

**50. Ernst Koenigs, Willi Weiß und Alexander Zscharn:  
Über das  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazin.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]  
(Eingegangen am 4. Januar 1926.)

Bei den Untersuchungen, die zwei von uns gemeinsam mit G. Kinne<sup>1)</sup> über die Nitrierung des  $\gamma$ -Amino-pyridins und die Reduktionsprodukte der hierbei entstehenden Nitrokörper durchgeführt haben, war uns zum Vergleich die Kenntnis des  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazins von Wichtigkeit.

Marckwald<sup>2)</sup> hat bereits kurz die Darstellung der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Hydrazine des Pyridins und Chinolins aus Hydrazin-Hydrat und den entsprechenden Chlorderivaten angegeben; genauer untersucht hat er gemeinsam mit verschiedenen Mitarbeitern<sup>3)</sup> nur das  $\gamma$ -Lutidyl-hydrazin, die  $\alpha'$ -Hydrazinonicotinsäure und verschiedene Chinolyl-hydrazine. Das  $\alpha$ -Pyridyl-hydrazin ist später von Fargher und Furness<sup>4)</sup> nach der Methode von Marckwald gewonnen worden, und gleichzeitig haben es Tschitschibabin und Rasorenow<sup>5)</sup> durch Reduktion des  $\alpha$ -Nitramino-pyridins erhalten.

Analog der Darstellung des  $\gamma$ -Amino-pyridins ließen wir zunächst Hydrazin auf  $\gamma$ -Chlor-dipicolinsäure einwirken. Wir bekamen zwar so recht glatt die  $\alpha, \alpha'$ -Dicarbonsäure des  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazins, doch bereitete die Abspaltung der beiden Carboxylgruppen Schwierigkeiten, da bei dem Versuch der trocknen Destillation die Säure sich zersetzte.

Nun haben wir  $\gamma$ -Chlor-pyridin selbst mit Hydrazin-Hydrat erhitzt und so das gesuchte  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazin als salzsaures Salz erhalten. Die freie Base zu gewinnen, war nicht ganz leicht, weil das Pyridyl-hydrazin sich noch leichter an der Luft oxydiert als Phenyl-hydrazin; ferner löst es sich außer in Alkohol in keinem indifferenten organischen Lösungsmittel und ist deshalb etwas schwierig zu handhaben. Wir setzten es schließlich in alkoholischer Lösung mittels Natriumalkoholats in Freiheit und reinigten es durch Destillation im Vakuum. Zur Darstellung von Kondensationsprodukten stellten wir uns in derselben Weise mit Natriumäthylat eine alkoholische Lösung des Hydrazins von bekanntem Gehalt dar, ohne die Base zu isolieren; so konnten wir eine Reihe typischer Hydrazin-Derivate gewinnen mit Benzaldehyd, Aceton, Brenztraubensäure, Schwefelkohlenstoff, ferner das Pyrazolon. Bei der Herstellung des letzteren muß man vorsichtig verfahren, weil auch bei Anwendung der molekularen Mengen leicht 2 Mol. Acetessigester in Reaktion treten und so ein Stoff entsteht, der wahrscheinlich dem von Stollé<sup>6)</sup> aus Phenyl-pyrazolon und Acetessigester gewonnenen Körper analog konstituiert ist. Mit salpetriger Säure wurde anscheinend das Diazo-pyridin-imid erhalten, ein charakteristisch riechendes Öl, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

<sup>1)</sup> E. Koenigs, G. Kinne und W. Weiß, B. **57**, 1172 [1924]; vergl. E. Koenigs, M. Mielsds und H. Gurlt, B. **57**, 1179 [1924].

<sup>2)</sup> W. Marckwald, B. **31**, 2496 [1898].

<sup>3)</sup> W. Marckwald und E. Meyer, B. **33**, 1885 [1900]; W. Marckwald und M. Chain, B. **33**, 1895 [1900]; W. Marckwald und K. Rudzik, B. **36**, 1111 [1903].

