

der Körper viel heller und schmilzt nach einiger Zeit. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich der Butylverbindung. In Bromoform sinken die Krystalle unter.

0.1918 g Subst.: 0.2230 g AgJ. — $C_8H_8NJ_4TI(806.15)$. Ber. J 62.97. Gef. J 62.85.

Außer der dunkelvioletten, bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Form existiert noch eine instabile hellrote Modifikation. Sie entsteht beim raschen Abkühlen der konz. Lösungen des Jodids in Alkohol. Das hellrote krystalline Pulver geht allmählich, ausgehend von Keimzentren, in die gewöhnliche phosphorfarbene Form über.

271. Ernst Koenigs, Hermann Mensching und Paul Kirsch: Über einige Derivate des α - und γ -Benzyl-pyridins.

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

(Eingegangen am 19. Juni 1926.)

Tschitschibabin, Kuindshi und Benewolenskaja¹⁾ haben eine Untersuchung über die Nitrierungsprodukte des α - und γ -Benzyl-pyridins veröffentlicht, nachdem der eine von uns gemeinsam mit Köhler und Blindow²⁾ die Nitro-benzyl-pyridine kurz erwähnt hatte.

Wir hatten schon vor längerer Zeit eine Untersuchung begonnen, die das Ziel hatte, Analoga der Triphenyl-methan-Farbstoffe aufzubauen, in denen ein Phenyl-Rest durch Pyridyl ersetzt wäre. Obgleich wir dies noch nicht bewerkstelligen konnten, sehen wir uns durch die Publikation von Tschitschibabin und seinen Mitarbeitern veranlaßt, unsere bisherigen Resultate zu veröffentlichen, die naturgemäß vielfach mit denen der genannten Autoren zusammenfallen, sie gelegentlich ergänzen und weiterführen.

Wir haben zunächst das Gemenge von α - und γ -Benzyl-pyridin nitriert, da uns die Trennung der Isomeren durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure nach der Vorschrift von Tschitschibabin³⁾ mißlang. Als Ursache hierfür nahmen wir eine Verunreinigung unseres Pyridins an, obwohl wir dasselbe sorgfältig fraktioniert hatten. Auch nach der fraktionierten Destillation der Benzyl-pyridine im Vakuum konnten wir keine einheitlichen Pikrate erhalten. Wir hatten uns nach diesem Mißerfolg nicht weiter bemüht, die Isomeren zu trennen. Später haben wir ohne besondere Sorgfalt dargestellte Präparate des α - und γ -Benzyl-pyridins nach der Vorschrift von Tschitschibabin trennen können.

Das Gemenge der Benzyl-pyridine, wie es nach der eleganten Methode von Tschitschibabin und Rjumschin⁴⁾ erhalten wird, haben wir nitriert und aus dem Reaktionsprodukt das *p*-Nitro-Derivat des α -Isomeren leicht und in guter Ausbeute gewinnen können. Die entsprechende γ -Verbindung hatten wir allerdings nicht rein in Händen, wie wir durch Vergleich mit den Angaben von Tschitschibabin feststellen konnten. Dagegen haben wir bei der weiteren Verarbeitung auch die Abkömmlinge der γ -Reihe rein

¹⁾ A. E. Tschitschibabin, B. M. Kuindshi und S. W. Benewolenskaja, B. 58, 1580 [1925].

²⁾ E. Koenigs, K. Köhler und K. Blindow, B. 58, 933 [1925].

³⁾ A. E. Tschitschibabin, *ЖК.* 33, 249 [1901].

⁴⁾ A. Tschitschibabin und P. Rjumschin, *ЖК.* 47, 1297 [1915].

isolieren können, und zwar nach der Reduktion das Amino-benzyl-, nach der Oxydation das Nitro-benzoyl-pyridin, allerdings nur in mäßiger Ausbeute.

