

Bei Überwiegen des Fe gegenüber dem Al werden die Ergebnisse der Alizarin-Colorimetrie schwankend, weil sich der Fe-Lack weniger gut abscheidet als der Al-Lack und teilweise, wohl kolloid, in der Lösung bleibt; die Filtrate und Zentrifugate sind viel stärker gefärbt als beim Al<sup>26)</sup>.

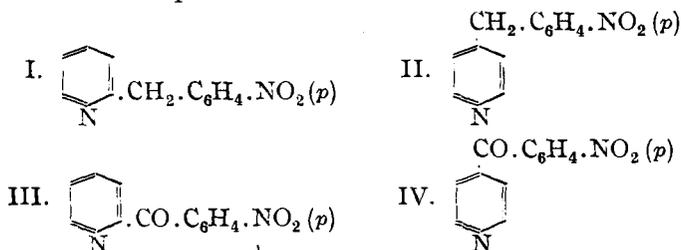
Übrigens hängt der Erfolg dieses colorimetrischen Verfahrens von der Art des verwendeten alizarin-sulfonsauren Na ab. Unser von Kahlbaum bezogenes Salz, ein dunkelgelbes, nicht erkennbar krystallinisches Pulver, war brauchbarer als ein äußerlich besser aussehendes Präparat (rotgelbe Krystalle) anderer Herkunft. Bei diesem schied sich der Farbstoff größtenteils wieder aus, sobald die essigsäure Lösung mit  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  versetzt wurde.

**292. A. E. Tschitschibabin, B. M. Kuindshi und  
S. W. Benewolenskaja: Über Nitrierungsprodukte des  $\alpha$ - und des  
 $\gamma$ -Benzyl-pyridins.**

(Eingegangen am 20. Juni 1925.)

Die im letzten Hefte der „Berichte“ erschienene Abhandlung von E. Königs, K. Köhler und K. Blindow<sup>1)</sup>: „Zur Kenntnis der Pyridonmethide“, veranlaßt uns, die Veröffentlichung dieser Arbeit nicht weiter aufzuschieben, deren Hauptteil schon vor fünf Jahren ausgeführt und in der Sitzung der Chemischen Abteilung der Moskauer Gesellschaft von Naturfreunden am 5. April 1922 vorgetragen worden ist.

Anschließend an frühere langjährige Arbeiten des einen von uns über die Benzyl-pyridine unternahmen wir die Untersuchung der Substitutionsprodukte des  $\alpha$ - und des  $\gamma$ -Benzyl-pyridins, und vor allem waren wir bestrebt, Oxy-derivate der Benzyl-pyridine darzustellen, da diese Verbindungen, und insbesondere die Derivate des  $\alpha$ -Benzyl-pyridins, wegen der Analogie ihrer Struktur mit der Struktur vieler Alkaloide ein nicht unbedeutendes Interesse beanspruchen dürfen.



Diese Untersuchung wurde mit der Erforschung von Nitrierungsprodukten der beiden erwähnten Benzyl-pyridine begonnen. Vor allem wurden von uns durch Nitrierung des reinen  $\alpha$ - und des reinen  $\gamma$ -Benzyl-pyridins<sup>2)</sup> deren Mononitroderivate erhalten, für welche die Struktur-

<sup>26)</sup> Wie sich Atacks Vorschlag, den Fe-Lack mit Citraten in Lösung zu halten, bewährt, haben wir nicht geprüft.

<sup>1)</sup> B. 58, 933 [1925].

