

aus  $\alpha$ -Oxy-chinolinsäure und aus Cumalinsäure dargestellt worden. Pechmann und Welsch<sup>5)</sup>, die diese Säure zum ersten Mal auf die letztere Weise dargestellt hatten, beschrieben sie als Nadeln (aus Wasser), die bei 301—302° unter Zersetzung schmolzen. Im Lehrbuch von V. Meyer-P. Jacobson<sup>6)</sup> ist für sie als Schmp. 303° (unter Zersetzung) angegeben.

Die Eigenschaften unserer Säure lassen keinen Zweifel betreffs der Identität mit der  $\alpha'$ -Oxy-nicotinsäure zu. Eine sorgfältige Untersuchung der Mutterlaugen von den Krystallisationen dieser Säure ergab keine Andeutung für die Gegenwart der  $\alpha$ -Oxy-nicotinsäure. Alle Krystalle, die aus den Mutterlaugen überhaupt ausgeschieden werden konnten, zeigten starke Schmelzpunktdepressionen mit Krystallen der  $\alpha$ -Oxy-nicotinsäure.

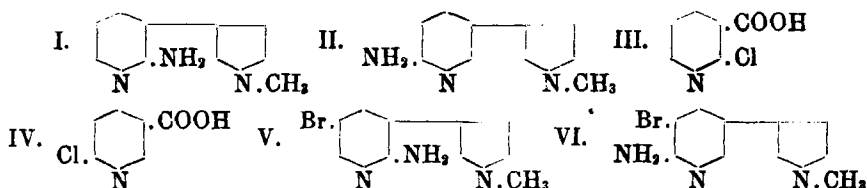
Die Untersuchung der Reaktion wird noch mit anderen Oxyderivaten des Pyridins und Chinolins fortgesetzt.

### 233. A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow: Aminierung des Nicotins mit Natrium- und Kaliumamid.

(Eingegangen am 10. Mai 1924.)

Vor einigen Jahren haben Tschitschibabin und Buholz<sup>1)</sup> gefunden, daß das natürliche Nicotin mit Natriumamid auf analoge Weise wie andere, Pyridinkerne enthaltende Verbindungen, d. h. unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von  $\alpha$ -Amino-nicotin, reagiert.

Von den beiden möglichen  $\alpha$ -Amino-nicotinen (I und II) wurde damals nur ein bei 124—125° schmelzendes Isomeres (Schmp. des Pikrats 224—225°) abgeschieden; aus den höheren Fraktionen wurde allerdings noch ein anderes Pikrat vom Schmp. 221—222° erhalten, doch nicht weiter untersucht. Jetzt haben wir die Aminierungsreaktion des Nicotins unter verschiedenen Bedingungen nicht nur mit Natriumamid, sondern auch mit Kaliumamid untersucht, und dabei konnten wir die beiden möglichen  $\alpha$ -Amino-nicotine mit guten, wenn auch bei verschiedenen Versuchen etwas schwankenden Gesamtausbeuten erhalten. Die relativen Mengen der beiden Amino-nicotine waren bei den einzelnen Versuchen sehr verschieden; z. B. wurde bei einem Versuch mit Kaliumamid als Hauptprodukt das neue, bedeutend höher siedende Amino-nicotin vom Schmp. 60° erhalten, welches sich jedoch auch bei allen anderen Versuchen in großen Mengen bildete.



Die Trennung der beiden Isomeren kann z.T. schon durch Fraktionieren des rohen Produktes unter vermindertem Druck erreicht werden. Noch einfacher können die Isomeren durch Behandeln ihres Ge-

<sup>4)</sup> A. 288, 264 [1895]. <sup>5)</sup> B. 17, 2390 [1884].

<sup>6)</sup> V. Meyer, P. Jacobson, II. Bd., 3. Teil, S. 883.

<sup>1)</sup> *Ж.* 50, 540 [1920]; Berichte des Moskauer wissenschaftl. Instituts 1918, Chem. Teil, S. 147.

misches mit kaltem Wasser getrennt werden, in welchem das Isomere von Tschitschibabin und Buholz schwer löslich<sup>2)</sup>, während das neue Isomere darin spielend leicht löslich ist. Die vollständige Reinigung des älteren Amino-nicotins kann durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin und die Reinigung des neuen Isomeren durch Überführung in das Hydrochlorid und Krystallisieren des letzteren aus Alkohol leicht erreicht werden.

