

α -Amino-pyridin und Diäthyl-malonester: Wie schon in der Einleitung angegeben, führte das Erwärmen des Amino-pyridins mit Diäthyl-malonester nicht zur Bildung des Diäthylmalonyl-aminopyridins. Als ein Gemisch beider Substanzen auf 200° und selbst auf 220° erhitzt wurde, entwickelte sich kein Alkohol und trat lediglich eine Bräunung der Massen ein. Aus diesem Gemisch konnte durch Behandeln mit verd. Säure fast die ganze Menge der Ausgangsprodukte unverändert zurückerhalten werden. Auch Versuche, das gewünschte Diäthylderivat durch Äthylieren von Malonyl- und Äthyl-malonyl-aminopyridin in alkalisch-wäßrigen Lösungen mit Äthylsulfat darzustellen, führten nicht zum Ziel. Selbst beim Behandeln mit einem großen Überschuß an Äthylsulfat blieben die beiden Substanzen in unverändertem Zustande zurück.

α -Amino-pyridin und Oxalsäureester.

I.: 5.2 g Base und 10 g Ester wurden, wie oben, erwärmt. Bei 160° destillierten etwa 2.5 g Alkohol über, d. h. ungefähr 1 Mol. auf 1 Mol. Amino-pyridin. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Alkohol schied sich ein weißes krystallinisches Pulver aus, welches in kaltem Wasser schwer, in heißem etwas besser und in heißem Alkohol noch besser löslich war. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden schneeweiße, große Tafeln oder flache Nadeln erhalten, die bei 161—162° schmolzen.

6.152 mg Subst.: 1.222 cm N (24°, 750 mm). — 4.882 mg Subst.: 1.030 ccm N (24°, 750 mm).
 $C_{12}H_{10}N_4O_2$. Ber. N 23.14. Gef. N 23.12, 23.23.

Die Substanz IX löst sich leicht in Säuren; von Alkalien wird sie nur beim Erwärmen aufgenommen, doch tritt dabei Verseifung unter Rückbildung von Amino-pyridin und Oxalsäure ein.

II.: Beim Erwärmen von 5 g Amino-pyridin und 15 g Oxalester auf 160° schieden sich ebenfalls etwa 2.5 g Alkohol aus. Bei weiterem Erwärmen bis auf 190—200° destillierte ein Gemisch von Alkohol, Oxalester und wahrscheinlich Kohlensäureester über. Nach dem Abdestillieren des Oxalesters blieb eine dicke dunkle Flüssigkeit übrig, aus der weder beim Stehen, noch beim Versetzen mit verschiedenen Lösungsmitteln Krystalle auszuscheiden waren. Allem Anscheine nach fand unter diesen Bedingungen eine Zersetzung von Dipyridyloxamid statt.

III. In der Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol wurden 9.5 g Amino-pyridin aufgelöst und dann 14.6 g Oxalester zugesetzt. Es fiel sofort ein reichlicher Niederschlag aus. Das Gemisch wurde ungefähr 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, dann mit Wasser unter Abkühlen versetzt, der ausgefällte Niederschlag abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 7 g schneeweiße Tafeln mit den obenbeschriebenen Eigenschaften erhalten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

235. Ernst Koenigs, Georg Kinne und Willi Weiß: Über die Diazotierung und Nitrierung des γ -Amino-pyridins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 21. Mai 1924.)

Das γ -Amino-pyridin war zunächst von Camps und Kirpal aus der schwer zugänglichen Isonicotinsäure nach Hofmann oder Curtius¹⁾ dargestellt worden; Emmert und Dorn²⁾ erhielten es aus γ -Chlor-pyridin und Chlorzink-Ammoniak. Wir haben — bereits vor der Veröffentlichung von Emmert und Dorn — die von uns auch zum Aufbau anderer Py-

¹⁾ Camps, Ar. 240, 362 [1902]; A. Kirpal, M. 23, 239 [1902].

²⁾ B. Emmert und W. Dorn, B. 48, 691 [1915].

ridinderivate³⁾ verwandte γ -Chlor-dipicolinsäure (I) zur Synthese des γ -Amino-pyridins benutzt, indem wir dieselbe mit wäßrigem Ammoniak bei 150° in die γ -Amino-dipicolinsäure überführten, aus der sich durch Destillation mit Kalk leicht das γ -Amino-pyridin gewinnen ließ. Wir nehmen an, daß dieser Weg noch etwas bequemer als der von Emert und Dorn angegebene ist.

