

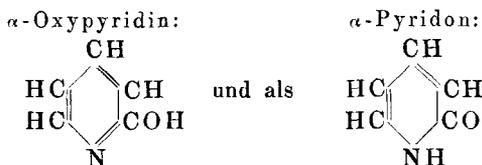
508. H. v. Pechmann und O. Baltzer: Ueber das α -Pyridon
(α -Oxypyridin).

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Academie der Wissenschaft zu München.]

(Eingegangen am 12. October.)

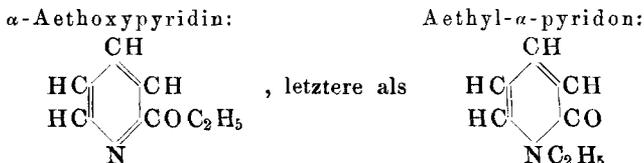
Die folgenden Zeilen enthalten einen Beitrag zur Kenntniss dieses zwar auf verschiedenen Wegen erhaltenen, aber nur wenig untersuchten Körpers. Er wird am bequemsten dargestellt, indem man von Aepfelsäure ausgeht, diese in Cumalinsäure und Oxynicotinsäure verwandelt und letztere durch Destillation in Pyridon und Kohlendioxyd zerlegt.

Das α -Pyridon oder α -Oxypyridin¹⁾ besitzt die Eigenschaft, in zwei tautomeren Formen, als ächtes



zu reagiren. Das Studium seiner Carbonsäure, der »1,4-Oxynicotinsäure«, die durch Friedländer und seine Schüler²⁾ am Carbostyrl gemachten Beobachtungen, das von Knorr³⁾ nachgewiesene, analoge Verhalten des Oxylepidins oder γ -Methylcarbostyrls und andere sich häufende Beobachtungen über die Labilität gleichzeitig mit Carbonyl an Stickstoff gebundener Wasserstoffatome liessen diese Eigenschaft voraussehen. Durch die folgende Untersuchung ist sie experimentell festgestellt worden.

Das Pyridon liefert 2 Reihen von Alkylderivaten. Je nach den Bedingungen erhält man z. B. mittels Jodäthyl entweder einen riechenden ächten Phenoläther, in welchem die Aethylgruppe mit Sauerstoff verbunden ist, oder eine fast geruchlose Verbindung, worin das Aethyl am Stickstoff sitzt. Erstere wird als



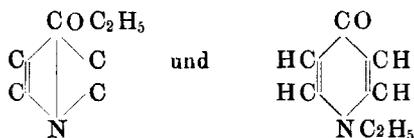
bezeichnet. Das α -Pyridon bildet demnach ein Seitenstück zu dem

¹⁾ resp. 1-Pyridon oder 1-Oxypyridin. Wir benützen hier die Nomenclatur des Beilstein'schen Handbuchs.

²⁾ Diese Berichte XV, 332; XVIII, 1528; XX, 2009.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 87.

von Haitinger und Lieben⁴⁾ untersuchten γ -Oxypyridin, welches ebenfalls zweierlei Alkylderivate liefert, denen die Formeln



ertheilt werden.

Ueber die Constitution des freien α -Pyridons oder α -Oxypyridins können Vermuthungen angestellt werden. Sein Gesamtverhalten, die relative Geruchlosigkeit, welche es mit den Pyridonabkömmlingen theilt, das Ausbleiben einer eigentlichen Phenolreaction mit Eisenchlorid (s. u.), eine gewisse, wenn auch geringe Beständigkeit gegen Permanganat (s. u.) scheinen anzudeuten, dass in der freien Verbindung das »Pyridon«, nach der v. Baeyer'schen Nomenclatur also ein Lactam, vorliegt. Bei dem Carbostryl gelangen Friedländer und Weinberg¹⁾ bekanntlich zu dem entgegengesetzten Schluss, indem sie demselben die Lactimformel ertheilen, welche auch Knorr für sein Oxylepidin bevorzugt, wogegen Michael²⁾ kürzlich für die Lactamform dieser Verbindungen plaidirt hat.