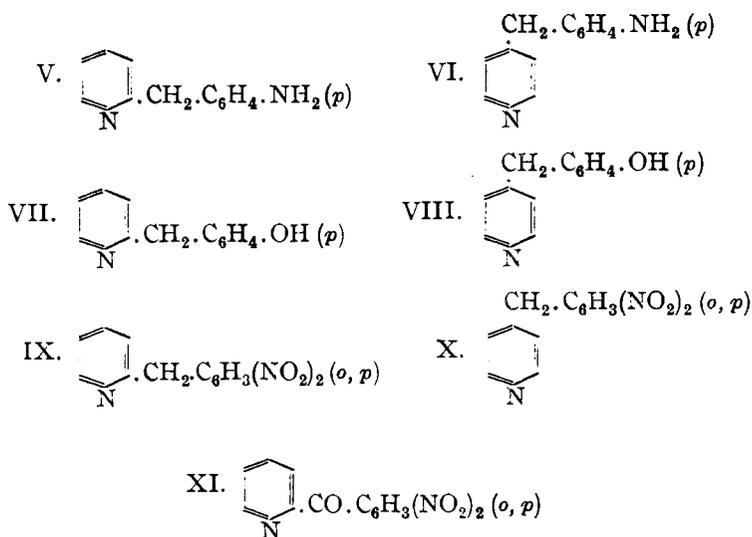
<sup>2)</sup> Es wundert uns, daß die genannten Forscher auf Schwierigkeiten stießen, als sie die Trennung der beiden Benzyl-pyridine aus dem nach Tschitschibabin und Rjumschin erhaltenen Basen-Gemisch durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure unternahmen, da diese Trennung im Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Moskau von vielen Praktikanten mit vollem Erfolg ausgeführt wurde.

formeln I und II festgestellt wurden, da sie bei der Oxydation zuerst die Ketone III und IV und bei tiefgreifender Oxydation unter Zerstörung des Pyridinringes *p*-Nitro-benzoesäure bildeten.

Außer diesen Mononitroderivaten, welche die Hauptprodukte der Nitrierungsreaktion darstellen, bilden sich in kleinen Mengen auch die zweiten Isomeren, wahrscheinlich die *ortho*-Nitroderivate.

Durch Reduktion der Mononitrobenzyl-pyridine wurden von uns die entsprechenden Amine V und VI erhalten, die durch Diazotieren in die Oxy-verbindungen VII und VIII umgewandelt wurden.

Beim weiteren Nitrieren der Mononitrobenzyl-pyridine wurden die beiden Dinitrobenzyl-pyridine erhalten, denen zweifellos die Strukturformeln IX und X zugeschrieben werden müssen. Daß die zweite Nitrogruppe dabei nicht in die Methylengruppe des Benzylradikals eintritt, wurde dadurch bewiesen, daß das  $\alpha$ -[Dinitro-benzyl]-pyridin bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  sich in das Keton XI umwandelt.



Von den beiden oben angegebenen Dinitrobenzyl-pyridinen hat das  $\alpha$ -[Dinitro-benzyl]-pyridin unser Interesse dadurch erregt, daß es eine äußerst schöne und intensive Phototropie-Erscheinung offenbart. Und zwar scheidet sich diese Substanz aus ihren Lösungen in blaßgelben Krystallen aus, welche am Licht blau werden. In hellen direkten Strahlen tritt diese Erscheinung äußerst rasch ein. In der Dunkelheit verschwindet die blaue Färbung langsam, und die Krystalle nehmen allmählich ihre ursprüngliche blaßgelbe Farbe wieder an.

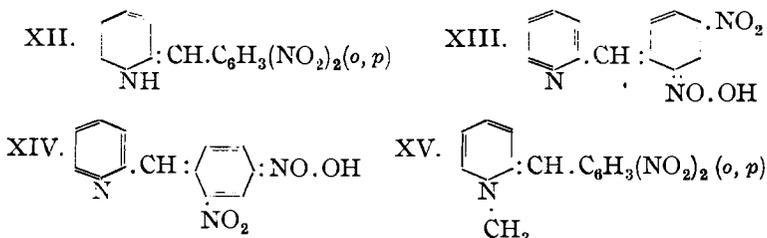
In der Voraussetzung irgend einer umkehrbaren photochemischen Reaktion wandten wir uns an Hrn. Prof. G. W. Wulff, der sich in liebenswürdigster Weise bereit erklärte, unsere Substanz in dem Krystallographischen Laboratorium der Moskauer Universität einer krystallographischen und optischen Untersuchung zu unterwerfen. Über die interessanten Resultate seiner bezüglichen Untersuchung hat Hr. Prof. Wulff in den