Das γ -Amino-pyridin haben wir durch einige Salze und Derivate charakterisiert; ein salzsaures Salz haben wir nicht darstellen können, während Blumenfeld⁴⁾ ein solches durch Erhitzen der salzsauren γ -Amino-nicotinsäure erhalten haben will; da seine Angaben über das Gold- und Platinsalz seiner Base mit unseren Beobachtungen über die betreffenden Salze des γ -Amino-pyridins durchaus nicht übereinstimmen, muß man annehmen, daß der von Blumenfeld erhaltene Körper kein salzsaures γ -Amino-pyridin war. Dies ist auch bereits von Kirpal¹⁾ angezweifelt worden.

Nach den eingehenden Untersuchungen Marckwalds⁵⁾ mußte man glauben, daß sich die α - und γ -Amino-pyridine nicht diazotieren ließen oder, daß die Diazoverbindungen so zersetzlich seien, daß sie wohl einige für Diazokörper charakteristische Umsetzungen gewissermaßen in statu nascendi gäben, aber Kupplungsprodukte mit Phenolen und Aminen nicht erhalten werden könnten.

Inzwischen haben Tschitschibabin und Rjasanzew⁶⁾ das α -Amino-pyridin nach der Methode von Bambergers mittels Amylnitrit in alkoholischer Natriumäthylat-Lösung in das Diazotat überführen können; dies kuppelt zwar träge, aber die genannten Forscher haben eine Reihe von Azofarbstoffen darstellen können.

Wir haben, fußend auf den Anschauungen von Decker und Marckwald, daß die Pyridinderivate sich häufig wie stark negativ substituierte Benzol-Abkömmlinge verhalten, auf das γ -Amino-pyridin die elegante Methode übertragen, die Witt⁷⁾ zur Diazotierung solcher stark negativ substituierter Amine ausgearbeitet hat, und mit vollem Erfolg.

Witt diazotiert in roter rauchender Salpetersäure und erzeugt die nötige salpetrige Säure durch Reduktion eines Teiles der Salpetersäure durch die berechnete Menge schwefliger Säure; er leitet sie entweder gasförmig ein, oder gibt sie gemeinsam mit dem zu diazotierenden Amin als Kaliummetabisulfit zu. Die letztere Methode ist die bequemste, gab bei uns aber weniger gute Resultate, denn ein Teil des Amino-pyridins, etwa 10–20%, wurden bei ihrer Anwendung nitriert und der Reaktion entzogen. Dies war bei Anwendung gasförmiger, schwefliger Säure nicht der Fall. Endlich haben wir auch vielfach die berechnete Menge Nitrosylschwefelsäure in der rauchenden Salpetersäure aufgelöst und so gute Resultate bekommen.

Ähnlich wie das von Witt⁷⁾ untersuchte diazotierte 2,6-Dichlor-4-nitranilin kuppelt das diazotierte γ -Amino-pyridin mit Aminen in ziemlich starker salpetersaurer Lösung. Wir haben die Kupplungsprodukte mit *N*-Dimethylanilin, *m*-Phenylendiamin und Resorcin dargestellt und analysiert.

Das als Nebenprodukt bei der Diazotierung, mit Hilfe von Kaliummetabisulfit erhaltene Nitroderivat des γ -Amino-pyridins ließ sich leicht durch Behandeln desamins mit rauchender Salpetersäure oder noch besser durch Einwirken der berechneten Menge Salpetersäure auf das in

3) E. Koenigs und G. Kinne, B. 54, 1357 [1921].

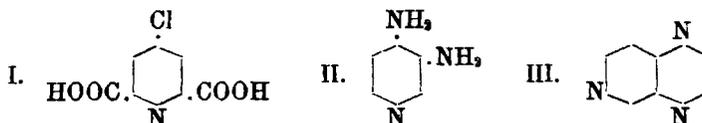
4) S. Blumenfeld, M. 16, 718 [1895].

5) W. Marckwald, B. 27, 1317 [1894].

6) A. E. Tschitschibabin und M. Rjasanzew, Ж. 47, 1571 [1915].