<sup>4)</sup> R. G. Fargher und R. Furness, Soc. **107**, 688 [1915].

<sup>5)</sup> A. E. Tschitschibabin und B. Rasorenow, ZH. **47**, 1286 [1915].

<sup>6)</sup> R. Stollé, B. **38**, 3023 [1905].

**Beschreibung der Versuche.**4-Pyridyl-hydrazin-2.6-dicarbonensäure,  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_5\text{H}_2\text{N}(\text{COOH})_2$ .

4 g 4-Chlor-dipicolinsäure wurden mit 4 g Hydrazin-Hydrat und 20 ccm Alkohol 8 Stdn. im Einschmelzrohr auf 130—135° erhitzt. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde in warmem verd. Ammoniak gelöst, mit Tierkohle gekocht und durch vorsichtiges Ansäuern mit Essigsäure in feinen, hellgelben Flocken gefällt. Die neue Säure läßt sich durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser als fast farbloses, krystallinisches Pulver gewinnen, das bei 295° sintert, ohne zu schmelzen, und bei höherer Temperatur sich allmählich zersetzt. Die Ausbeute entsprach annähernd der Theorie.

0.0985 g Sbst.: 0.1532 g  $\text{CO}_2$ , 0.0324 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1140 g Sbst.: 21.6 ccm N (17°, 752 mm).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ . Ber. C 42.62, H 3.58, N 21.32. Gef. C 42.43, H 3.68, N 21.74.

Die 4-Pyridyl-hydrazin-2.6-dicarbonensäure ist mäßig löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem und Alkohol, leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren; beim Kochen mit starken Alkalien zersetzt sie sich, sie reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Das salzsaure Salz der Säure bildet sich beim Eindampfen derselben mit starker Salzsäure in Form büschelförmig angeordneter Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und bei 212° (korr.) schmelzen.

0.1270 g Sbst.: 0.0775 g AgCl. —  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$ . Ber. Cl 15.20. Gef. Cl 15.10.

Das Bariumsalz der Hydrazinosäure bildet ein auch in heißem Wasser schwer lösliches Krystallmehl, das 2 Mol. Krystallwasser enthält.

Die Benzyliden-4-pyridyl-hydrazin-2.6-dicarbonensäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_5\text{H}_2\text{N}(\text{COOH})_2$ , wurde durch 1-stdg. Kochen von 2 g der Hydrazinsäure mit 1.1 g Benzaldehyd in 30 ccm Eisessig und Fällen der so erhaltenen gelben Lösung mit der gleichen Menge Wasser als citronengelbes Pulver erhalten; Schmp. 278—280° (korr., unter Aufschäumen). Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien.

0.1376 g Sbst.: 17.5 ccm N (17°, 752 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ . Ber. N 14.74. Gef. N 14.64.

 $\gamma$ -Pyridyl-hydrazin.

5 g  $\gamma$ -Chlor-pyridin, 7.5 g Hydrazin-Hydrat und 15 ccm Alkohol wurden im Einschmelzrohr etwa 14 Stdn. auf 100° erhitzt. Der zum Teil krystallisierte Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, dann einige Male mit wenig Alkohol versetzt und wieder eingedampft, bis der Geruch nach Hydrazin völlig verschwunden war. Nach dem Ausziehen mit Äther und wenig warmem Alkohol blieb das salzsaure  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazin ziemlich rein und in guter Ausbeute zurück. Aus heißem Alkohol schieden sich farblose, derbe, kleine Krystalle ab, die bei 238° (korr.) zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen. Ausbeute 5 g.