Sitzungen der russischen wissenschaftlichen Gesellschaften<sup>3)</sup> mehrfach Vorträge gehalten, die von schönen experimentellen Demonstrationen begleitet wurden.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigten, daß beim Blauwerden der gelben Form keine bemerkbaren Veränderungen des Krystallgitters beobachtet werden können. Dieser Umstand führte Prof. Wulff zur vorläufigen Annahme, daß die dabei verlaufende photochemische Erscheinung rein physikalischer Natur ist und darin besteht, daß die Lichtwellen Schwingungen irgend eines Elektrons hervorrufen, welche jedoch nicht zu Atomverschiebungen führen.

Vor zwei Jahren hat aber Hr. Prof. R. Luther (aus Dresden) in einer Sitzung, in der Prof. Wulff über Phototropie-Erscheinungen an unserer Substanz berichtet hatte, auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die blaue, im photochemischen Gleichgewicht mit der gelben Substanz bestehende Form in fester Lösung in den gelben Krystallen in einer kleinen, durch die röntgenographische Untersuchung nicht nachweisbaren Menge sich befinden kann.

Dies veranlaßte uns, uns wieder zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften unserer Substanz zu wenden. Wir gingen dabei von der Voraussetzung aus, daß die photochemische Reaktion in der tautomeren Umwandlung zweier Substanzen besteht, für welche außer der Strukturformel IX, die der gelben Form entspricht, noch die drei chinoiden Formeln XII, XIII, XIV in Erwägung gezogen werden können.



Um die Frage nach der Struktur der blauen Form zu lösen, haben wir die Einwirkung des Methyljodids auf die gelbe Substanz untersucht. Die auffallenden Eigenschaften des aus dem Jodmethylat erhaltenen Pyridon-methid-Derivats (XV) führten uns zur Überzeugung, daß die blaue Form des  $\alpha$ -[Dinitro-benzyl]-pyridins die Pyridon-methid-Formel XII besitzt.

Das Jodmethylat des  $\alpha$ -[Dinitro-benzyl]-pyridins stellt gelbe Krystalle vom Schmp. 197—198° dar. Aus den Lösungen des Jodmethylats wird durch die Einwirkung von Ätzalkalien die intensiv blaue Pyridon-methid-Verbindung gebildet, über deren interessante Eigenschaften wir in kurzer Zeit ausführlich berichten wollen.

Das  $\alpha$ -[Dinitro-benzoyl]-pyridin und das  $\gamma$ -[Dinitro-benzyl]-pyridin besitzen keine phototropen Eigenschaften.

Die Versuche, das *symm.*  $\alpha$ -[Trinitro-benzyl]-pyridon darzustellen, blieben bis jetzt erfolglos.

<sup>3)</sup> Das letzte Mal in der Sitzung der 4. Versammlung der russischen Physiker, Ende September 1924.

Mit der Absicht, die Phototropie-Erscheinung in dieser Reihe möglichst ausführlich zu untersuchen, haben wir in unserem Laboratorium noch eine Reihe von Untersuchungen begonnen, über welche wir erst später berichten wollen.

In bezug auf die Derivate des  $\alpha$ -Benzyl-pyridins stimmen unsere Ergebnisse in allem Wesentlichen mit den Angaben von Königs, Köhler und Blindow überein; bei den Abkömmlingen des  $\gamma$ -Benzyl-pyridins sind jedoch sehr erhebliche Abweichungen zutage getreten, die wir uns nur durch die Annahme erklären können, daß die genannten Forscher nicht mit der reinen Base, sondern mit einem komplizierten Basen-Gemisch gearbeitet haben.

### Beschreibung der Versuche.

Über Nitrierungsprodukte des  $\alpha$ -Benzyl-pyridins.

(Unter Mitwirkung von B. M. Kuindshi.)