Wir haben dann noch die beiden [Amino-benzoyl]-pyridine dargestellt. Erwähnenswert ist, daß dieselben gelbe Farbstoffe sind. Sie färben zwar Wolle nur ziemlich schwach an, aber immerhin erheblich intensiver als etwa Michlers Keton. Ferner lösen sie sich in wenig verdünnter Salzsäure mit einer roten bis gelbroten Farbe, die auf Zufügen von mehr Salzsäure in ein helles, grünstichiges Gelb umschlägt. Die [Amino-benzyl]-pyridine zeigen einen ähnlichen Farbunterschied des ein- und zweibasischen Salzes bei den festen Pikraten.

Es gelang uns nicht, nach den üblichen Methoden zu Pyridin-Analogen der Di- oder Triphenyl-methan-Farbstoffe zu gelangen. In einem Falle können wir den Grund angeben: bei gemeinsamer Oxydation von α -[*p*-Amino-benzyl]-pyridin und Anilin wurde das Erstere zum Keton oxydiert.

Ein Vertreter der von uns gesuchten Farbstoffklasse ist bereits früher von Harries und Lénárt⁵⁾ aufgefunden worden. Sie haben aus α -Pyridylaldehyd und Dimethyl-anilin ein Analogon des Malachitgrüns dargestellt, das sich in seiner Farbe nur wenig von dem letzteren unterscheidet.

Beschreibung der Versuche.

Die Nitrierung der Benzyl-pyridine.

Das Gemenge von α - und γ -Benzyl-pyridin wurde unter stetem Rühren und gutem Kühlen langsam in die doppelte Menge rauchender Salpetersäure ($d = 1.51$) einfließen gelassen. Das Reaktionsgemisch blieb 4 Stdn. in der Kälte stehen und wurde dann in die doppelte Menge Wasser eingetragen. Nun wurde vorsichtig alkalisch gemacht, wobei sich braune Flocken oder ein dunkelbraunes, schweres Öl abschied. Der Niederschlag wurde mit Äther aufgenommen, der Äther nach dem Trocknen verjagt und das hinterbleibende Öl energisch abgekühlt. Alsbald krystallisierte das α -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridin in reichlicher Menge aus; durch längeres Stehen in der Kälte läßt sich noch ein Teil des Stoffes gewinnen. Aus den Mutterlaugen haben wir über die Pikrate noch einen Teil der α -Verbindung, ferner die γ -Verbindung in weniger reinem Zustande erhalten. Wir haben die Trennung der beiden Isomeren meist erst später vorgenommen.

Die Ausbeute von α -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridin war wechselnd und betrug etwa 30–40% des angewandten Gemenges der Benzyl-pyridine. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bildete der Nitro-Körper weiße Nadeln, die bei 76° schmolzen, während Tschitschibabin und Mitarbeiter 81° angaben. Nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol schmilzt unser Präparat gleichfalls bei 81°, wie wir inzwischen festgestellt haben.

0.0874 g Sbst.: 0.2158 g CO₂, 0.0380 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 17 ccm N (21°, 750 mm).

C₁₂H₁₀O₂N₂. Ber. C 67.26, H 4.71, N 13.08. Gef. C 67.34, H 4.87, N 13.17.

Das α -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridin bildet ein in Wasser schwer lösliches Nitrat in Form weißer Nadeln, die nach vorherigem Sintern gegen 125° schmelzen. Das Hydrochlorid ist sehr leicht löslich in Wasser, derbe Krystalle, Schmp. 188° nach vorherigem Sintern. Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in feinen, hellgelben Prismen, die bei 180° sinterten, bei etwa 186° sich braun färbten und bei 192° schmolzen (Tschitschi-

⁵⁾ C. Harries und G. H. Lénárt, A. 410, 112 [1915].

babin 184—185^o). Das Chlormethylat und das Pyridon-methid sind bereits beschrieben²⁾.

Das α -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridin löst sich in alkohol. Alkalilauge mit intensiv kirschroter Farbe; offenbar bildet sich das Salz der *aci*-Form des Nitro-Körpers. Dies ist nicht haltbar, sondern die rote Lösung scheidet nach einiger Zeit ein kompliziertes Gemenge verschiedener Stoffe ab, während sie gleichzeitig hell oder mißfarben wird.