0.1380 g Sbst.: 34.5 ccm N (17°, 752 mm). — 0.1460 g Sbst.: 0.1430 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_3\text{Cl}$ . Ber. N 28.9, Cl 24.4. Gef. N 28.7, Cl 24.2.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Die freie Base zu gewinnen, ist nicht ganz einfach; machten wir die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes stark alkalisch, so schied sich ein gelbes Öl ab, das sich an der Luft bald rot färbte. Dies Öl war anscheinend nur in

Wasser und Alkohol löslich, ferner noch in Aceton, mit dem es aber in Reaktion trat; daher konnte es nur mechanisch getrennt und nicht frei von Wasser und Alkali gewonnen werden. Die Reindarstellung gelang auf folgende Weise: Das salzsaure Pyridyl-hydrazin wurde in absol. Alkohol mit der berechneten Menge alkohol. Natriumäthylat-Lösung versetzt, von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert, die alkohol. Lösung, die sich an der Luft schnell rot färbte, unter Luftabschluß bei vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand destilliert. Bei 185—187° und 18 mm Druck ging ein farbloses Öl über, das in der Vorlage zu langen Spießen erstarrte.

0.2005 g Sbst.: 0.4028 g CO<sub>2</sub>, 0.1218 g H<sub>2</sub>O. — 0.1061 g Sbst.: 35.1 ccm N (20°, 751 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 55.00, H 6.47, N 38.51. Gef. C 54.79, H 6.80, N 38.00.

Das  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazin zieht an der Luft sofort Kohlensäure und Wasser an und neigt zum Zerfließen; eine Schmelzpunkts-Bestimmung konnten wir daher nicht machen. Die Base ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In Aceton löst es sich, bildet damit aber ein Hydrazon. Bei Destillation bei gewöhnlichem Druck zersetzt es sich.

Das  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazin ist ein sehr energisches Reduktionsmittel, das Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte reduziert. Beim Kochen mit Kupfersulfat bildet es Pyridin, mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung Chlor-pyridin. An der Luft färbt es sich bald rot, während das salzsaure Salz leidlich haltbar ist. Das Pyridyl-hydrazin ist stark basisch; es bildet auch Salze, wo es als zweisäurige Base fungiert, doch sind dieselben wenig beständig.

Das  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazin-Dihydrochlorid entsteht beim Abrauchen mit Salzsäure; es unterscheidet sich vom Monohydrochlorid durch seine citronengelbe Farbe und seine Unlöslichkeit in Alkohol; durch Waschen mit heißem Alkohol kann es von Spuren des Monochlorids befreit werden. Schmp. 252° (korr.).

0.1108 g Sbst.: 0.1740 g AgCl. — C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 38.97. Gef. Cl 38.85.

Bei dem Versuch, das Salz aus Wasser oder verd. Salzsäure umzukristallisieren, wurde stets das weiße Monohydrochlorid erhalten.

Um Kondensationsprodukte des  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazins darzustellen, ist es nicht nötig, die freie Base zu isolieren; wir haben meist das feingepulverte Hydrochlorid in heißem Alkohol, der das Salz nicht völlig zu lösen braucht, mit der berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung behandelt, vom Natriumchlorid abfiltriert und diese alkohol. Lösung für die Umsetzungen verwandt.

Benzaldehyd- $\gamma$ -pyridyl-hydrazon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:N.NH.C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N.

Eine alkohol. Lösung des Hydrazins, die aus 1.5 g des Hydrochlorids durch Zufügen einer Lösung von 0.25 g Natrium in Alkohol bereitet war, wurde mit 1 g Benzaldehyd versetzt, worauf sich die orangerote Farbe der Lösung vertiefte. Dann wurde eingedampft, der feste Rückstand zuerst mit warmem Wasser, dann mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 1.6 g oder 80% der Theorie.

0.2013 g Sbst.: 0.5378 g CO<sub>2</sub>, 0.1047 g H<sub>2</sub>O. — 0.1167 g Sbst.: 21.7 ccm N (23°, 750 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 73.06, H 5.63, N 21.32. Gef. C 72.86, H 5.82, N 21.08.