7) O. N. Witt, B. 42, 2953 [1909].

konz. Schwefelsäure gelöste Amin gewinnen. Dies Nitrierungsprodukt haben wir näher untersucht; es bildet mit Basen und Säuren Salze, ferner eine Benzoylverbindung und ließ sich zu einem Diamin reduzieren, wenn auch in schlechter Ausbeute. Dies Diamino-pyridin ist ein recht empfindlicher Stoff, und wir konnten es nur in Form seiner Dibenzoylverbindung zur Analyse bringen. Es konnte sich nur um das α, γ - oder β, γ -Diaminopyridin handeln. Das α, γ -Diaminopyridin ist bekannt⁸⁾, und unser Produkt war nicht mit ihm identisch. Um unsere Base eindeutig als das β, γ -Diamin (II) zu kennzeichnen haben wir sie mit Glyoxal kondensiert und so ein dem Chinoxalin analoges Pyridinderivat erhalten, das β, γ -Pyridopyrazin (III), das ein bisher unbekanntes Ringsystem darstellt. Da wir durch Reduktion unseres nitrierten Amino-pyridins mit Sicherheit das β, γ -Diaminopyridin bekommen hatten, glaubten wir dies als γ -Amino- β -nitro-pyridin ansprechen zu dürfen; wie die folgende Arbeit zeigt, war dies ein Irrtum, der von uns erhaltene Stoff ist das γ -Nitraminopyridin; dies lagert sich unter den Bedingungen der Reduktion anscheinend zum Teil in das γ -Amino- β -nitro-pyridin um.



Da wir diese Verhältnisse erst vollständig klarstellen wollten, wurde die Publikation dieser bereits vor dem Kriege begonnenen Untersuchung bis jetzt verzögert.

Beschreibung der Versuche.

γ -Amino-dipicolinsäure.

50 g γ -Chlor-dipicolinsäure⁹⁾ wurden mit 250 ccm konz. wäßrigem Ammoniak im Autoklaven 12 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich eine reichliche Menge von rosettenförmig angeordneten Krystallen abgeschieden. Eine aus Wasser umkrystallisierte Probe zeigte den Schmp. 299° (korr.). Nach der Analyse⁹⁾ lag das saure Ammoniumsalz der γ -Amino-dipicolinsäure vor. Zur Gewinnung der freien Säure ist es nicht nötig dies Salz zu isolieren; das gesamte Reaktionsprodukt wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit überschüssiger verd. Salzsäure versetzt. Die γ -Amino-dipicolinsäure fiel als dicker, weißer Brei aus, der abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen wurde. Aus dem Filtrat ließ sich durch Eindampfen zur Trockne und Aufnehmen mit Wasser noch eine geringe Menge gewinnen. Ausbeute 39 g (95% der Theorie). Eine Probe der schon ziemlich reinen Säure wurde aus viel heißem Wasser umkrystallisiert.

0.2045 g Subst.: 0.3444 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1350 g Subst.: 18 ccm N (19°, 751 mm).

C₇H₆O₄N₂. Ber. C 46.15, H 3.32, N 15.40. Gef. C 45.93, H 3.42, N 15.20.

Die γ -Amino-dipicolinsäure krystallisiert aus heißem Wasser in sternförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 297° (korr.). Sie ist löslich in viel heißem Wasser, Alkalien und konzentrierten Säuren; in verdünnten Säuren löst sie sich kaum leichter als in Wasser. Mit Säuren gibt sie keine

⁸⁾ H. Meyer und H. Tropsch, M. 35, 202 [1914].

⁹⁾ Analyse siehe G. Kinne, Inaug.-Dissertat., Breslau 1914.

Salze, auch mit Gold- oder Platinchlorwasserstoffsäure nicht. Ihre Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrosulfat blutrot.

Das saure Kupfersalz der γ -Amino-dipicolinsäure wird durch Lösen in der berechneten Menge Natronlauge und Zusatz von Kupfersulfat-Lösung in der Hitze als schöne blaue Spieße, die in Wasser schwer löslich sind, erhalten.

Die Carbäthoxyl- γ -amino-dipicolinsäure wurde durch Auflösen der Amino-dipicolinsäure in der berechneten Menge Natronlauge und Behandeln mit Chlorkohlen säure-ester dargestellt. Es schied sich zunächst ein schwer lösliches Natriumsalz ab; durch Lösen in heißem Wasser und Fällen mit Salzsäure wurde die freie Säure in farblosen Krystallen abgeschieden; sie schmilzt nach vorherigem Sintern bei 301° (korr.).