α -Pyridon.

500 g Aepfelsäure werden durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Cumalinsäure³⁾ übergeführt, diese in ihren Methyläther⁴⁾ und letzterer durch Auflösen in Ammoniak und Kochen mit Natronlauge in Oxynicotinsäure⁵⁾ verwandelt. Diese Säure wird zur Reinigung am zweckmässigsten in Soda gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und durch Salzsäure als rein weisses Krystallpulver ausgefällt. Ausbeute 83 g, d. i. 30 pCt. der Theorie. Wird die scharf getrocknete Säure in einem geräumigen Destillationsgefäss mittels eines Metallbades etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so wird unter lebhaftem Aufschäumen Kohlendioxyd abgespalten. Wenn die Schmelze ruhig fliesst, erhitzt man stärker, und das Pyridon geht als farbloses, leicht erstarrendes Oel über, welches nach einmaliger Rectification rein ist. Ausbeute 50 g, d. i. theoretisch.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$	Gefunden
C	63.2	63.0 pCt.
H	5.3	5.3 »

⁴⁾ Monatshefte für Chemie 6, 307.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1529.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 37, 517.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 272.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 279.

⁵⁾ Diese Berichte XVII, 2391.

Schmp. 107°. Der früher noch nicht bestimmte Siedepunkt liegt bei 208—281°. Der Beschreibung von Koenigs und Geigy¹⁾ wird Folgendes hinzugefügt. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Die darin durch Eisenchlorid hervorgerufene Färbung besitzt die Nuance einer Eisenoxychloridlösung; da die beiden Aethyl-derivate dieselbe Erscheinung hervorrufen, so kann sie nicht als Phenolreaction gelten. Die Liebermann'sche Phenolreaction giebt die Verbindung nicht. Permanganat wird weder in neutraler, noch in alkalischer Lösung momentan wie durch ein Phenol, sondern erst nach einigen Augenblicken entfärbt. Dampft man eine Lösung von Pyridon in Salzsäure auf dem Wasserbad in einem Uhrglas ein, so hinterbleibt das salzsaure Salz in farblosen Prismen, welches bei weiterem Erhitzen die Säure abgiebt, schmilzt und beim Erkalten zu Pyridon erstarrt. Die Lösung in Ammoniak hinterlässt beim Verdunsten ebenfalls freies Pyridon. Natronlauge fällt aus der wässrigen Lösung ein krystallinisches Natronsalz, welches aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid liefern farblose, ölförmige Säureabkömmlinge. Mit Phenylurethan, Phenylcyanat²⁾, Phenylsenföhl verbindet sich Pyridon nicht oder nur schwierig.

Quecksilberchloridverbindung. Wie das Pyridin selbst, so liefern auch viele seiner Derivate krystallinische Fällungen³⁾, wenn sie in concentrirter Lösung mit Sublimatlösung versetzt werden. Da dieselben häufig Schmelzpunkte besitzen, so können sie zur Identification der einzelnen Körper dienen. Mit Pyridon erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der aus Wasser oder verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisirt. Schmp. 191—192°.

Alkylierung des Pyridons.

Während das Pyridon beim Erhitzen mit Jodalkylen glatt die fast geruchlosen, am Stickstoff substituirten Abkömmlinge des Pyridons liefert, erhält man vorzugsweise die riechenden Aether des Oxypyridins, wenn man dessen Silbersalz mit Jodalkyl behandelt. Bei der Anwendung von Alkali und Jodalkyl tritt dagegen die Aetherbildung zurück und es entstehen überwiegend Pyridonderivate, was auf eine beträchtliche Dissociation des Alkalisalzes schliessen lässt. Man hat hier also ganz ähnliche Erscheinungen wie bei dem Carbostyryl. Die den beiden Reihen angehörigen Derivate sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche nach unseren Erfahrungen sich auch bei höheren Temperaturen ebenso wenig umlagern, wie die entsprechenden Ab-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 590.