Das Benzaldehyd- $\gamma$ -pyridyl-hydrazon krystallisiert in hellgelben, feinen Prismen vom Schmp.  $195^{\circ}$  (korr.). Es ist leicht löslich in Alkohol und Säuren, weniger in Chloroform, unlöslich in den sonstigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Durch Kochen mit verd. Natronlauge oder Salzsäure wird es in seine Komponenten gespalten. Das Hydrazon ist stark basisch und bildet ein in langen Nadeln krystallisierendes salzsaures Salz.

Aceton- $\gamma$ -pyridyl-hydrazon,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}.\text{NH}.\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ .

Eine Lösung des  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazins in etwa 15 Tln. Alkohol wurde mit 30 Tln. Aceton 1 Stde. gekocht und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der krystallinische Rückstand wurde kalt in der eben nötigen Menge Salzsäure gelöst und vorsichtig mit Natronlauge gefällt; so wurden 2 g oder 65% d. Th. eines feinen, hellgelben Krystallpulvers erhalten, das aus heißem Benzol in schönen, gelblichen Prismen vom Schmp.  $170-171^{\circ}$  (korr.) krystallisierte.

0.2044 g Sbst.: 0.4810 g  $\text{CO}_2$ , 0.1351 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1041 g Sbst.: 25.5 ccm N ( $21^{\circ}$ , 753 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$ . Ber. C 64.39, H 7.44, N 28.19. Gef. C 64.18, H 7.40, N 28.10.

Das Aceton- $\gamma$ -pyridyl-hydrazon ist leicht löslich in Mineralsäuren, Alkohol, Eisessig, Chloroform und heißem Benzol, unlöslich in Wasser.

Das Aceton- $\gamma$ -pyridyl-hydrazon ist besonders geeignet zur Isolierung und Identifizierung des  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazins; meist wird man es dann besser so darstellen, wie der eine von uns gemeinsam mit Hrn. M. Mielsds<sup>7)</sup> bei der Feststellung des  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazins als Reduktionsprodukt des  $\gamma$ -Nitramino-pyridins verfahren ist. Man macht die saure Lösung der Basen stark alkalisch, zieht zunächst mit Äther und dann mit Aceton aus; die Aceton-Lösung wird getrocknet, eine Stunde gekocht und eingedampft.

Brenztraubensäure- $\gamma$ -pyridyl-hydrazon,  
 $\text{HOOC}.\text{C}(\text{CH}_3):\text{N}.\text{NH}.\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ .

Die Reaktion von  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazin mit Brenztraubensäure erfolgte in alkohol. Lösung bereits in der Kälte, indem sich die Flüssigkeit nach Zusammengeben der berechneten Mengen alsbald trübte und nach einigem Stehen einen farblosen, flockigen Niederschlag abschied. Die Ausbeute betrug 85% d. Th. Aus Wasser umkrystallisiert, schmolz das Brenztraubensäure- $\gamma$ -pyridyl-hydrazon bei  $239-240^{\circ}$  (korr.) unter Zersetzung; es ist leicht löslich in Alkalien, Mineralsäuren und heißem Wasser.

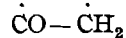
0.2001 g Sbst.: 0.3926 g  $\text{CO}_2$ , 0.0930 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1123 g Sbst.: 22.7 ccm N ( $17^{\circ}$ , 751 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. C 53.60, H 5.07, N 23.48. Gef. C 53.51, H 5.20, N 23.45.

Es wurde sowohl das Aceton- wie das Brenztraubensäure-pyridyl-hydrazon mit Zinkchlorid energisch erhitzt, um das  $\gamma$ ,  $\beta$ -Pyridindol oder vielmehr sein 2-Methylderivat zu erhalten. Eine deutliche Reaktion konnte nicht festgestellt werden; bei dem Anarbeiten des Reaktionsproduktes wurde in beiden Fällen eine stark riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Base beobachtet, doch war die Menge zu einer näheren Untersuchung zu gering.

<sup>7)</sup> E. Koenigs, M. Mielsds und H. Gurlt, B. 57, 1183 [1924].

1- $\gamma$ -Pyridyl-3-methyl-5-pyrazolon,  $(C_5H_4N).N.N:C.CH_3$ .