In einem Falle als wir die alkohol. Lösung des Nitro-Körpers mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat in Reaktion gebracht hatten, konnten wir durch Umlösen des Niederschlages aus Tetrachlorkohlenstoff, Ausziehen des Abgeschiedenen mit verd. Salzsäure, Füllen mit Natronlauge und abermaliges, wiederholtes Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff in mäßiger Ausbeute schwach gelbgefärbte Nadeln vom Schmp. 221^o erhalten. Der neue Stoff war unlöslich in Wasser, löste sich schwer in Alkohol, leicht in Aceton und Chloroform.

0.1047 g Sbst.: 0.2660 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1054 g Sbst.: 10.9 ccm N (22^o, 746 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 69.39, H 5.83, N 11.57. Gef. C 69.29, H 5.60, N 11.46.

Nach der Analyse war also eine Äthyl-Gruppe eingetreten. Es erinnert diese Reaktion in etwas an die von Lifschitz und Jenner⁶⁾ beobachtete Umlagerung des Methylesters des *p*-Nitro-benzylcyanids, wobei die Methyl-Gruppe in *o*-Stellung zur Nitro-Gruppe in den Benzolkern eintritt. Wir müssen annehmen, daß in unserem Falle doch eine tiefgreifende Umlagerung erfolgt war, da der neue Stoff keine Rotfärbung mit alkohol. Natronlauge mehr gab.

α -[*p*-Nitro-benzoyl]-pyridin, NO₂.C₆H₄.CO.C₅H₄N.

10 g α -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridin wurden in 200 ccm Wasser suspendiert und unter ständigem Rühren und Erhitzen auf dem Wasserbade durch langsames Zufließenlassen einer Lösung von 10.5 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser oxydiert. Aus dem Filtrat von dem abgeschiedenen Braunstein, der noch einmal mit $\frac{1}{4}$ l Wasser ausgekocht wurde, konnten durch Abkühlen 9 g α -[*p*-Nitro-benzoyl]-pyridin erhalten werden.

0.1736 g Sbst.: 0.4009 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1421 g Sbst.: 15.2 ccm N (17^o, 755 mm).

C₁₂H₈O₃N₂. Ber. C 63.13, H 3.54, N 12.29. Gef. C 62.98, H 3.78, N 12.28.

Das α -[*p*-Nitro-benzoyl]-pyridin krystallisierte in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 99—100^o (Tschitschibabin: 110^o). Es löst sich leicht in Essigester, Chloroform, Äther, heißem Ligroin, heißem Benzol und heißem Alkohol. In Wasser ist es auch in der Wärme ziemlich schwer löslich.

Wurde die Oxydation des Nitrobenzyl-pyridins mit einem großen Überschuß von Permanganat (36 g auf 5 g) durchgeführt, so konnten wir in guter Ausbeute reine *p*-Nitro-benzoesäure erhalten.

Das Hydrochlorid des α -[*p*-Nitro-benzoyl]-pyridins wurde durch Abrauchen der Base mit Salzsäure und Umkrystallisieren des öligen Rückstandes aus Alkohol in Form feiner Nadeln vom Schmp. 173^o erhalten.

0.1732 g Sbst.: 0.0930 g AgCl. — C₁₂H₈O₃N₂Cl. Ber. Cl 13.40. Gef. Cl 13.28.

⁶⁾ J. Lifschitz und F. W. Jenner, B. 48, 1730 [1915].

Das Phenyl-hydrason scheidet sich bei Zimmer-Temperatur aus einer Lösung des Ketons und der berechneten Menge Phenyl-hydrazin in Eisessig nach einiger Zeit ab. Nach 3 Stdn. wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und von dem reichlich abgeschiedenen rotbraunen Öl abgegossen. Das letztere erstarrte bei dem Verreiben mit Essigsäure; aus heißem Alkohol erhielten wir feine, ockerfarbene Krystalle vom Schmp. 171°.

o.1537 g Sbst.: 23.5 ccm N (15°, 754 mm). — $C_{18}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.74.