Darstellung des  $\alpha$ -[*p*-Mononitro-benzyl]-pyridins.

16.1 g reinen  $\alpha$ -Benzyl-pyridins wurden in 40 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) aufgelöst. Dieser Lösung wurde ein Gemisch von 8.5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und 20 g Schwefelsäure allmählich unter starkem Kühlen und Umschütteln zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 4 Stdn. stehen gelassen, dann in kaltes Wasser eingegossen und die Lösung mit Soda neutralisiert. Dabei bildet sich ein krystallinischer Niederschlag. Bei dem Umkrystallisieren desselben aus wäßrigem Alkohol wurden glänzende, weiße Nadeln (8.5 g) vom Schmp. 81° erhalten, die in Wasser schwer, in Alkohol und Äther sehr leicht löslich sind.

Die wäßrige Lösung wurde mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug ließ nach dem Abdampfen des Äthers ein Öl zurück, welches beim Stehen Krystalle der gleichen Substanz ausschied. Das dabei zurückbleibende Öl enthielt außer ein wenig des unveränderten Benzyl-pyridins noch ein Gemisch von zwei isomeren Mononitrobenzyl-pyridinen. Die Substanz vom Schmp. 81° hat die Zusammensetzung des Mononitrobenzyl-pyridins<sup>4)</sup>.

0.1919 g Sbst.: 0.4721 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O. — 0.1328 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 754 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.26, H 4.71, N 13.08. Gef. C 67.09, H 5.00, N 12.97.

Das in Alkohol schwer lösliche Pikrat des  $\alpha$ -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridins kann beim Umkrystallisieren aus heißem Aceton in schönen Prismen vom Schmp. 184—185° erhalten werden.

0.1240 g Sbst.: 18.4 ccm N (22°, 730 mm). — Ber. N 15.80. Gef. N 16.02.

Das Jodmethylat des  $\alpha$ -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridins bildet sich leicht beim Versetzen der Nitrobase mit überschüssigem Methyljodid schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nach einem Tag kommt die Reaktion zu Ende. Das dabei gebildete Jodmethylat stellt schöne, gelbliche Nadeln dar, die beim Erwärmen auf mehr als 240° sich langsam zersetzen. Es ist in kaltem Alkohol wenig löslich und kann aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden, wobei jedoch die Flüssigkeit eine violette Farbe annimmt.

0.2010 g Sbst.: 0.1322 g AgJ. — C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. J 35.67. Gef. J 35.55.

Oxydation des  $\alpha$ -[*p*-Mononitro-benzyl]-pyridins<sup>5)</sup>.

Zur Reaktion wurden 1 g der Nitroverbindung und 8.18 g KMnO<sub>4</sub> in 1-proz. Lösung gebracht. Die KMnO<sub>4</sub>-Lösung wurde allmählich zur Nitro-

<sup>4)</sup> Königs und Mitarbeiter geben für das  $\alpha$ -[Mononitro-benzyl]-pyridin als Schmp. 76° an.

<sup>5)</sup> vergl. B. 37, 1373 [1904].

verbindung unter Erwärmen des Reaktionskolbens auf einem kochenden Wasserbade zugesetzt und das Reaktionsgemisch noch einige Stunden erwärmt. Die mit einigen Tropfen Alkohol entfärbte Lösung wurde vom Mangan-dioxyd abfiltriert und das letztere mit heißem Wasser ausgelaut.

Beim Erkalten der wäßrigen Lösung schieden sich kleine Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei  $110^{\circ}$  schmolzen. Dann wurde die Lösung zur Trockne eingedampft und mehrmals mit heißem Alkohol extrahiert. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit ein wenig starker Sodalösung bearbeitet, wobei noch etwas von den obigen, bei  $100^{\circ}$  schmelzenden Krystallen ungelöst blieb. Die Krystalle stellen das  $\alpha$ -[*p*-Mononitro-benzoyl]-pyridin dar.

