das entsprechende Hydrochinon ($\alpha'\beta$-Dioxypyridin) zurückgebildet wurde.

Versucht man, wie es Diamant[1] beim B_1P_α-Dioxychinolin ausgeführt hat, zu einem höher hydroxylirten Producte zu gelangen, und schmilzt man das $\alpha'\beta$-Dioxypyridin neuerdings mit Ätznatron (20 Theile auf 1 Theil Substanz), so bemerkt man bei der Temperatur von 300° C. etwas Ammoniak- und Pyridinentwicklung, bei stärkerem Erhitzen (circa 330° C.) findet Aufschäumen unter Bildung von Wasserstoff statt, wobei unter Braunfärbung der Masse die Temperatur rasch auf 360° steigt. Man erhitzt so lange, bis eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit Salzsäure nicht mehr die blaue Eisenchloridreaction des $\alpha'\beta$-Dioxypyridins zeigt. Wird nun die Schmelze mit Schwefelsäure neutralisirt und in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet, so erhält man endlich nach dem Abdestilliren des Alkohols eine Masse, deren wässerige Lösung sich auf Zusatz von Eisenchlorid violettroth färbt. Die nahezu farblose wässerige Lösung wird beim Abdampfen braun und scheidet dunkelgefärbte amorphe Massen ab. Offenbar ist das, durch weitere Hydroxylirung entstandene Tri- oder Tetraoxypyridin sehr leicht oxydabel, so dass die Einwirkung des Luftsauerstoffes zur Bildung dieser humösen Substanzen führt. Auf die Untersuchung derselben, sowie des Hydrazons konnte ich aus Mangel an Material nicht eingehen.

Es obliegt mir nun noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für die ausserordentliche Liebenswürdigkeit zu danken, mit der er mich in der Ausführung meiner Versuche mit Rath und That unterstützte.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 16, 768.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: 106_2b

Autor(en)/Author(s): Kudernatsch Richard

Artikel/Article: Über die directe Einführung von Hydroxyl in das ß-Oxypyridin. 617-632