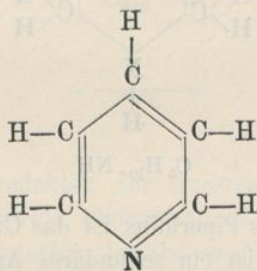


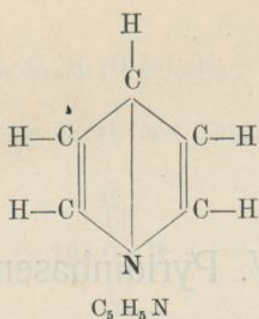
IV. Pyridinbasen.

Bei der trockenen Destillation des Torfs, des bituminösen Schiefers, der Steinkohlen, der Knochen sowie vieler stickstoffhaltigen, kohlenstoffreichen organischen Verbindungen entstehen teerartige Produkte, in welchen Pyridinbasen enthalten sind. Auch bilden sich dieselben bei der Zersetzung einiger Alkaloide.

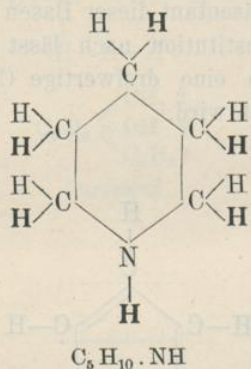
Den Hauptrepräsentant dieser Basen bildet das Pyridin, C_5H_5N . Seiner Konstitution nach lässt es sich von Benzol ableiten, in welchem eine dreiwertige CH Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt wird.



Man kann auch annehmen, dass das Stickstoffatom mit dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom verkettet ist, und man erhält dann für das Pyridin folgende Konstitution:

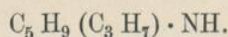


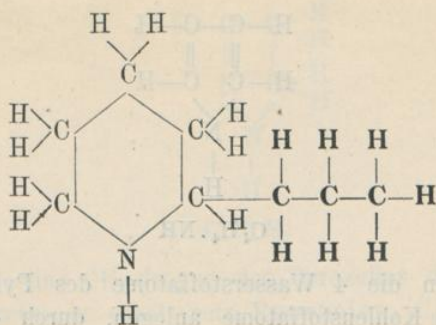
Durch Reduktion des Pyridins entsteht Piperidin, $C_5 H_{10} \cdot NH$, indem die doppelten Bindungen des Pyridins in einfache verwandelt werden, und 6 Atome Wasserstoff sich anlagern. Es führt deshalb auch den Namen Hexahydro-pyridin. Das Piperidin ist ein Spaltungsprodukt des im Pfeffer vorkommenden Piperins.



Ein Derivat des Piperidins ist das Coniin, das Alkaloid des Schierlings. Es ist ein sekundäres Amin und besitzt die Formel: $C_8 H_{16} \cdot NH$. Es kann als Piperidin aufgefasst werden, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Alkoholradikal Propyl $-CH_2 - CH_2 - CH_3$ ersetzt ist. Es besitzt daher auch den Namen Propylpiperidin.

Die Konstitution ist demnach:





Die Homologen des Pyridins lassen sich betrachten als Pyridin, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzt sind.

Hierher gehören:

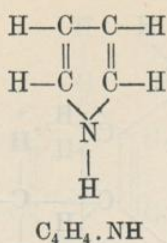
Picoline $C_6 H_4 (CH_3) N$ = Methylpyridine,

Lutidine $C_6 H_3 N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ = Dimethylpyridine,

Collidine $C_6 H_2 N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ = Trimethylpyridine etc.

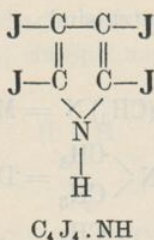
Unter den Produkten der trockenen Destillation tierischer Abfälle (im Tieröle, Oleum animale foetidum) findet sich neben Kohlenwasserstoffen, Aminbasen, Nitrile der Fettsäuren, Chinolin- und Pyridinbasen ein basischer Körper, das Pyrrol, $C_4 H_4 \cdot NH$, sowie Methylpyrrol, $C_4 H_3 (CH_3) \cdot NH$ und Dimethylpyrrol, $C_4 H_2 (NH_3)_2 \cdot NH$.

Das Pyrrol ist ein sekundäres Amin, dessen Konstitution sich von einem aus 4 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffring ableitet.

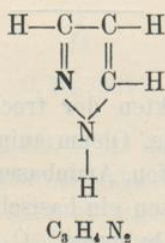


Werden die 4 Wasserstoffatome des Pyrrols, welche sich an die Kohlenstoffatome anlegen, durch 4 Atome Jod ersetzt, so erhält man

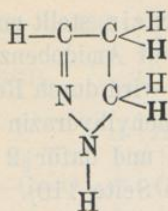
Tetrajodpyrrol, welches unter dem Namen Jodolum arzneiliche Verwendung findet.