0.1342 g Sbst.: 15.2 ccm N ( $21^{\circ}$ , 728 mm). —  $C_{12}H_8O_3N_2$ . Ber. N 12.29. Gef. N 12.38.

Die Sodalösung wurde mit Salzsäure neutralisiert, wobei Krystalle einer Säure sich ausschieden, die mit der *p*-Nitro-benzoesäure identifiziert werden konnte.

#### Darstellung des $\alpha$ -[*o*,*p*-Dinitro-benzyl]-pyridins.

Diese Dinitroverbindung wurde durch Nitrieren des obigen Mononitrobenzyl-pyridins oder des Benzyl-pyridins selbst erhalten. Beim Nitrieren wurde ein Überschuß von Salpetersäure angewandt und das Reaktionsgemisch schließlich noch einige Stunden auf dem Wasserbade auf  $80$ – $100^{\circ}$  erwärmt. Das auf die bei der Mononitroverbindung beschriebene Weise ausgeschiedene Reaktionsprodukt krystallisiert gut aus Alkohol in blaßgelben Prismen vom Schmp.  $93^{\circ}$ . Ausbeute aus Benzyl-pyridin etwa 70%.

0.1044 g Sbst.: 0.2128 g  $CO_2$ , 0.0322 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_8O_4N_2$ . Ber. C 55.60, H 3.48. Gef. C 55.58, H 3.45.

Das Pikrat des  $\alpha$ -[Dinitro-benzyl]-pyridins ist in Alkohol schwer löslich und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Aceton gelbe Krystalle vom Schmp.  $164$ – $165^{\circ}$ .

Das Chloroplatinat konnte aus der alkohol. Lösung der Dinitroverbindung durch Fällen mit Platinchlorid-Lösung als ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp.  $209$ – $211^{\circ}$  (unt. Zers.) erhalten werden.

0.0949 g Sbst.: 0.0199 g Pt. —  $(C_{12}H_8O_4N_2, HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 21.01. Gef. Pt 20.97.

Das Chloroplatinat zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung des  $\alpha$ -[Dinitro-benzyl]-pyridins.

Wie oben angegeben wurde, zeigt das  $\alpha$ -[*o*,*p*-Dinitro-benzyl]-pyridin Phototropie-Erscheinung. In direkten Sonnenstrahlen werden die Krystalle schon nach  $\frac{1}{2}$ –1 Min. violett und dann blau. Um die aus der Lösung krystallisierenden Krystalle gelb zu erhalten, muß man sie im Dunkeln abfiltrieren und trocknen. Die violett oder blau gewordenen Krystalle schmelzen wie die gelben bei  $93^{\circ}$ . In der Dunkelheit nehmen sie nach einem Tage ihre ursprüngliche gelbe Farbe wieder an. Beim Auflösen der blau gewordenen Krystalle entstehen ungefärbte Lösungen, aus welchen sich beim Krystallisieren gelbe Krystalle ausscheiden.

Das aus der alkohol. Mutterlösung der obigen Dinitroverbindung nach dem Verdampfen des Alkohols übriggebliebene Öl schied beim längeren Stehen gelbe Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $89$ – $93^{\circ}$  schmolzen. Diese Krystalle sind aber nicht phototrop und geben mit dem obigen Dinitrobenzyl-pyridin eine starke Schmelzpunkts-Depression.

Oxydation des  $\alpha$ -[*o*, *p*-Dinitro-benzyl]-pyridins.

1 g der Dinitroverbindung wurde mit der Lösung von 0.9 g  $\text{KMnO}_4$  in 100 ccm Wasser bei Siedetemperatur oxydiert. Das Reaktionsprodukt wurde vom Mangandioxyd heiß abfiltriert, das letztere mit heißem Wasser und mit Äther gewaschen und das erkaltete wäßrige Filtrat mit Äther extrahiert. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei schied sich das  $\alpha$ -[*o*, *p*-Dinitro-benzoyl]-pyridin in Krystallen vom Schmp.  $148^{\circ}$  aus.