²⁾ Vgl. H. Goldschmidt und Meissler, diese Berichte XXIII, 276.

³⁾ Königs und Geigy, diese Berichte XVII, 594.

kömmlinge des Carbostryls. Dagegen haben einerseits Haitinger und Lieben¹⁾ beobachtet, dass γ -Methoxypyridin bei 220° in das isomere Methyl- γ -pyridon, anderseits hat Knorr gezeigt, dass der Sauerstoffäther des Oxylepidins beim Erhitzen über den Siedepunkt in sein am Stickstoff alkylirtes Isomeres übergeht.

Die Constitution der Aethylderivate ergab sich aus ihrem Verhalten beim Kochen mit Natriumamalgam. Während das sogenannte Aethylpyridon als einzige flüchtige Base Aethylamin liefert, giebt die als Aethoxypyridin beschriebene Verbindung ausschliesslich Ammoniak. Daraus scheint unzweideutig hervorzugehen, dass Aethylpyridon am Stickstoff, Aethoxypyridin dagegen am Sauerstoff äthylirt ist. Auch die Einwürfe von Tiemann²⁾ gegen diese Art der Constitutionsbestimmung dürften damit beseitigt sein.

Aethyl- α -pyridon.

α -Pyridon wird mit überschüssigem Jodäthyl 5 Stunden auf 180° erhitzt, das Reactionsproduct nach Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade eingedunstet, in wenig Wasser aufgenommen, nöthigenfalls mit schwefliger Säure entjodet und mit trockener Potasche stark übersättigt. Das sich abscheidende Oel wird, eventuell unter Zusatz von Chloroform, getrocknet und rectificirt. Ausbeute theoretisch.

Ber. für C ₇ H ₉ NO		Gefunden	
C	68.3	68.3	— pCt.
H	7.2	7.5	— »
N	11.4	11.7	11.7 »

Farbloses Oel, Siedep. 246—248°. In reinem Zustande fast geruchlos. Mit Wasser mischbar, mit Wasserdämpfen äusserst schwer flüchtig. Lagert sich beim Erhitzen im Rohr auf 290° nicht um, wird aber dabei theilweise zerstört. Entfärbt Permanganat wie das Pyridon nach kurzer Zeit.

Quecksilberchloridverbindung. Aus der wässrigen Lösung fällt Sublimat einen weissen Niederschlag, der aus Wasser oder verdünntem Alkohol in verwachsenen Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt 112—113°.

Hydrochlorat. Aethylpyridon ist eine ziemlich starke Basis und löst sich in Salzsäure unter Temperaturerhöhung. Diese Lösung hinterlässt das Salz beim Verdunsten auf dem Wasserbad als strahligkrystallinische Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade verflüchtigt sich Alles.

Ber. für C ₇ H ₉ NO, HCl		Gefunden	
Cl	22.3	22.4	22.5 pCt.

¹⁾ Monatshefte für Chemie 6, 321.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 748.

Platindoppelsalz. Aus einer Auflösung des Pyridons in wenig starker Salzsäure fällt Platinchloridlösung gelbe Nadeln, welche sich beim Stehen in Prismen verwandeln; sintern bei 98° , schmelzen bei raschem Erhitzen bei $105-108^{\circ}$.

Aethylamin als Spaltungsproduct. 2 g Aethylpyridon wurden mit 300 g 4procentigem Natriumamalgam unter Rückfluss gekocht und die entweichenden Gase in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Eine Probe dieser Flüssigkeit roch nach Zusatz von Natronlauge nach Aethylamin. Die salzsaure Lösung lieferte ein salmiakfreies Platindoppelsalz, welches die Formen und den Platingehalt des Aethylammoniumplatinchlorids besass. Hexagonale Tafeln.

Ber. für $(C_7H_9NO, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 38.9	39.1 pCt.

α -Aethoxyypyridin.