Die beiden Amino-nicotine besitzen im allgemeinen die von  $\alpha$ -Aminopyridinen zu erwartenden Eigenschaften. Ihre Struktur wurde durch Überführung in die entsprechenden Chlor-nicotine und darauffolgende Oxydation der letzteren mit Chamäleon festgestellt. Hierbei führte die Oxydation des Chlor-nicotins aus dem Amino-nicotin vom Schmp. 125° zur Bildung der  $\alpha$ -Chlor-nicotinsäure (III) vom Schmp. 193°, während die Oxydation des Chlor-nicotins aus dem neuen Amino-nicotin die  $\alpha'$ -Chlor-nicotinsäure (IV) vom Schmp. 199° lieferte. Dementsprechend besitzt das Amino-nicotin von Tschitschibabin und Buholz die Struktur des  $\alpha$ -Aminonicotins (I), und das neue Amino-nicotin stellt das  $\alpha'$ -Amino-nicotin (II) dar.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das  $\alpha$ -Amino-nicotin in schwefelsaurer Lösung haben Tschitschibabin und Buholz das  $\alpha$ -Oxy-nicotin vom Schmp. 121—123° dargestellt. Auf analoge Weise haben wir jetzt aus dem  $\alpha'$ -Amino-nicotin das  $\alpha'$ -Oxy-nicotin vom Schmp. 103.5—104° erhalten. Durch Bromieren der beiden Amino-nicotine haben wir zwei isomere Brom-amino-nicotine erhalten, deren Struktur ohne Zweifel durch die Formeln V bzw. VI ausgedrückt werden kann.

Die beiden Amino-nicotine und ihre Salze sind optisch inaktiv. Die Aminierungsreaktion ist also von einer Racemisierung begleitet. Die physiologische Untersuchung, die in der physiologischen Abteilung des Wissenschaftlichen chemisch-pharmazeut. Instituts in Moskau unter Leitung von Dr. O. A. Steppun ausgeführt wurde, zeigte, daß die beiden Amino-nicotine und das  $\alpha'$ -Oxy-nicotin auf den Blutdruck des Kaninchens, sowie auf das Herz und das zentrale Nervensystem des Frosches im allgemeinen nicotin-ähnliche Wirkungen ausüben, doch bedeutend weniger toxisch als Nicotin sind.

#### Beschreibung der Versuche.

Von vielen Aminierungsversuchen beschreiben wir nur den einen, bei welchem die beste Ausbeute an den Amino-nicotinen (die beiden Isomeren etwa in gleichen Mengen, im ganzen mehr als 60 % d. Th.) erhalten wurde.

50 g frisch destilliertes Nicotin wurden in einem Rundkolben mit dem doppelten Volumen trocknen Xylols versetzt und 24 g fein gepulvertes Natriumamid eingetragen; dann wurde in einem Ölbad erwärmt. Die Wasserstoff-Entwicklung begann bei 135°; nach 1 Stde. wurde sie stärker, und nach 5 Stdn. war bei 140° die Reaktion zu Ende, nachdem sich 1 Mol. Wasserstoff entwickelt hatte. Beim Zerlegen des Produktes mit Eiswasser fand eine starke Reaktion des Natriumamids statt. Dann wurde das Produkt mit Salzsäure behandelt, die wäßrige Schicht abgetrennt, mit Ätznatronlösung zersetzt, mit Soda übersättigt und mehrmals mit Äther extrahiert, wobei außer der wäßrigen Lösung nur ein wenig Harz ungelöst blieb. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dicker Sirup. Dieser wurde mit Wasser versetzt, wobei das in kaltem Wasser schwerlösliche krystallinische Pulver des  $\alpha$ -Amino-nicotins sich ausschied. Nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser und aus heißem Ligroin war das  $\alpha$ -Amino-nicotin völlig rein und schmolz scharf bei 125° (15 g). Bei gewöhnlichem Druck destilliert es bei 280° unter geringer Zersetzung.