Um das Pyrazolon zu erhalten, muß man den Acetessigester vorsichtig auf das Hydrazin einwirken lassen, da sonst 2 Mol. Acetessigester in Reaktion treten. Aus 4 g salzsaurem Pyridyl-hydrazin wurde in alkohol. Lösung durch Natriumäthylat die Base in Freiheit gesetzt, 3,6 g Acetessigester zugegeben, durch Zufügen von Alkohol die Lösung auf 150 ccm gebracht und  $\frac{1}{4}$  Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die goldgelbe Flüssigkeit färbte sich währenddessen dunkler; nach dem Erkalten schieden sich gelbe Nadeln ab, die teilweise zu linsenförmigen Aggregaten zusammengewachsen waren. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen sie bei  $198^0$  (korr.). Die Ausbeute betrug 3,8 g oder 80% der Theorie.

0.2090 g Sbst.: 0.4729 g  $CO_2$ , 0.0979 g  $H_2O$ . — 0.1114 g Sbst.: 22.9 ccm N ( $17^0$ , 753 mm).

$C_8H_9ON_3$ . Ber. C 61.68, H 5.18, N 24.00. Gef. C 61.71, H 5.24, N 23.91.

Das 1- $\gamma$ -Pyridyl-3-methyl-5-pyrazolon krystallisiert in schönen, gelben Nadeln, die sich an der Luft allmählich braun färben; es ist leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser, in verd. Säuren und Alkalien, unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung des Pyrazolons gibt mit Silbernitrat eine weiße Fällung.

Durch Kochen mit verd. Salzsäure wird das Pyrazolon unter Rückbildung von Pyridyl-hydrazin zerstört.

Das Kondensationsprodukt des Pyrazolons mit Acetessigester wurde bei den ersten Versuchen zur Darstellung des Pyrazolons erhalten, als wir  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazin mit überschüssigem Acetessigester in alkohol. Lösung auf dem Wasserbade in offener Schale erhitzen. Bald begannen sich am Rande Krystalle abzuscheiden, und als nun das Erhitzen unterbrochen wurde, erstarrte die Masse zu einem dunkelroten Krystallbrei. Dieser wurde mit kaltem Alkohol verrührt und nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisiert. Der neue Stoff war aus 1 Mol. Pyridyl-hydrazin und 2 Mol. Acetessigester unter Austritt von 1 Mol. Alkohol und 2 Mol. Wasser entstanden; die Ausbeute betrug 60% d. Th. Er bildete sich auch aus 1 Mol. Pyrazolon und 1 Mol. Acetessigester unter Austritt von 1 Mol. Wasser, wenn das Pyrazolon mit einer alkohol. Acetessigester-Lösung auf dem Wasserbade eingedampft wurde.

0.1526 g Sbst.: 0.3494 g  $CO_2$ , 0.0807 g  $H_2O$ . — 0.1403 g Sbst.: 18.1 ccm N ( $17^0$ , 745 mm).

$C_{11}H_{17}O_3N_3$ . Ber. C 62.67, H 5.97, N 14.64. Gef. C 62.45, H 5.92, N 14.85.

Der neue Stoff krystallisiert in gelben Blättchen (vom Schmp.  $165^0$ , korr., unter Gasentwicklung), die sich an der Luft allmählich unter Braunfärbung zersetzen; er ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Chloroform. In Wasser ist der schwer benetzbare Körper scheinbar auch in der Hitze nicht löslich; bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade löste er sich jedoch allmählich auf, zerfiel dabei aber in Acetessigester und das Pyrazolon, das aus der Lösung erhalten werden konnte.

$\gamma$ -Pyridyl-dithio-carbazinsäures  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazin,  
 $(C_5H_4N).NH.NH.CS.SH, NH_2.NH.C_5H_4N$ .