Die Benzoyl- γ -amino-dipicolinsäure wurde in analoger Weise gewonnen; sie krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 309° (korr.).

Der γ -Amino-picolinsäure-diäthylester wurde durch Behandeln der Säure mit alkoholischer Salzsäure erhalten, zuerst in Form eines schwer krystallisierenden salzsauren Salzes vom Schmp. 283—284°. Aus diesem wurde durch Behandeln mit eiskalter Sodalösung und Aufnehmen mit Äther der freie Ester dargestellt. Nach Eindunsten des Äthers hinterblieben feine Prismen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 149—151° (korr.) schmolzen. Sein Goldsalz krystallisierte in goldgelben Blättchen vom Schmp. 178° (korr.).

γ -Amino-pyridin.

5 g γ -Amino-dipicolinsäure wurden mit der gleichen Menge Calciumoxyd innig vermischt und aus einer Retorte, die am besten in einem Metallbad erhitzt wird, destilliert. Das γ -Amino-pyridin ging als gelbes Öl über, das bald krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute betrug 2.2 g oder 95% der Theorie. Dies Rohprodukt ist für weitere Umsetzungen hinreichend rein; zur Analyse wurde aus Benzol umkrystallisiert. Die physikalischen Eigenschaften stimmen mit den von Camps¹⁾ angegebenen vollkommen überein.

Blumenfeld⁴⁾ will folgendermaßen das salzsaure γ -Amino-pyridin erhalten haben. Durch Kochen von Cinchomeronsäure-azid mit Salzsäure soll salzsaure γ -Amino-nicotinsäure entstehen — dies hat schon Kirpal¹⁾ bezweifelt —, und durch Destillation derselben das salzsaure γ -Amino-pyridin. Blumenfeld beschreibt es als einen luftbeständigen Stoff, der nicht zerfließt und sich aus Salzsäure umkrystallisieren läßt. Wir erhielten beim Abrauchen von Amino-pyridin mit konz. Salzsäure stets die freie Base zurück; als wir die Base in absol. Alkohol lösten und trocknes Salzsäuregas einleiteten, konnten wir zwar mit Äther feine Nadeln fällen, doch zerflossen dieselben sofort an der Luft. Blumenfeld hat das salzsaure Salz seiner neuen Base nicht analysiert, wohl aber das Gold- und Platinsalz.

Das goldchlorwasserstoffsäure γ -Amino-pyridin bildet gelbe Nadelchen vom Schmp. 283—284° (korr.), während Blumenfeld 195—200° angibt.

0.1037 g Sbst.: 0.0472 g Au. — $C_5H_6N_2, H Au Cl_4$. Ber. Au 45.43. Gef. Au 45.52.

Das platinchlorwasserstoffsäure γ -Amino-pyridin krystallisiert in feinen, ockerfarbenen Nadeln, die bei 251—252° (korr.) schmelzen, nach Angaben von Blumenfeld bei 190—200°.

0.1198 g Sbst.: 0.0391 g Pt. — $(C_5H_6N_2)_2 H_2 Pt Cl_6$. Ber. Pt 32.61. Gef. Pt 32.64.

Da unsere Salze sich zweifellos vom γ -Amino-pyridin ableiten, beweist ihre große Verschiedenheit von den Stoffen Blumenfelds, daß dieser kein salzsaures γ -Amino-pyridin in Händen gehabt hat.

Das Pikrat des γ -Amino-pyridins schied sich aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 215—216° (korr.) ab.

Das saure Sulfat des γ -Amino-pyridins (vergl. die auf S. 1179 folgende Arbeit) wurde wie folgt erhalten: 2 g fein gepulvertes γ -Amino-pyridin wurden vorsichtig unter Kühlen und ständigem Umschütteln in 5 g konz. Schwefel-

säure eingetragen; um die letzten Reste zu lösen, wurde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald alles gelöst war, wurde scharf abgekühlt, worauf die Flüssigkeit alsbald zu einem Brei feiner Nadeln erstarrte. Diese wurden auf Ton gestrichen und sofort in einen Exsiccator gebracht. Nach 24 Stdn. wurden die Krystalle in trockenem Äther suspendiert, schnell abgesaugt und 2-mal mit Äther gewaschen, dann noch ätherfeucht wieder in einen Exsiccator gebracht. Das Salz zerfließt sofort an der Luft; es enthält auf 1 Mol. Base 2 Mol. Schwefelsäure.