α -Pyridon wird in der molecularen Menge verdünnter Natronlauge gelöst, mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und geschüttelt, bis der anfänglich silberoxydhaltige Niederschlag weiss geworden ist. Das Silbersalz wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und in einer Stöpselflasche mit Aether und Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag lang im Dunkeln, zuletzt noch kurze Zeit im Lichte geschüttelt, bis der Niederschlag die Farbe des Jodsilbers angenommen hat. Man filtrirt, wäscht das Jodsilber mit salzsäurehaltigem Alkohol aus, destillirt aus den vereinigten Filtraten, welche stark sauer sein sollen, Aether und Alkohol ab und scheidet aus dem in wenig Wasser gelösten Rückstand durch Potasche die wasserunlösliche Base ab. 6 g Pyridon lieferten 6 g der äthylirten Basis.

Ber. für C_7H_9NO	Gefunden
C 68.3	68.3 68.2 pCt.
H 7.2	7.5 7.6 »
N 11.4	12.0 11.4 »

Farblose, bewegliche Flüssigkeit, die stark nach Pyridin riecht. Siedepunkt $155-156^{\circ}$. In Wasser unlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Viel beständiger als sein Isomeres; bleibt bei 230° im Rohr unverändert. Wird bei gewöhnlicher Temperatur von Permanganat erst nach längerer Zeit angegriffen.

Quecksilberchloridverbindung. Feine Nadeln aus verdünntem Alkohol. Riecht nach der Base. Schmilzt frisch dargestellt bei $141-142^{\circ}$.

Hydrochlorat. α -Aethoxyypyridin ist viel schwächer basisch als das Isomere Aethyl- α -pyridin. Beim Eindampfen mit Salzsäure

hinterbleibt kein festes Salz. Man kann dasselbe jedoch durch Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Lösung erhalten.

Platindoppelsalz. Fällt durch Platinchlorid aus der alkoholischen Lösung der Base als Niederschlag, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt. Riecht nach der Base.

Ammoniak als Spaltungsproduct. Wird die wässerig-alkoholische Lösung der Base mit Natriumamalgam unter Rückfluss gekocht, so liefern die entweichenden Gase, in Salzsäure aufgefangen, mit Platinchlorid homogenes Ammoniumplatinchlorid. Octaëder.

Ber. für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 43.99	43.8 pCt.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass die beiden isomeren Aethylverbindungen scharf definite Verschiedenheiten an den Tag legen, wie folgende Zusammenstellung ersichtlich macht:

	Aethyl- α -pyridon	α -Aethoxy pyridin
	fast geruchlos	riecht
Siedepunkt	248°	156°
In Wasser	löslich	unlöslich
Mit Wasserdämpfen . . .	sehr schwer flüchtig	leicht flüssig
Basische Eigenschaften .	stärker	schwächer
HgCl ₂ -Verb. Schmp. . .	112°	141°
Durch KMnCl_4	leicht angegriffen	nur sehr langsam angegriffen

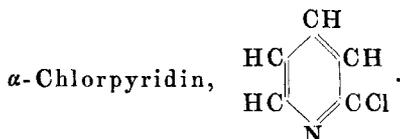
Zur Trennung der beiden Verbindungen benutzt man entweder die verschiedene Löslichkeit in Wasser oder die verschiedene Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen.

Methyl- α -pyridon.

Diese Verbindung entsteht durch Vereinigung des Pyridons mit Jodmethyl, welche schon bei 100°, also leichter als mit Jodäthyl, stattfindet. Farbloses, fast geruchloses Liquidum. Siedepunkt 240°. Quecksilberchloridverbindung. Feine Nadeln, Schmelzpunkt 127°.

α -Methoxy pyridin.

Aus Pyridonsilber wie der Aethyläther dargestellt; daneben entstehen ungefähr 50 pCt. des isomeren Pyridonderivates. Riecht. Der Aethylverbindung vollkommen ähnlich. Quecksilberchloridverbindung: Krystallpulver, Schmelzpunkt 199—200°.