Wurde eine alkohol. Lösung des Pyridyl-hydrazins mit Schwefelkohlenstoff versetzt, so fiel nach kurzer Zeit ein schwachgelb gefärbter

Stoff aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ein feines, gelbes Pulver vom Schmp. 175° (korr.) bildete. Die Ausbeute entsprach annähernd der theoretischen.

0.2290 g Sbst.: 0.3754 g CO<sub>2</sub>, 0.1021 g H<sub>2</sub>O. — 0.0960 g Sbst.: 23.6 ccm N (19°, 753 mm). — 0.1528 g Sbst.: 0.2388 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 44.85, H 4.79, N 28.56, S 21.79.

Gef. „ 44.71, „ 4.99, „ 28.40, „ 21.47.

Das  $\gamma$ -pyridyl-dithio-carbazinsäure  $\gamma$ -Pyridyl-hydrazin ist leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwerer in Alkohol.

### 51. Ernst Koenigs, Walter Freigang, Gerhard Lobmayer und Alexander Zscharn:

#### Über Benzol-4-hydrazo- und -azo-pyridin-Derivate.

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

(Eingegangen am 4. Januar 1926.)

Die  $\gamma$ -Pyridin-azo-Farbstoffe, die G. Kinne und der eine von uns<sup>1)</sup> mit Hilfe des  $\gamma$ -Diazo-pyridins dargestellt hat, gleichen in solchem Maße den entsprechenden Azobenzol-Abkömmlingen, daß man geneigt ist, dem Pyridin-Stickstoff jede erhebliche Bedeutung für die Farbstoffnatur und die Nuance dieser Azokörper abzusprechen. Ob der Pyridinring wirklich für den Farbstoff-Charakter solcher und verwandter Verbindungen gleichgültig ist, wollten wir untersuchen und zunächst feststellen, ob er etwa als auxochrome Gruppe fungieren könne. Die bisher gewonnenen Pyridin-Farbstoffe enthalten sämtlich noch andere auxochrome Gruppen, so daß sie keinen eindeutigen Schluß auf die auxochromen Eigenschaften des Pyridin-Stickstoffs zulassen. Nur Marckwald<sup>2)</sup> hat bereits  $\gamma$ -Benzol-azo-lutidin und verschiedene Benzol-azo-chinoline in Händen gehabt, die ja neben der chromophoren Azogruppe nur den Pyridin- oder Chinolin-Stickstoff enthalten; über färbende Eigenschaften dieser Stoffe berichtet Marckwald nichts.

Wir haben den einfachsten Vertreter dieser Klasse, die Muttersubstanz der oben erwähnten  $\gamma$ -Pyridin-azo-Farbstoffe, das Benzol-4-azo-pyridin (I) dargestellt, in dem wir uns derselben Methode wie Marckwald bedienten. Aus Phenyl-hydrazin und 4-Chlor-pyridin erhielten wir das Benzol-4-hydrazo-pyridin, das vollkommen den von Marckwald untersuchten Hydrazoverbindungen gleicht, keine Benzidin-Umlagerung gibt und sehr resistent gegen Reduktionsmittel ist. Wir oxydierten es zu dem entsprechenden Azokörper; das Benzol-4-azo-pyridin ähnelt im Aussehen dem Azobenzol, doch ist seine Farbe weniger intensiv. In konz. Mineralsäuren löst es sich mit lebhafter blauvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in ein bräunliches Rot übergeht, das vollkommen der Farbe einer Lösung von *p*-Amino-azobenzol in verd. Mineralsäuren gleicht. Aus schwach saurem Bade zieht das Benzol-azo-pyridin mit einem unscheinbaren, braunstichigen Gelb auf Wolle und tannierte Baumwolle auf. Damit ist die Fähigkeit des Pyridinrestes, als auxochrome Gruppe zu fungieren, erwiesen.

<sup>1)</sup> E. Koenigs, G. Kinne und W. Weiß, B. 57, 1172 [1924].

<sup>2)</sup> W. Marckwald und M. Chain, B. 33, 1895 [1900]; W. Marckwald und K. Rudzik, B. 36, 1111 [1903].