

neutralisiert.

Die so erhaltene Substanz (I) ist in Wasser löslich; beim Stehenlassen der wässrigen Lösung von (I) nach Neutralisierung mit Essigsäure scheiden sich hellgelbe Prismen vom Schmp. 175° (II) ab. (II) wurde durch Mischprobe als mit dem nach dem Plazek'schen Verfahren hergestellten 3,5-Dinitro-2-pyridon identisch erwiesen.

Weiters kann man bei der Behandlung von 3,5-Dinitro-2-pyridon (II) mit konz. Natronlauge und bei der Umkristallisation der hierbei abgeschiedenen Kristalle aus Äthanol eine Substanz vom Zers. Pkt. 290° (I) gewinnen.

Diese Tatsachen führten uns zu der Folgerung, dass die Substanz vom Zers. Pkt. 290° 3,5-Dinitro-2-pyridon Natriumsalz sei.

### Experimental

6 g 5-Nitro-2-pyridon wurden in rauch. Schwefelsäure (50% SO<sub>3</sub>-Gehalt) gelöst und unter Eiskühlung und Umrühren tropfenweise mit einem Gemisch von 5 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5 ccm rauch. Salpetersäure (d 1.52) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur, dann bei allmählich bis 70° erhöhter Temperatur weiter 1 Stunde lang und schliesslich noch 30 Minuten lang bei 75° umgerührt. Nach Erkalten wurde das Gemisch auf 50 g Eis gegossen, wobei sich hellgelbe Nadeln (2.5 g) vom Schmp. 175° abschieden. Die Mischprobe dieser Substanz mit dem nach dem Plazek'schen Verfahren hergestellten 3,5-Dinitro-2-pyridon zeigte keine Depression. Nach Abfiltrieren der oben beschriebenen Kristalle wurde das Filtrat mit 40-proz. NaOH neutralisiert. Die hierbei abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus EtOH umkristallisiert, wobei 4 g hellgelber Kristalle vom Zers. Pkt. 289~290° gewonnen wurden. Letztere Substanz ist in Wasser leicht löslich; ihre wäss. Lösung liefert beim Stehenlassen nach Neutralisieren mit AcOH 3,5-Dinitro-2-pyridon vom Schmp. 176°, des durch Misch-Schmp. identifiziert wurde. Fügt man zu der 40-proz. NaOH 3,5-Dinitro-2-pyridon, so scheidet sich Natriumsalz ab. Dieses wurde abgesaugt, getrocknet und aus EtOH umkristallisiert, wobei man hellgelbe Nadeln vom Zers. Pkt. 290° erhält.

(Eingegangen am 21. Februar, 1958)

UDC 547.785.5

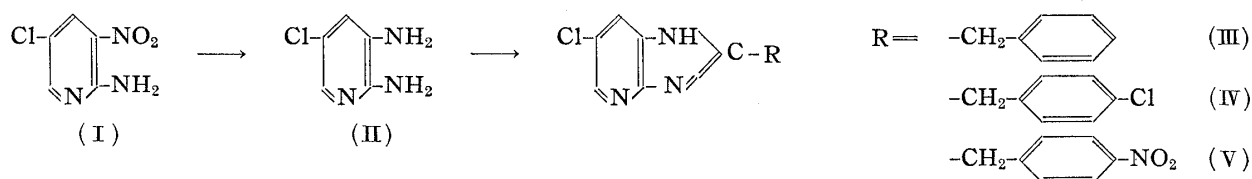
### Torizo Takahashi, Fumiro Yoneda und Sofu Yoshimura : Die Synthese der Imidazopyridinderivate.

(Pharmazeutisches Institut, Mediz. Fakultät, Universität Kyoto\*)

Die Imidazo[*b*]pyridine stehen strukturell den Purinen sowie Benzimidazolen nahe.