<sup>2)</sup> Die entgegengesetzte Angabe in der Abhandlung von Tschitschibabin und Buholz ist irrtümlich.

Die wäßrige Lösung wurde mit Pottasche übersättigt und nochmals mit Äther extrahiert, der Rückstand der mit Pottasche getrockneten ätherischen Lösung wurde bei 12 mm Druck destilliert. Hierbei wurden folgende Fraktionen erhalten: I.: 120—125°, das unangegriffene Nicotin, 3 g. — II.: 145—155°, 2 g. Diese Fraktion krystallisierte bald. Durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden aus ihr noch 1,6 g reinen  $\alpha$ -Amino-nicotins vom Schmp. 125° erhalten. — III.: 160—170°, 18 g, ein dicker Sirup, welcher das rohe  $\alpha'$ -Amino-nicotin darstellt. Die letzte Fraktion wurde nach dem Erkalten mit starker Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Kongopapier neutralisiert, die erhaltene Lösung bis zur Trockne eingedampft und der gepulverte Rückstand aus heißem Alkohol unter Zusatz einer kleinen Menge Knochenkohle umkrystallisiert. So wurden schöne, weiße Nadeln des  $\alpha'$ -Amino-nicotin-Chlorhydrats erhalten, die im Vakuum bei 100° getrocknet wurden. In Wasser und in heißem Alkohol ist das Salz sehr leicht, in kaltem Alkohol verhältnismäßig schwer löslich.

0.011952 g Subst.: 1.775 ccm N (18,5°, 746 mm).

$C_{10}H_{15}N_3, 2HCl$ . Ber. N 16.80. Gef. N 16.73.

Das Chlorhydrat wurde mit konz. Natronlauge zerlegt, das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 12 mm Druck fraktioniert. Abgesehen von kleinen Mengen, die zwischen 164—167° und 167—171° siedeten, ging fast alles bei 167° über (14 g).

0.011396 g Subst.: 0.027771 g  $CO_2$ , 0.008768 g  $H_2O$ . — 0.006501 g Subst.: 1.405 ccm N (21°, 745.6 mm).

$C_{10}H_{15}N_3$ . Ber. C 67.79, H 8.47, N 23.73. Gef. C 67.94, H 8.64, N 23.83.

Das  $\alpha'$ -Amino-nicotin kann sehr lange Zeit ein dicker Sirup bleiben; bei anhaltendem Stehen und öfterem Reiben mit dem Glasstab erstarrt es jedoch zu einer krystallinischen Masse, die bei 60° schmilzt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und heißem Ligroin. Beim Erkalten scheidet es sich aus letzterem wieder ölförmig aus. Beim Verdampfen seiner Lösungsmittel bleibt es gewöhnlich als ein Sirup zurück, welcher ohne Impfen mit fertigen Krystallen nur schwer krystallisiert. Beim Erstarren findet eine starke Volumkontraktion statt. Das  $\alpha'$ -Amino-nicotin besitzt einen scharfen, bitteren Geschmack und riecht schwach basisch. Unter gewöhnlichem Druck destilliert es bei 300° mit geringer Zersetzung.

#### Salze des $\alpha$ -Amino-nicotins.

Außer den von Tschitschibabin und Buholz beschriebenen Chlorplatinat und Pikrat wurden von uns noch einige Salze des  $\alpha$ -Amino-nicotins dargestellt, die wir für die Analysen bei 100° trockneten.

Chlorhydrat: Durch Neutralisieren der Base mit Salzsäure in alkohol. Lösung dargestellt. Ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert aus absol. Alkohol in flachen Nadeln.

0.00726 g Subst.: 1.140 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{10}H_{15}N_3, 2HCl$ . Ber. N 16.80. Gef. N 16.92.

Nitrat: Wurde ebenfalls durch Vermischen der alkohol. Lösungen von Base und Salpetersäure erhalten. Löst sich leicht in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Krystallisiert aus Alkohol in Tafeln.

0.005327 g Subst.: 1.084 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{10}H_{15}N_3, 2HNO_3$ . Ber. N 23.10. Gef. N 23.35.