Von den drei möglichen monochlorirten Pyridinen ist das α - oder 1-Chlorpyridin noch nicht dargestellt. Man erhält dasselbe leicht aus α -Pyridon. Letzteres wird mit Phosphoroxychlorid benetzt, mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Phosphorpentachlorid gemischt und 3—4 Stunden im Oelbad auf 130° erhitzt. Dann wird mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und das Chlorpyridin mit Wasserdampf abgetrieben. Farbloses Oel von süßlichem pyridinartigem Geruch. Unlöslich in Wasser. Siedepunkt 166° bei 714 mm.

	Ber. für C_5H_4ClN	Gefunden	
C	52.9	52.9	— pCt.
H	3.5	3.7	— »
Cl	31.3	31.3	31.7 »
N	12.3	12.3	— »

Das Chlorpyridin ist eine schwächere Basis als das Pyridon. Versetzt man die Auflösung in Salzsäure mit Platinchlorid und lässt im Exsiccator verdunsten, so erhält man ein Platindoppelsalz in orangegelben Platten, dessen Analyse verloren wurde. Ueber die krystallographische Untersuchung¹⁾, welche Hr. Dr. de Neufville in dankenswerther Weise ausgeführt hat, berichtet derselbe Folgendes:

» Platindoppelsalz des α -Chlorpyridins.

Krystalssystem: Monosymmetrisch.

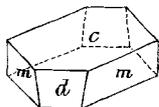
$$a : b : c = 1.4348 : 1 : 2.0380.$$

$$\beta = 73^\circ 21.4'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (110) \infty P; d = (\bar{1}01) - P \infty; c = (001) 0P.$$

Die Krystalle sind von orangerother Farbe und stets nach der Basis zu 3—4 mm dicken Platten ausgebildet. Die Reflexe am Gano-meter waren gut.



	Gemessen	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$107^\circ 55'$	—
$c : m = (001) : (110)$	$80^\circ 18'$	—
$c : d = (001) : (\bar{1}01)$	$66^\circ 27'$	—
$d : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$63^\circ 24'$	$63^\circ 18'$

¹⁾ Krystallographische Untersuchung der Platindoppelsalze des β -Chlorpyridins, diese Berichte XIV, 1156; des γ -Chlorpyridins, Monatshefte 6, 317.

Die Krystalle zeigen nach der nicht entwickelten Symmetrieebene vollkommene Spaltbarkeit.«

Quecksilberchloridverbindung. Lange, feine Nadeln aus verdünntem Alkohol.

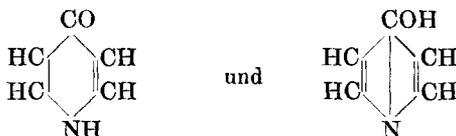
Zur Constitution des Pyridins.

Der eine von uns (Pechmann) knüpft an das Vorstehende folgende Bemerkungen über die Constitution des Pyridins.

Während die Tautomerie des α -Pyridons



ohne Weiteres zur Körner'schen Pyridinformel führt, gelangen Lieben und Haitinger¹⁾ gestützt auf ihre Beobachtungen über das analoge Verhalten des γ -Pyridons oder γ -Oxypyridins, welches sie in den beiden Formeln:



niederlegen, ebenso ungezwungen zu der zuerst von Riedel aufgestellten Pyridinformel, in welcher der Stickstoff mit einem dritten Kohlenstoffatom in Parabindung steht. Wird man dadurch zu dem Schluss berechtigt, dass es zwei verschieden zusammengesetzte Pyridine



gibt? Sicherlich nicht, denn α - und γ -Pyridon liefern thatsächlich ein- und dasselbe Pyridin!

Es bleibt somit nichts anderes übrig, als entweder die Eine der beiden Pyridinformeln zu bevorzugen oder eine Dritte, jene Widersprüche beseitigende Formel zu wählen.