0.1334 g Sbst.: 18.8 ccm N ( $24^{\circ}$ , 748 mm). —  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$ . Ber. N 15.38. Gef. N 15.48.

Bei diesem und bei anderen Oxydationsversuchen gelang es bisher nicht, die entsprechende Dinitro-benzoesäure in reinem Zustand abzuscheiden.

Jodmethylat des  $\alpha$ -[Dinitro-benzyl]-pyridins: 1 g gepulvertes [Dinitro-benzyl]-pyridin wurde in einem zugeschmolzenen Rohr mit einem Überschuß an Methyljodid im kochenden Wasserbad 1 Stde. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die gebildete gelbe Masse mit ein wenig Alkohol gewaschen und aus absol. Alkohol umkrystallisiert, wobei gelbe Krystalle sich ausschieden, die unscharf bei  $197$ — $198^{\circ}$  schmolzen.

0.0996 g Sbst.: 0.0588 g AgJ. —  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_3\text{J}$ . Ber. J 31.67. Gef. J 31.82.

 $\alpha$ -[*o*, *p*-Dinitro-benzyliden]-pyridon.

Beim Versetzen der alkohol. Lösung des Jodmethylats mit alkohol. Ätzkali-Lösung wird die Lösung violett, und dann fällt eine blau-schwarze Substanz in Flocken aus. Die Substanz konnte in der Weise umkrystallisiert werden, daß sie in einer großen Menge Alkohol beim Kochen gelöst und nach dem Abfiltrieren der größte Teil des Alkohols abdestilliert wurde. Dabei scheidet sich das  $\alpha$ -[Dinitro-benzyliden]-pyridon in kleinen, dunkel-blauen Krystallen aus, die bei  $201^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Reduktion des  $\alpha$ -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridins.

Zum Versuch wurden 3 g Nitrobase vom Schmp.  $81^{\circ}$ , 8 g granuliertes Zinn und 25 g konz. Salzsäure genommen, wobei die Reaktion unter Selbsterwärmung beginnt. Der Inhalt des Kolbens wurde stark umgeschüttelt und auf einem Wasserbade 8 Stdn. bei  $60$ — $70^{\circ}$  erwärmt. Dann wurde das Gemisch unter starker Kühlung mit Ätznatron-Lösung bis zur Auflösung des zuerst gebildeten Zinnoxydhydrats versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Der krystallinische Rückstand schied sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in kleinen Nadeln vom Schmp.  $60^{\circ}$  aus.

0.1133 g Sbst.: 0.3239 g  $\text{CO}_2$ , 0.0693 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1300 g Sbst.: 16.8 ccm N ( $13^{\circ}$ , 757 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Ber. C 78.21, H 6.55, N 15.21. Gef. C 77.97, H 6.80, N 14.80.

Das  $\alpha$ -[*p*-Amino-benzyl]-pyridin löst sich leicht in Alkohol, Äther und in wäßrigen Mineralsäuren. Aus seiner Lösung in alkohol. Salzsäure fällt Äther das Chlorhydrat desamins (kleine Nadelchen vom Schmp.  $60^{\circ}$ ).

Darstellung des  $\alpha$ -[*p*-Oxy-benzyl]-pyridins.

2 g Amin wurden in 5 g Schwefelsäure und 5 g Wasser gelöst und dazu noch 40 g Wasser zugesetzt. Dann wurde eine Lösung von 0.7 g Natriumnitrit tropfenweise unter starker Kühlung und Umschütteln zugesetzt. Nach 1 Stde. wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und  $\frac{1}{2}$  Stde.

gekocht. Nach dem Erkalten wurde es mit Soda neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die nach dem Abdestillieren des Äthers übriggebliebene Masse wurde durch 2-malige Krystallisation aus heißem Wasser gereinigt; hiernach stellte die Substanz weiße Nadelchen vom Schmp. 130° dar.

0.1539 g Sbst.: 10.95 ccm N (21°, 728 mm). —  $C_{12}H_{11}ON$ . Ber. N 7.54. Gef. N 7.71.