Sulfat: Ebenfalls durch Neutralisieren in alkohol. Lösung erhalten; löst sich in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer, etwas besser in heißem; etwas hygroskopisch.

0.008923 g Subst.: 1.107 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{10}H_{15}N_3, H_2SO_4$ . Ber. N 15.27. Gef. N 15.20.

Salze des  $\alpha'$ -Amino-nicotins.

Das Chlorhydrat wurde schon oben beschrieben. Das Chlorplatinat wurde durch Fällen von salzsauren Lösungen der Base mit Platinchlorid erhalten. Es wurde abfiltriert, mit verd. Salzsäure gewaschen und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Dabei wurden kleine, viereckige Tafeln erzielt, welche zwei abgeschnittene entgegengesetzte Ecken haben. Krystallisiert mit 1 Mol. Wasser.

0.0935 g Sbst.: Bei  $110^{\circ}$  0.0030 g Wasserverlust, 0.0315 g Pt.

$C_{10}H_{15}N_3, H_2PtCl_6 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.04, Pt 32.20. Gef.  $H_2O$  3.09, Pt 32.02.

Nitrat: Wurde wie das Nitrat des  $\alpha$ -Amino-nicotins dargestellt; es ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert aus Alkohol sehr gut in kleinen Tafeln.

0.006922 g Sbst.: 1.420 ccm N ( $18^{\circ}$ , 750 mm).

$C_{10}H_{15}N_3, 2HNO_3$ . Ber. N 23.10; Gef. N 23.21.

Sulfat: Wurde durch Neutralisieren der Base mit Schwefelsäure in alkohol. Lösungen erhalten, ist sehr hygroskopisch, löst sich sehr leicht in Wasser und kann aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden.

0.011031 g Sbst.: 1.455 ccm N ( $16^{\circ}$ , 753 mm).

Pikrat: Wurde durch Vermischen von äquivalenten Mengen Base und Pikrinsäure in alkohol. Lösung erhalten. Es ist in kaltem Alkohol schwer löslich. Aus heißem Aceton krystallisiert es in gelben Tafeln, die bei  $225^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

0.1181 g Sbst.: 20.3 ccm N ( $15.5^{\circ}$ , 748 mm).

$C_{10}H_{15}N_3, 2C_6H_2(NO_2)_3.OH$ . Ber. N 19.87. Gef. N 19.66.

## Bromieren der Amino-nicotine.

I. Zur Lösung von 1.8 g  $\alpha$ -Amino-nicotin in 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure wurden in kleinen Mengen 1.6 g Brom zugesetzt. Anfangs entfärbte sich das Brom schon in der Kälte, zum Schluß wurde die Lösung auf einem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Soda neutralisiert, wobei das Brom-amino-nicotin als krystallinisches Pulver ausfiel, welches abgesogen, mit Wasser gewaschen und teils aus 50-proz. Alkohol, teils aus Ligroin unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert wurde. Ausbeute: etwa 1.7 g reines Brom-amino-nicotin vom Schmp.  $138-138.5^{\circ}$ .

Das  $\alpha$ -Amino- $\beta'$ -brom-nicotin löst sich leicht in Alkohol, Äther und heißem Ligroin, sehr wenig in kaltem Ligroin und kochendem Wasser; in kaltem Wasser ist es fast unlöslich. Es hat keinen Geruch und keinen Geschmack. Aus heißem Ligroin krystallisiert es in Tafeln, aus heißem Alkohol in flachen Nadeln.

0.013171 g Sbst.: 1.890 ccm N ( $15^{\circ}$ , 750 mm).

$C_{10}H_{14}N_3Br$ . Ber. N 16.41. Gef. N 16.50.

II. Zur Lösung von 2.5 g salzsaurem  $\alpha'$ -Amino-nicotin in 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure wurden tropfenweise 1.6 g Brom zugesetzt. Die Lösung entfärbte sich etwas schwerer als beim  $\alpha$ -Amino-nicotin. Schließlich wurde die Flüssigkeit auf einem Wasserbade erwärmt. Beim Neutralisieren mit Soda schied sich ein Öl aus, welches bald krystallinisch wurde. Die krystallinische Masse, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wurde aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Hierbei wurden Aggregate von tafelförmigen Krystallen erhalten, die bei  $111-112^{\circ}$  schmolzen. Aus der wäßrigen Lösung fiel beim Versetzen mit Ätznatron eine kleine Menge von unverändertem  $\alpha'$ -Amino-nicotin aus.