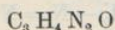
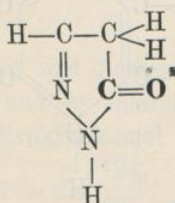
Ein Derivat des Pyrrols ist das Pyrazol, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, welches zu betrachten ist als Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_4 \cdot \text{NH}$, in welchem eine CH Gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist.



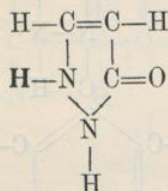
Bei Reduktion des Pyrazols werden 2 Atome Wasserstoff aufgenommen, wodurch die doppelte Bindung der beiden seitlichen Kohlenstoffatome in eine einfache verwandelt wird; es entsteht Pyrazolin, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2$.



Wird eine CH_2 gruppe des Pyrazolins durch eine CO -gruppe ersetzt, so erhält man Pyrazolon, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$.



Durch Umlagerung der Atome des Pyrazolons entsteht Isopyrazolon:

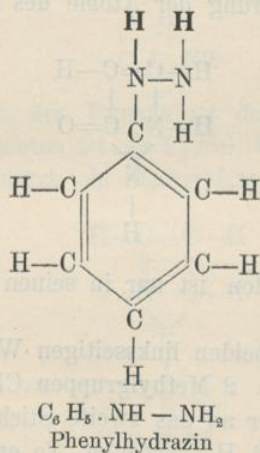
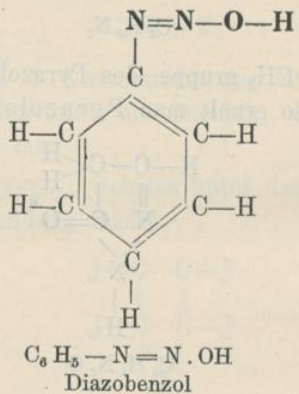


Das Isopyrazolon ist nur in seinen Alkyl- und Phenyl-derivaten bekannt.

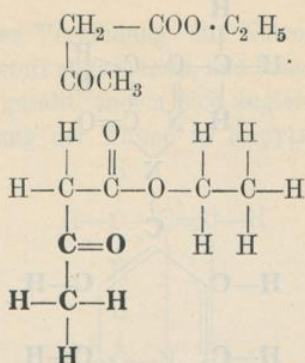
Werden die beiden linksseitigen Wasserstoffatome des Isopyrazolons durch 2 Methylgruppen CH_3 ersetzt und der Wasserstoff, welcher an das zweite Stickstoffatom gebunden ist, durch Phenyl C_6H_5 vertreten, so erhält man Dimethylphenyl-Isopyrazolon, d. i. **Antipyrin**. Strukturformel siehe weiter unten.

Darstellung des Antipyrins. Dieselbe geschieht mittels Phenylhydrazin und Acetessigäther.

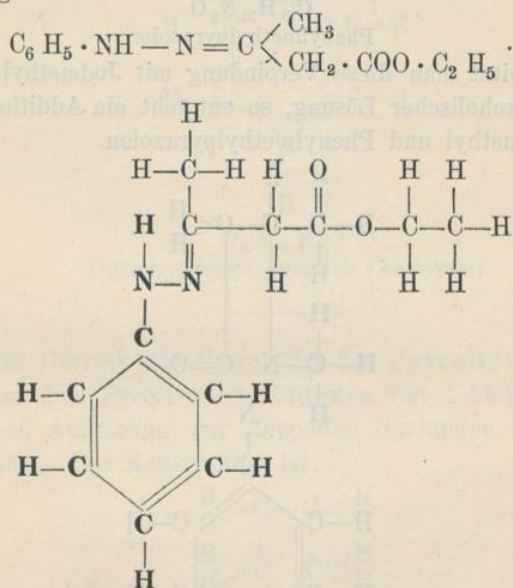
Das Phenylhydrazin stellt man dar durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzol (Anilin). Es entsteht Diazobenzol und dieses wird durch Reduktion mit Wasserstoff in statu nascendi in Phenylhydrazin übergeführt, indem das Sauerstoffatom austritt, und dafür 2 Atome Wasserstoff eintreten (siehe Hydrazine Seite 110).