### Über Nitrierungsprodukte des $\gamma$ -Benzyl-pyridins.

(Unter Mitwirkung von S. W. Benewolenskaja.)

#### Darstellung des $\gamma$ -[*p*-Mononitro-benzyl]-pyridins.

5 g des reinen  $\gamma$ -Benzyl-pyridins wurden in Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) aufgelöst und dazu unter guter Kühlung und Umschütteln das Gemisch aus 3.5 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und 15 g Schwefelsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch über Nacht stehen gelassen, dann in Wasser eingegossen, mit Soda neutralisiert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestillieren des Äthers blieb ein Öl übrig, welches beim Stehen bald krystallinisch wurde. Beim Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol schieden sich prismatische Krystalle des  $\gamma$ -[*p*-Mononitro-benzyl]-pyridins vom Schmp. 74° aus.

0.0960 g Sbst.: 0.2370 g  $CO_2$ , 0.0440 g  $H_2O$ . — 0.1608 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 67.26, H 4.71, N 13.08. Gef. C 67.32, H 5.12, N 13.29.

Das Pikrat der obigen Base krystallisiert gut aus einem Gemisch von Alkohol und Essigester in langen Nadeln vom Schmp. 167—168° aus.

0.1520 g Sbst.: 22.2 ccm N (24°, 744 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ ,  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ . Ber. N 15.80. Gef. N 15.94.

Das Jodmethylat wurde durch 1-stdg. Erwärmen der Base mit Methyljodid in einem zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbad dargestellt. Nach dem Erkalten schied das Reaktionsprodukt Krystalle aus, die aus absol. Alkohol umkrystallisiert wurden, wobei das Jodmethylat in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 106—108° ausfiel. Beim Versetzen der alkohol. Lösung des Jodmethylats mit Ätzkali-Lösung nimmt die Lösung eine stark blaue Färbung an, die beim längeren Stehen verschwindet. Aus der wäßrigen Lösung des Jodmethylats fällen Alkalien tiefblaue Flocken der Pyridon-methid-Verbindung aus.

Die Basen aus der Mutterlauge des rohen  $\gamma$ -[*p*-Mononitro-benzyl]-pyridins vom Schmp. 74° wurden in Pikrate umgewandelt und die Pikrate der fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen. Dabei konnten wir vier verschiedene Pikrate in reinem Zustand ausscheiden: 1. das Pikrat des unveränderten  $\gamma$ -Benzyl-pyridins, 2. das obenbeschriebene Pikrat des  $\gamma$ -[*p*-Mononitro-benzyl]-pyridins vom Schmp. 167—168°, 3. das Pikrat des  $\gamma$ -[*o,p*-Dinitro-benzyl]-pyridins vom Schmp. 151° (siehe unten), 4. ein Pikrat vom Schmp. 156—157°, welches mit dem Pikrat des  $\gamma$ -[*p*-Mononitro-benzyl]-pyridins vom Schmp. 167—168° Schmelzpunkts-Depression ergab und seinem Stickstoff-Gehalt gemäß ein Isomeres des obigen  $\gamma$ -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridin-Pikrats darstellt.

0.1690 g Sbst.: 25.0 ccm N (24°, 742 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ ,  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ . Ber. N 15.80. Gef. N 16.06.

Die

Oxydation des  $\gamma$ -[*p*-Mononitro-benzyl]-pyridins vom Schmp. 74° mit  $KMnO_4$  wurde genau unter denselben Bedingungen ausgeführt, die oben für die Oxydation des entsprechenden  $\alpha$ -Benzyl-pyridin-Derivates beschrieben sind. Auch hier schied sich aus heißer, vom Mangandioxyd abfiltrierter, wäßriger Lösung das krystallinische Keton aus. Dieses Keton, das  $\gamma$ -[*p*-Mononitro-

benzoyl]-pyridin, schmolz nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei  $123-124^{\circ}$ .