Das  $\alpha'$ -Amino- $\beta'$ -brom-nicotin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem Wasser und in kaltem Ligroin sehr wenig löslich. Es löst sich gut in heißem Ligroin, in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Benzol und Kohlenstofftetrachlorid.

0.01185 g Sbst.: 1.708 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{10}H_{14}N_3Br$ . Ber. N 16.41. Gef. N 16.58.

#### Diazoreaktionen der Amino-nicotine.

Die Reaktion des  $\alpha$ -Amino-nicotins mit salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung wurde schon von Tschitschibabin und Buholz beschrieben.

$\alpha'$ -Oxy-nicotin. Zur Lösung von 2.5 g  $\alpha'$ -Amino-nicotin-Chlorhydrat in 20 ccm 5-proz. Schwefelsäure wurde die Lösung von 8.3 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser in kleinen Portionen im Laufe von 6 Stdn. zugesetzt. Dann wurde die Lösung auf 50° erwärmt, mit Soda neutralisiert und zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand wurde das  $\alpha'$ -Oxy-nicotin mit kochendem Ligroin extrahiert. Beim Abdestillieren des Ligroins hinterblieb ein Öl, das beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab kristallisierte. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus heißem Ligroin wurden 1.3 g ganz reines  $\alpha'$ -Oxy-nicotin in Tafeln vom Schmp. 103.5—104° erhalten.

0.008627 g Sbst.: 1.195 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O$ . Ber. N 15.73. Gef. N 15.80.

#### Darstellung der Chlor-nicotine.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die Lösungen der Amino-nicotine in konz. Salzsäure blieben bei starkem Abkühlen die Basen fast unverändert. Bessere Resultate haben wir bei der Einwirkung sehr großer Mengen (200% Überschuß) Natriumnitrit bei 20—35° unter stetigem Durchleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff durch die Flüssigkeit erhalten. Aber auch unter diesen Bedingungen wurden die Ausbeuten an den Chlor-nicotinen nicht größer, als 30% d. Th.

Das gepulverte Nitrit wurde dabei äußerst langsam zugefügt. Nach dem Zusatz der ganzen Menge wurde die Hauptmasse der Salzsäure durch Verdampfen auf einem Wasserbade bis auf  $\frac{1}{4}$  Volum entfernt. Dann wurden die Chlor-nicotine mit starker Natronlauge ausgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen wurden mit Pottasche getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers die Chlor-nicotine unter Atmosphärendruck destilliert, wobei alles zwischen 260—280° übergang. Da die Chlor-nicotine noch viel unverändertes Amino-nicotin enthielten, wurden sie in 10-proz. Schwefelsäure aufgelöst und nochmals mit einem Überschuß von Natriumnitrit bei Zimmertemperatur behandelt. Dann wurden die Basen wieder wie oben abgeschieden; hiernach gingen sie beim Destillieren schon in Grenzen von 1° über.

$\alpha$ -Chlor-nicotin ist eine Flüssigkeit vom Sdp. 268—269° bei 740 mm. Die frisch destillierte Base ist völlig ungefärbt. Durch Licht und Luft wird sie jedoch dunkel gefärbt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in kaltem, etwas besser in heißem Wasser.  $\alpha$ -Chlor-nicotin besitzt einen eigenartigen Geruch und einen brennenden, bitteren Geschmack.  $d_4^{20} = 1.1378$ ,  $d_4^0 = 1.1520$ , Brechungskoeffizient bei 15° für  $D_{Na} = 1.5457$ .

0.009542 g Sbst.: 1.305 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{10}H_{13}N_2Cl$ . Ber. N 14.29. Gef. N 14.40.