0.3311 g Sbst.: 0.5251 g BaSO₄. — C₅H₆N₂·(H₂SO₄)₂. Ber. S 22.12. Gef. S 21.79.

Das Benzoyl- γ -amino-pyridin wurde durch Schütteln einer Lösung der Base mit der berechneten Menge Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten; es schied sich als schwer lösliche krystallinische Masse ab, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 202° (korr.) schmolz.

Diazotierung des γ -Amino-pyridins.

Sie ließ sich nach der Methode von Witt⁷⁾ unter Anwendung von Kaliummetabisulfit durchführen, aber nicht ganz so glatt wie bei den von Witt untersuchten Anilinderivaten.

1 g γ -Amino-pyridin wurde mit 1.2 g feingepulvertem Kaliummetabisulfit aufs innigste vermischt und dies Gemenge allmählich in kleinen Portionen in 6 ccm rote rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1.51 unter guter Kühlung eingetragen. Es ließ sich nicht vermeiden, daß bei jedesmaligem Zufügen einer neuen Menge sich etwas Gas entwickelte, doch war dies äußerst wenig. Sobald alles eingetragen war, wurde durch Zufügen von Eis die Lösung auf ca. 20 ccm gebracht; hierbei schied sich 0.1—0.2 g eines schwer löslichen Stoffes ab, der sich als ein Nitrierungsprodukt des Amino-pyridins herausstellte und später besprochen werden wird. Von ihm wurde unter guter Kühlung abgesaugt und so die Lösung des salpetersauren γ -Diazonium-pyridins gewonnen; sie ist in der Kälte ziemlich haltbar und nicht besonders empfindlich und wurde zur Darstellung der Azofarbstoffe benutzt.

Glatter verlief die Diazotierung, wenn man in der rauchenden Salpetersäure 1.4 g trockne Nitrosyl-schwefelsäure löste und dann 1 g γ -Amino-pyridin in kleinen Portionen im Verlauf einer Stunde etwa unter gutem Kühlen eintrug; wurde dies Reaktionsprodukt mit Eis verdünnt, so schied sich nichts von einem Nitrierungsprodukt ab.

γ -Pyridyl-azo-resorcin, (C₅H₄N).N:N.C₆H₃(OH)₂.

Die nach einer der obigen Vorschriften aus 1 g Amino-pyridin bereitete Diazolösung wurde vorsichtig unter Kühlung zu der Lösung von 1.2 g Resorcin in viel überschüssiger Natronlauge gegeben, wobei sofort eine intensive Rottfärbung auftrat. Durch Essigsäure wurden dunkelrote Flocken abgeschieden; zu ihrer Reinigung wurden sie in Ammoniak gelöst und durch Kohlensäure wieder gefällt.

0.1289 g Sbst.: 0.2891 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.0934 g Sbst.: 15.9 ccm N (19°, 749mm).

C₁₁H₉O₂N₃. Ber. C 61.37, H 4.22, N 19.54. Gef. C 61.17, H 4.15, N 19.35.

Der Farbstoff ist in Wasser auch in der Hitze nur mäßig löslich, leichter in Alkohol mit gelbbrauner Farbe; in Alkalien löst er sich braunrot, in Mineralsäuren gelb. Er färbt Wolle braun.

γ -Pyridyl-azo-*N*-dimethylanilin, (C₅H₄N).N:N.C₆H₄.N(CH₃)₂.

Aus 1 g Amino-pyridin dargestellte Diazolösung wurde langsam zu einer salpetersauren Lösung von 1,2 g *N*-Dimethylanilin zugegeben, hierbei schieden sich orangefarbene Nadeln ab, die nach dem Lösen in starker Salpetersäure und Fällen mit Wasser bei 76—77° (korr.) schmolzen.

C₁₃H₁₄N₄·(HNO₃)₂. Ber. C 44.29, H 4.58, N 23.87. Gef. C 44.26, H 4.71, N 23.93.

