

313. A. E. Tschitschibabin: Über das α -Amino- β -picolin und über das Dinitro- α -amino-pyridin. Hr. C. Räch zur Erwiderung.

(Eingegangen am 20. Juli 1925.)

Vor kurzer Zeit hat C. Räch¹⁾ in diesen „Berichten“ eine Abhandlung „Über das 2-Amino-3-methyl-pyridin und das 1,2-Dihydro-naphthyridin“ veröffentlicht. In dieser Abhandlung erhebt Hr. C. Räch einen Prioritäts-Anspruch in Bezug auf die Darstellung des α -Amino- β -picolins und bezweifelt die Resultate einer Untersuchung von O. Seide²⁾ über denselben Gegenstand. Gemäß den Angaben von C. Räch soll im besonderen das genannte Amino-picolin bei 103–104⁰ schmelzen und unter 11 mm Druck bei 113–116⁰ sieden, während Seide den Schmp. 24⁰ und den Sdp. 101–102⁰ unter 12 mm Druck gefunden hat. Aus seinem Amino-picolin glaubt Hr. Räch durch Erwärmen mit Brom-dimethylacetal das 1,2-Dihydro-naphthyridin erhalten zu haben.

Was den Prioritäts-Anspruch Räch's anbetriift, so hat O. Seide seine Untersuchung über die Aminierung des β -Picolins schon vor fünf Jahren ausgeführt; in meinem Vortrag über die Resultate unserer Untersuchungen über Pyridin-Derivate, den ich in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 13. November 1922 hielt, habe ich unter anderem auch die Darstellung des α -Amino- β -picolins durch O. Seide mitgeteilt und in einer Übersichtstabelle einige physikalische Konstanten dieser Verbindung angeführt.

Da Seides Arbeit mit synthetischem und auf das sorgfältigste gereinigtem β -Picolin ausgeführt wurde und auch das daraus durch Aminieren erhaltene Amino-picolin über das schön krystallisierende Pikrat gereinigt worden war, und da außerdem die Struktur der Base von Seide einwandfrei bewiesen ist, so unterliegt es für mich keinem Zweifel, daß Hr. Räch irgendeine andere Pyridin-Base in seinen Händen hatte — wahrscheinlich war es, wie O. Seide glaubt, das γ -Picolin —, und daß die von ihm beschriebene Verbindung mit dem wirklichen 2-Amino-3-methyl-pyridin nichts zu tun hat.

In der Arbeit von C. Räch sind keine Gründe dafür angeführt, warum er seinem Amino-picolin die Struktur des 2-Amino-3-methyl-pyridins und nicht die ebenfalls mögliche Formel des 2-Amino-5-methyl-pyridins zuschreibt, und man kann nur vermuten, daß vor allem die Ringschließung mit dem Brom-dimethylacetal unter Bildung des vermeintlichen „Dihydro-naphthyridins“ Hr. Räch zu diesem Schluß geführt hat. Nach den Resultaten meiner voranstehenden Arbeit³⁾ ist es aber klar, daß die Ringschließung des Brom-dimethylacetals mit jedem α -Amino-pyridin-Derivat stets unter Bildung einer Pyrimidazol-Base stattfinden kann.

Die von C. Räch über das vermeintliche Dihydro-naphthyridin gemachten Angaben und besonders der Umstand, daß diese Base fast genau denselben Siedepunkt (112–117⁰ unter 12 mm Druck), wie sein Amino-picolin, hat, erlauben es außerdem, die Vermutung auszusprechen, daß die Räch'sche Base ein Gemisch von methylierten Amino-picolinen darstellt.

¹⁾ B. 58, 346 [1925].

²⁾ B. 57, 1802 [1924].

³⁾ Darstellung des Pyrimidazols und seiner Homologen,

In der soeben erschienenen Abhandlung von C. R ath und C. Prange⁴⁾ „Über einige Reaktionen des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins“ schreiben die Verfasser in bezug auf die Angabe von Tschitschibabin und Rasorenow⁵⁾, gem a  der man das 2-Amino-3,5-dinitro-pyridin beim Behandeln des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins mit konz. Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen durch Umlagerung erhält, Folgendes: „Bei Versuchen, die wir anstellten, diese Verbindung auf dem von Tschitschibabin beschriebenen Wege zu erhalten, konnten wir die Angaben dieses Autors leider nicht bestätigen. Wir erhielten zwar einen Körper vom Schmp. 192^o, wie ihn Tschitschibabin für das Umlagerungsprodukt angibt. Derselbe erwies sich aber als das 5-Nitro-2-oxy-pyridin.“ Genauere Daten über die Bedingungen bei den bezüglichen Versuchen von C. R ath und C. Prange fehlen in der angeführten Abhandlung.

Da ich glücklicherweise über beide in Rede stehende Präparate verfüge, so habe ich sie nebeneinander gepr ft⁶⁾ und die Analyse des Präparats von Tschitschibabin und Rasorenow wiederholt; ich kann nunmehr auf das bestimmteste behaupten, daß die von mir und Rasorenow dargestellte Verbindung wirklich das Dinitro-amino-pyridin ist. Ich halte daher meine Behauptung in vollem Umfang aufrecht und muß die Aufklärung eines von meinem Befund abweichenden Verlaufes der Reaktion Hrn. R ath überlassen.

**314. A. E. Tschitschibabin und E. D. Ossetrowa:
Zur Tautomerie des γ -Amino-pyridins, II. Mitteilung über methylierte
Derivate des γ -Amino-pyridins¹⁾.**

(Eingegangen am 20. Juli 1925.)

Im Zusammenhang mit den Arbeiten unseres Laboratoriums über die Tautomerie des α -Amino-pyridins war es von Interesse, zu untersuchen, in welchem Ausmaße das γ -Amino-pyridin und seine Derivate sich analog den Abkömmlingen des α -Amino-pyridins verhalten würden.

Die Untersuchungen von Tschitschibabin, R. Konowalowa und A. Konowalowa²⁾ haben gezeigt, daß bei der direkten Einwirkung von Methyljodid auf das α -Amino-pyridin als Hauptprodukt sich das *N*-Methyl- α -pyridon-imin (I) bildet, während bei der Einwirkung des Methyljodids in ätherischer Lösung auf das Natriumderivat des α -Amino-pyridins vorwiegend das α -Methylamino-pyridin (II) und das α -Dimethylamino-pyridin entstehen.

Wie der eine von uns bereits bewiesen hat³⁾, folgt schon aus den alten Versuchen von Claus und seinen Schülern, daß bei direkter Einwirkung des Methyljodids auf das γ -Amino-chinolin das methylierte Derivat des γ -Chinolon-imins (V) sich bildet. Nunmehr zeigen unsere Versuche, daß auch die direkte Einwirkung des Methyljodids auf das γ -Amino-pyridin ein Produkt liefert, welches durch Ätzalkalien oder durch feuchtes Silberoxyd in eine starke, unter vermindertem Druck unzersetzt destillierende

⁴⁾ B. 58, 1208 [1925]. ⁵⁾ *Ж.* 47, 1286 [1915]; C. 1915, II 15.

⁶⁾ Tatsächlich liegt der Schmelzpunkt des reinsten 5-Nitro-2-oxy-pyridins bei 186^o (korr.).

¹⁾ I, Mitteilung, B. 54, 822 [1921]; *Ж.* 53, 213 [1922].

²⁾ B. 54, 814 [1921]; *Ж.* 53, 193 [1922].

³⁾ l. c.; vergl. auch E. Diepolder, J. pr. [2] 106, 41 [1923].