Der Acetessigäther leitet sich ab von Essigsäure-Aethyläther, $\text{CH}_3-\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, in welchem 1 Atom Wasserstoff der CH_3 gruppe durch den Essigsäurerest CH_3CO ersetzt ist. Er besitzt die Strukturformel:

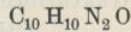
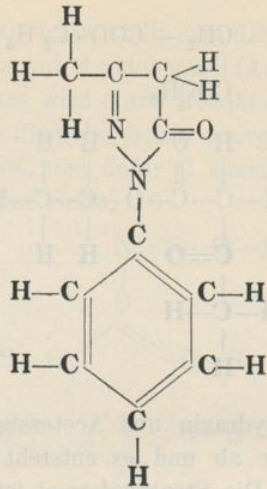


Wird Phenylhydrazin und Acetessigäther vermischt, so spaltet sich Wasser ab und es entsteht Phenylhydrazinacetessigäther. Die Strukturformel ist:



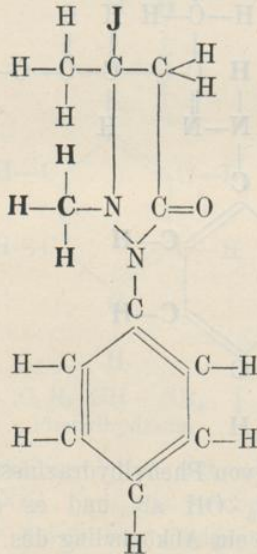
Beim Erhitzen von Phenylhydrazinacetessigäther spaltet sich Aethylalkohol, $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{OH}$ ab, und es entsteht durch Umlagerung der Atome ein Abkömmling des Pyrazolons, nämlich Phenylmethylpyrazolon.

IV. Pyridinbasen.



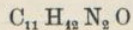
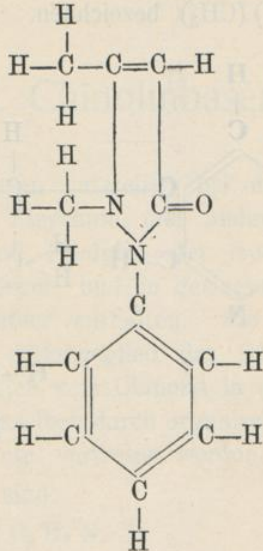
Phenylmethylpyrazolon

Erhitzt man diese Verbindung mit Jodmethyl CH_3J in methylalkoholischer Lösung, so entsteht ein Additionsprodukt von Jodmethyl und Phenylmethylpyrazolon.



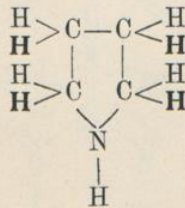
Additionsprodukt von Jodmethyl mit Phenylmethylpyrazolon

Wird diese Verbindung mit Natronlauge behandelt, so wird Jodwasserstoff abgespalten, und Dimethylphenylpyrazolon, d. i. Antipyrin gefällt, indem sich zugleich der Pyrazolonkern durch Umlagerung der Atome in Isopyrazolon verwandelt.



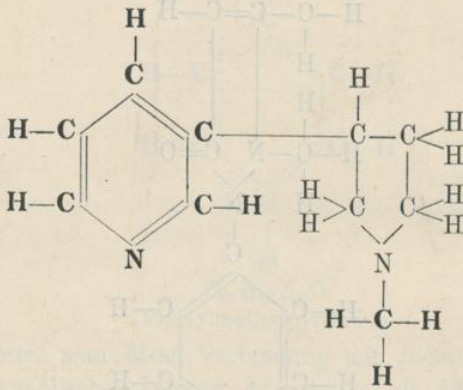
Dimethylphenylpyrazolon (Antipyrin)

Ein Derivat des Pyrrols ist das Pyrrolidin. Es entsteht aus dem Pyrrol durch Eintreten von 4 Atomen Wasserstoff und Aufhebung der doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome. Die Konstitution ist:



$\text{C}_4 \text{H}_9 \cdot \text{NH}$
Pyrrolidin

Das Nicotin, das Alkaloid der Tabakpflanze, lässt sich von Pyrrolidin ableiten, indem der Pyridinrest C_5H_4N und eine Methylgruppe CH_3 in die Verbindung Pyrrolidin eintreten. Das Nicotin lässt sich als Pyridyl-Methyl-Pyrrolidin $C_4H_6 \cdot NH(C_5H_4N)(CH_3)$ bezeichnen.



Thiethylpyrrolidin (Anilysin)

Ein Derivat des Pyridins ist das Pyrrolidin. Es entsteht aus dem Pyridin durch Einwirkung von 4 Atomen Wasserstoff und Abspaltung der folgenden Bindungen der Kohlenstoffatome. Die Konstitution ist:



C_4H_8N