Es lag das Dinitrat des Farbstoffes vor. Dieser konnte aus der wäßrigen Lösung des Salzes durch Zugabe von viel Natriumacetat gewonnen werden, aber als zähe, schwarze Masse, die keinerlei Neigung zur Krystallisation zeigte. Aus schwach mineralsaurem Bade färbte er Wolle gelb an.

γ -Pyridyl-azo-*m*-phenylendiamin.

Diazotiertes γ -Amino-pyridin wurde in salpetersaurer Lösung mit der berechneten Menge *m*-Phenylendiamin gekuppelt; die saure Lösung färbte sich sofort intensiv rot. Durch Zusatz von Natronlauge wurde der Farbstoff teils flockig, teils ölig abgeschieden. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin ließ er sich reinigen und schmolz dann bei 263—264° (korr.); seine saure Lösung färbte Wolle tief braunrot.

0.1100 g Sbst.: 0.2494 g CO₂, 0.0523 g H₂O. — 0.0600 g Sbst.: 16.7 ccm N (19°, 770 mm).
C₁₇H₁₁N₅. Ber. C 61.94, H 5.21, N 32.87. Gef. C 61.84, H 5.32, N 32.54.

γ -Nitramino-pyridin.

Der bei der Diazotierung des γ -Amino-pyridins durch eine Nebenreaktion entstehende, schwer lösliche Stoff stellte sich als ein Nitrierungsprodukt heraus; es ließ sich leicht durch direkte Nitrierung gewinnen. Zu diesem Zweck wurde die Base unter sorgfältiger Kühlung in die fünffache Menge rauchende Salpetersäure (D. 1.5) vorsichtig eingetragen, wobei unter Entwicklung nitroser Gase eine lebhafte Reaktion erfolgte. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich das Nitramin als schwach gelb gefärbter Niederschlag ab; die Ausbeute betrug etwa die Hälfte der Theorie. Die folgende, bessere Darstellungsweise ist später von M. Miedes aufgefunden worden: 10 g γ -Amino-pyridin wurden unter guter Kühlung in 25 ccm konz. Schwefelsäure gelöst; ohne Rücksicht auf abgeschiedenes Sulfat wurden vorsichtig 7 g rauchende Salpetersäure (D. 1.52) zugegeben. Ließ man dies Gemisch sich allmählich auf Zimmertemperatur erwärmen, so ging bei dauerndem Rühren alles unter Rotfärbung in Lösung. Nun wurde auf Eis gegossen; das Nitramin schied sich fast weiß ab, Ausbeute 14 g. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser wurde es in ganz hellgelben Nadeln vom Schmp. 243—244° (korr.) erhalten.

0.1358 g Sbst.: 0.2141 g CO₂, 0.0468 g H₂O. — 0.0937 g Sbst.: 24.4 ccm N (19°, 758 mm).
C₅H₅O₂N₃. Ber. C 43.14, H 3.62, N 30.22. Gef. C 43.00, H 3.86, N 29.94.

Das γ -Nitramino-pyridin ist mäßig löslich in heißem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien und konz. Mineralsäuren; aus letzteren scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser die freie Base ab, ebenso aus der alkalischen Lösung auf Einleiten von Kohlensäure oder Zugabe von Essigsäure.

Das salzsaure Salz, durch Abrauchen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus 20-proz. Salzsäure gewonnen, bildet feine, verfilzte Nadeln, die bei 210° zu sintern beginnen, um bei 240° zu schmelzen; anscheinend spaltet sich beim Erhitzen Salzsäure ab. Das salpetersaure Salz krystallisiert in feinen, gelben Prismen vom Schmp. 202—204° (korr.). Das Platinsalz besteht aus feinen, gelbbraunen Nadeln, die bei 209° (korr.) schmelzen. Die Alkalisalze erhält man am besten, indem man zuerst in Alkohol die berechnete Menge Natrium oder Kalium, dann das Nitramin löst und mit absol. Äther fällt. Es sind hygroskopische, mikrokrystalline Pulver; das Natriumsalz schmilzt bei 260—261°, das Kaliumsalz bei 310—312°. In diesen Salzen fungiert das Nitramino-pyridin als einbasische Säure, oder als einsäurige Base.

Das Benzoyl- γ -nitramino-pyridin wurde durch Kondensation des Nitramins mit Benzoylchlorid bei Gegenwart der berechneten Menge Kalilauge erhalten.