$\alpha'$ -Chlor-nicotin stellt eine Flüssigkeit vom Sdp. 270—271° bei 742 mm dar, die ebenfalls durch Licht und Luft mit der Zeit dunkel gefärbt wird. Geruch und Geschmack sind fast dieselben, wie beim  $\alpha$ -Chlor-nicotin.  $d_4^{20} = 1.100$ ,  $d_4^0 = 1.1162$ . Brechungskoeffizient bei 20° für  $D_{Na} = 1.5485$ .

0.011237 g Sbst.: 1.428 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{10}H_{13}N_2Cl$ . Ber. N 14.29. Gef. N 14.33.

### Oxydation der Chlor-nicotine.

Zu je 2.1 g der Basen wurden in kleinen Portionen unter Schütteln 1000 ccm 2-proz. Chamäleonlösung in der Kälte zugesetzt. Anfänglich entfärbte sich das Permanganat sehr rasch. Nach dem Zusatz der ganzen Menge wurde das Gemisch noch 2 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde abfiltriert, die Lösung mit Schwefelsäure genau neutralisiert und bis auf 50 ccm eingedampft. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Kaliumsulfat wurde abfiltriert; auf Zusatz von Salzsäure zu den Filtraten schieden sich dann die Chlor-nicotinsäuren aus, die aus Wasser umkrystallisiert wurden.

Beim Oxydieren des  $\alpha$ -Chlor-nicotins wurden 1.3 g der bei 193° schmelzenden Säure (70% d. Th.) erhalten, die aus heißem Wasser bei langsamem Erkalten in flachen Nadeln krystallisierte. Denselben Schmelzpunkt (Mischprobe) hatte auch die in unserem Laboratorium von O. A. Seide<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure dargestellte  $\alpha$ -Chlor-nicotinsäure. Die Bestimmung des Schmelzpunktes muß in zugeschmolzenen Capillaren unter schnellem Erwärmen ausgeführt werden, da andernfalls die Säure sich zersetzt, ohne zu schmelzen.

0.01536 g Sbst.: 1.270 ccm N (21°, 758 mm).

$C_6H_4NO_2Cl$ . Ber. N 8.92. Gef. N 9.00.

Das  $\alpha'$ -Chlor-nicotin gab nur 0.4 g einer Säure (etwa 20% d. Th.), die bei 199° schmolz. Denselben Schmelzpunkt, wie diese Säure, hat die  $\alpha'$ -Chlor-nicotinsäure, die von Pechmann<sup>4)</sup> aus  $\alpha'$ -Oxy-nicotinsäure erhalten worden ist. Die gemischte Probe mit der ersten Chlor-nicotinsäure zeigte eine starke Schmelzpunktsdepression.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 284. A. E. Tschitschibabin: Tautomerie des $\alpha$ -Amino-pyridins, II.<sup>1)</sup>: Über die Bildung von bicyclischen Derivaten des $\alpha$ -Amino-pyridins.

(Eingegangen am 10. Mai 1924.)

Die Tautomerie des  $\alpha$ -Amino-pyridins, welches alkylierte Derivate der beiden Formen I und II zu bilden vermag, stellt einen besonderen Fall der Tautomerie der Amidine dar, mit denen das  $\alpha$ -Amino-pyridin eine gewisse Ähnlichkeit auch in anderen Eigenschaften, wie z. B. in der Fähigkeit, beständige Nitramine zu geben<sup>2)</sup> usw., aufweist.



Die Möglichkeit, in der  $\alpha$ -Pyridon-imid-Form (II) zu reagieren, läßt vom  $\alpha$ -Amino-pyridin auch die Fähigkeit zur Bildung von bicyclischen

<sup>3)</sup> Noch unveröffentlichte Mitteilung. <sup>4)</sup> B. 17, 2390 [1884].

<sup>1)</sup> Vorge tragen in der Sitzung der Chemischen Abteilung der Gesellschaft von Naturfreunden in Moskau am 15. November 1923. 1. Abh.: Tschitschibabin, R. Konowalowa und A. Konowalowa, B. 54, 814 [1921]; M. 53, 193 [1921].

<sup>2)</sup> Tschitschibabin, Rasorenow, M. 47, 1286 [1915]; C. 1916, II 15.