0.005966 g Subst.: 0.662 ccm N ( $20^{\circ}$ , 746 mm). —  $C_{12}H_8O_3N_2$ . Ber. N 12.29. Gef. N 12.39.

Aus der Mutterlauge wurde genau auf dieselbe Weise, wie oben beim  $\alpha$ -[Mononitro-benzyl]-pyridin beschrieben, die *p*-Nitro-benzoesäure erhalten.

Die

#### Darstellung des $\gamma$ -[*o*, *p*-Dinitro-benzyl]-pyridins

konnte durch Nitrieren des  $\gamma$ -Benzyl-pyridins mit einem Überschuß an Salpetersäure oder besser durch Nitrieren des  $\gamma$ -[Mononitro-benzyl]-pyridins unter Erwärmen auf  $70-80^{\circ}$  ausgeführt werden. Das in Wasser eingegossene und mit Soda neutralisierte Nitrierungsprodukt wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein rotes Öl übrig, das bald krystallisierte. Beim Umkrystallisieren aus heißem verd. Alkohol unter Anwendung von ein wenig Tierkohle schieden sich gelbliche Prismen der Dinitroverbindung vom Schmp.  $80-81^{\circ}$  aus.

0.00860 g Subst.: 1.260 ccm N ( $20^{\circ}$ , 745 mm). —  $C_{12}H_8O_4N_2$ . Ber. N 16.22. Gef. N 16.35.

Das Pikrat des  $\gamma$ -[Dinitro-benzyl]-pyridins ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Essigester in schönen, kleinen Prismen vom Schmp.  $150-151^{\circ}$  aus.

0.1215 g Subst.: 19.2 ccm N ( $23^{\circ}$ , 746 mm).

$C_{12}H_8O_4N_2$ ,  $C_6H_2(NO_2)_2$ .OH. Ber. N 17.22. Gef. N 17.39.

#### Reduktion des $\gamma$ -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridins.

8 g der Nitrobase wurden in 90 g starker Salzsäure gelöst und dann allmählich 25 g granuliertes Zinn hinzugesetzt. Das Gemisch wurde 8 Stdn. auf  $80^{\circ}$  erwärmt, nach dem Erkalten vorsichtig unter Kühlung die Ätznatronlösung bis zur Lösung des zuerst sich ausscheidenden Zinnoxids zugesetzt und das ausgeschiedene Amin mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers blieb eine feste, in Wasser schwer lösliche Substanz übrig. Aus viel heißem Wasser krystallisiert das Amin (5 g) in glänzenden Blättchen vom Schmp.  $152-153^{\circ}$ .

0.1630 g Subst.: 0.2943 g  $CO_2$ , 0.0620 g  $H_2O$ . — 0.1112 g Subst.: 15.5 ccm N ( $24^{\circ}$ , 748 mm).

$C_{12}H_{12}N_2$ . Ber. C 78.21, H 6.55, N 15.22. Gef. C 77.93, H 6.73, N 15.31.

#### Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin.

1 g Amin wurde in 5 g Schwefelsäure und 40 g Wasser gelöst und tropfenweise die Lösung von 0.8 g Natriumnitrit unter Kühlung zugesetzt. Dabei rötet sich die Lösung allmählich. Sie wurde mit Wasser verdünnt und 2 Stdn. auf kochendem Wasserbade erwärmt. Nach dem Neutralisieren mit Soda und Extrahieren mit Äther wurde aus der ätherischen Lösung der Äther abdestilliert. Der krystallinische Rückstand konnte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und aus Wasser in schneeweißen Nadeln vom Schmp.  $180-181^{\circ}$  erhalten werden.

0.005646 g Subst.: 0.016148 g  $CO_2$ , 0.002830 g  $H_2O$ . — 0.007606 g Subst.: 0.545 ccm N ( $22^{\circ}$ , 751 mm).

$C_{12}H_{11}ON$ . Ber. C 77.88, H 5.99, N 7.54. Gef. C 78.06, H 5.61, N 7.57.