In diesem Zusammenhang haben wir einige Imidazo[*b*]pyridinderivate hergestellt, um ihre pharmakologische Wirkung zu prüfen. Das Ausgangsmaterial, 2,3-Diamino-5-chlorpyridin (II), wurde schon von Vaughan *et al.*<sup>1)</sup> dargestellt. Sie beschrieben, dass sich (II) durch die Reduktion von 2-Amino-3-nitro-5-chlorpyridin (I) mittels Hydrosulfit in 33.5-proz. Ausbeute, weiters auch bei der katalytischen Hydrierung von (I) mit Pd-Kohle in äthanolischer Lösung in 20~30-proz. Ausbeute erhalten lässt.

Wir gewannen (II) durch die Reduktion von (I) mit reduziertem Eisen in acidifizierten wäss. Äthanol in 40-proz. Ausbeute. Das so erhaltene (II) lieferte bei einer Temperatur von 180° durch Schmelzen mit Phenylelessigsäure 2-Benzyl-6-chlorimidazo[*b*]pyridin (III).



\* Yoshida-Konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto (高橋酉藏, 米田文郎, 吉村壯夫).

1) J. R. Vaughan, *et al.* : J. Am. Chem. Soc., **71**, 1885(1949).

Bei der Einwirkung von *p*-Chlorphenylelessigsäure<sup>2)</sup> bzw. *p*-Nitrophenylelessigsäure<sup>3)</sup> auf (II) unter denselben Bedingungen wie oben erhielten wir 2-(*p*-Chlorbenzyl)-6-chlorimidazo[*b*]pyridin bzw. 2-(*p*-Nitrobenzyl)-6-chlorimidazo[*b*]pyridin.

#### Experimental<sup>4)</sup>

**2,3-Diamino-5-chlorpyridin (II)**—5.2 g 2-Amino-3-nitro-5-chlorpyridin und 19.5 g reduziertes Eisen wurden in eine Mischung von 26 ccm EtOH, 6.5 ccm H<sub>2</sub>O und 0.35 ccm konz. HCl getan und 1 Std. lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Die vom Niederschlag heiss abfiltrierte Lösung wurde abdestilliert und der Rückstand mit 10-proz. NaOH-Lösung alkalisch gemacht. Die dabei ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert, wobei man farblose Plättchen vom Schmp. 170° erhielt. Ausbeute : 1.7 g (40% d. Th.). C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Cl - Ber. : C, 41.81; H, 4.18. Gef. : C, 42.03; H, 4.29.

**2-Benzyl-6-chlorimidazo[*b*]pyridin (III)**—0.8 g (II) wurden zusammen mit 0.76 g Phenylelessigsäure 2 Std. lang unter Rückfluss im Ölbad (180°) erhitzt. Die Reaktionsmasse ergab durch Umlösen aus MeOH 0.73 g farblose Prismen vom Schmp. 215°. Leicht löslich in MeOH und schwer löslich in Benzol. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>Cl - Ber. : C, 64.07; H, 4.11. Gef. : 63.72; H, 4.30.

**2-(*p*-Chlorbenzyl)-6-chlorimidazo[*b*]pyridin (IV)**—Aus 0.3 g (II) und 0.35 g *p*-Chlorphenylelessigsäure wurde (IV) ganz analogerweise wie oben hergestellt. Farblose Kristalle aus MeOH+Benzol, Schmp. 228°. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> - Ber. : C, 56.12; H, 3.24. Gef. : C, 55.84; H, 3.37.

**2-(*p*-Nitrobenzyl)-6-chlorimidazo[*b*]pyridin (V)**—Aus 0.3 g (II) und 0.38 g *p*-Nitrophenylelessigsäure wurde (V) analogerweise wie oben hergestellt. Hellgelbe Prismen aus MeOH+Benzol, Schmp. 302°. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl - Ber. : C, 54.07; H, 3.12. Gef. : C, 54.12; H, 3.31.

(Eingegangen am 19 März, 1958)

2) P. Petrenko-Kritschenko : Chem. Ber., **25**, 2240(1892).

3) W. Borsche : *Ibid.*, **42**, 3596(1909).

4) Alle Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.