Aus Wasser umkrystallisiert, bildete es ein feines, glänzendes Krystallpulver vom Schmp. 226° (korr.).

0,1215 g Sbst.: 18.5 ccm N (20°, 759 mm). — $C_{12}H_9O_3N_3$. Ber. N 17.29. Gef. N 17.46.

β, γ-Diamino-pyridin.

1 g γ-Nitramino-pyridin wurde in 30 ccm konz. Salzsäure heiß gelöst, auf dem Wasserbade in $\frac{1}{2}$ Stde. 8 g gepulvertes Zinnchlorür zugegeben und noch weitere $\frac{3}{4}$ Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene Zinndoppelsalz unter Köhlen mit starker Kalilauge versetzt, wobei das zunächst ausfallende Zinndioxyd wieder in Lösung ging. Die Flüssigkeit auf der gelbe Öltröpfchen schwammen, wurde wiederholt mit viel Äther ausgezogen, und die ätherische Lösung nach dem Trocknen eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes Öl, das nach dem Erkalten zu gelben glänzenden Blättchen erstarrte. Die noch feuchte Masse wurde auf Ton gebracht und im Exsiccator getrocknet. So wurde ein weißes oder gelbes Pulver erhalten, das an der Luft Wasser und Kohlensäure anzog und sich infolge von Oxydation rötete. Die Ausbeute betrug knapp 0.2 g. Das Diamino-pyridin ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß es nicht umkrystallisiert werden konnte. Das Rohprodukt schmolz bei 145° (korr.); sein Stickstoffgehalt war etwa 1% zu niedrig. Um den Stoff als Diamino-pyridin zu charakterisieren, wurde das Platinsalz, und das Dibenzoylderivat dargestellt und endlich durch Kondensation mit Glyoxal das Pyrido-pyrazin.

Das platinchlorwasserstoffsäure β, γ-Diamino-pyridin krystallisierte in ockerfarbenen, schlecht ausgebildeten Prismen, die bei 231–232° (korr.) schmolzen.

0.0876 g Sbst.: 0.0272 g Pt. — $(C_5H_7N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.08. Gef. Pt 31.05.

Dibenzoyl-β, γ-diamino-pyridin: 1.1 g Base wurden in 10 ccm Wasser und 3.5 ccm 2-n. Natronlauge gelöst und unter ständigem Schütteln allmählich mit 2.8 g Benzoylchlorid versetzt. Hierbei schied sich der Dibenzoylkörper schon in ziemlicher Menge ab; nachdem der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, wurde das Rohprodukt abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in langen, glänzenden Spießen vom Schmp. 213° (korr.) erhalten.

0.1276 g Sbst.: 0.3354 g CO_2 , 0.0545 g H_2O . — 0.1056 g Sbst.: 12.1 ccm N (18°, 755 mm). $C_{19}H_{15}O_2N_3$. Ber. C 71.90, H 4.77, N 13.25. Gef. C 71.69, H 4.78, N 13.16.

β, γ-Pyrido-pyrazin (III).

Zu einer warmen, wäßrigen Lösung von 0.4 g β, γ-Diamino-pyridin wurden allmählich 1.3 g Glyoxal-Natrium-bisulfit zugegeben; die gelb gefärbte Lösung wurde unter Umschütteln noch 10 Min. erwärmt, dann abgekühlt, stark alkalisch gemacht und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kali wurde die ätherische Lösung eingedampft, wobei eine fast weiße Krystallmasse zurückblieb. Diese wurde nach dem Trocknen auf Ton aus heißem Alkohol umkrystallisiert; die Ausbeute war sehr gut.

0.1272 g Sbst.: 0.2984 g CO_2 , 0.0448 g H_2O . — 0.1441 g Sbst.: 39.9 ccm N (16°, 748 mm). $C_7H_5N_3$. Ber. C 64.07, H 3.84, N 32.06. Gef. C 63.98, H 3.94, N 31.84.

Das Pyrido-pyrazin krystallisiert in farblosen Blättchen vom Schmp. 153° (korr.); es ist etwas hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol mit alkalischer Reaktion, weniger löslich in Äther. Das Platinsalz bildet feine hellgelbe Prismen vom Schmp. 248–249° (korr.).