Hat man zwischen der Körner'schen und der Riedel'schen Formel die Wahl, so scheint die Erstere den Vorzug zu verdienen, weil sie alle beobachteten Thatsachen ohne neue Annahmen zu interpretiren gestattet, darunter auch die Tautomerie des γ -Pyridons,

¹⁾ Monatshefte für Chemie 4, 339; 6, 325.

resp. γ -Oxypyridins, welches bei Zugrundelegung der Körner'schen Pyridinformel als



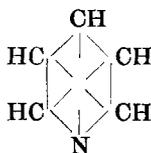
reagiren kann. Die Möglichkeit, dass diese beiden Formen in einander übergehen, kann nicht geleugnet werden, denn z. B. die Verwandlung des Hydrochinons in Chinon, wenn man diesem die jetzt allgemein bevorzugte Ketonformel erteilt,



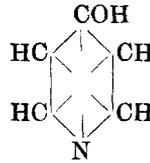
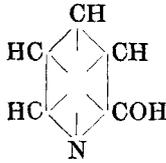
bietet ein anerkanntes Beispiel einer zwar ursächlich verschiedenen, formell aber analogen Verschiebung doppelter Bindungen.

Kann somit, wie es scheint, die Körner'sche Formel keine principiiellen Bedenken erregen, welche ihrer Annahme entgegenstehen, so bietet die eben gegebene Erklärung der Tautomerie des γ -Pyridons doch Schwierigkeiten in zwei Punkten: erstens bezüglich des immerhin complexen Mechanismus der Verschiebung der doppelten Bindung und zweitens wegen der damit zusammenhängenden Wanderung des Wasserstoffes von der Imidgruppe zu dem entfernten Ketonsauerstoff. Zwar lassen sich beide Vorgänge, wenn auch Ketonkohlenstoff und Stickstoff nicht unmittelbar wie im α -Pyridon verbunden sind, durch abwechselnde Anlagerung und Abspaltung von Wasser erklären, jedoch ist die Wanderung des Wasserstoffatoms zwischen Stickstoff und Ketongruppe anderweitig nur dann beobachtet worden, wenn letztere in directer Verbindung stehen, ein Erforderniss, welchem zwar die Riedel'sche nicht aber die Körner'sche Formel Rechnung trägt.

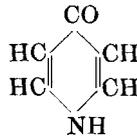
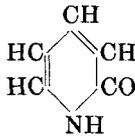
Alle diese Erwägungen drängen dazu, die bisherigen Pyridin-formeln fallen zu lassen und einer Formel den Vorzug zu geben, welche der v. Baeyer begründeten »centrischen« Formel des Benzols entspricht und bereits von Bamberger empfohlen worden ist — der centrischen Formel des Pyridins:



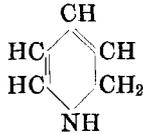
Mit dieser Formel verschwinden alle Widersprüche. Die beiden Oxypyridine erhalten folgende Gestalt:



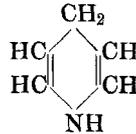
Die im labilen Gleichgewicht befindlichen »centrischen Bindungen« liefern unter dem Einfluss gewisser Agentien stabile Configurationen, welche zwei doppelte Bindungen enthalten, die je nach der Stellung der Hydroxylgruppe entweder benachbart oder getrennt sein können:



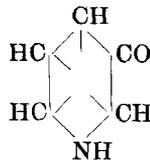
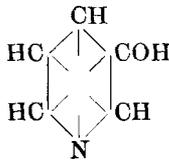
Die centrische Formel veranschaulicht somit auf's Ungezwungenste, wie ein und dasselbe Pyridin, je nachdem ein Sauerstoffatom in die α - oder γ -Stellung zum Stickstoff tritt, Derivate zweier verschiedener Dihydropyridine



und



liefern kann. Im Sinne der angeführten Formeln sind die im experimentellen Theil gegebenen Formeln zu modificiren. In Uebereinstimmung mit diesen Anschauungen steht auch die Beobachtung, dass das β -Oxypyridin eine Tautomerie, wie α - und γ -Oxypyridin, nicht an den Tag legt, weil hier der Uebergang der centrischen Bindung in zwei doppelte Bindungen durch Wanderung des Hydroxylwasserstoffes an den Stickstoff nicht möglich ist, wie eine Betrachtung der Formeln



ohne Weiteres klar macht.