α -[*p*-Amino-benzyl]-pyridin, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N$.

Wir haben 20 g α -[*p*-Nitro-benzyl]-pyridin in 10 g konz. Salzsäure gelöst und unter Kühlen allmählich eine Lösung von 65 g Zinnchlorür in 100 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Es schied sich ein voluminöser, weißer Niederschlag ab, der unter häufigem Umschütteln durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht wurde. Nun wurde die Flüssigkeit in der Kälte stehen gelassen, nach 24 Stdn. war das Zinndoppelsalz des Amino-Derivates auskrystallisiert. Es wurde abfiltriert, mit Alkali zersetzt und die Base mit Äther aufgenommen. Aus der getrockneten, ätherischen Lösung krystallisierten nach dem Einengen 15–16 g α -[*p*-Amino-benzyl]-pyridin in feinen, farblosen Blättchen aus. Das so erhaltene Präparat schmolz bei 58° (Tschitschibabin: 60°).

o.1441 g Sbst.: 0.4127 g CO_2 , 0.0856 g H_2O . — o.1199 g Sbst.: 15.5 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78.22, H 6.57, N 15.22. Gef. C 78.11, H 6.65, N 15.35.

Das zweibasische salzsaure Salz erhielten wir, als wir die Base mit starker Salzsäure abrauchten, bis sich aus der Lösung in der Kälte Krystalle abschieden. Dann wurde mit wenig Alkohol verrieben, die Krystalle abgepreßt, über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet und aus absol. Alkohol umkrystallisiert.

o.1122 g Sbst.: 0.1251 g AgCl. — $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$. Ber. Cl 27.59. Gef. Cl 27.58.

Das Dihydrochlorid bildet feine, weiße Nadeln, die sich gegen 240° zersetzen. Tschitschibabin hat ein Chlorid vom Schmp. 60° aus alkohol. Salzsäure durch Fällen mit Äther gewonnen; wir erhielten aus einer ziemlich starken alkohol. Salzsäure mit Äther Nadeln, die sich oberhalb 230° zersetzen.

Das α -[Amino-benzyl]-pyridin bildet ein Mono- und ein Dipikrat, die sich beide leicht rein gewinnen lassen.

0.5 g [Amino-benzyl]-pyridin wurden in alkohol. Lösung mit 0.6 g Pikrinsäure, gleichfalls in Alkohol gelöst, versetzt. Es fielen bräunlichgelbe Spießel, die meist in Büscheln oder Drusen angeordnet waren und bei 141° schmolzen. Es lag das Monopikrat vor.

o.1301 g Sbst.: 0.2477 g CO_2 , 0.0427 g H_2O .

$C_{18}H_{16}O_7N_5$. Ber. C 52.27, H 3.66. Gef. C 51.93, H 3.67.

Wurde das Filtrat vom Monopikrat mit alkohol. Pikrinsäure-Lösung versetzt, so fiel das Dipikrat, das auch bei Anwendung von 1.2 g Pikrinsäure auf 0.5 g [Amino-benzyl]-pyridin gewonnen wurde. Das Dipikrat ist noch schwerer löslich in Alkohol als die Mono-Verbindung; es bildet feine, rein gelbe Nadeln, während die viel derberen Spießel des Mono-Derivats eine ins Goldbraun gehende Farbe besitzen. Das Dipikrat schmolz bei 182–184°.

o.1192 g Sbst.: 0.1951 g CO_2 , 0.0323 g H_2O .

$C_{24}H_{18}O_{14}N_8$. Ber. C 44.85, H 2.82. Gef. C 44.64, H 3.03.

3 g des α -[*p*-Amino-benzyl]-pyridins haben wir mit 31 g Kaliumpermanganat oxydiert; der Benzolkern ist durch die Reduktion der Nitro-Gruppe zum Amino-Rest leichter angreifbar geworden, so daß wir als Oxydationsprodukt die α -Picolinsäure über ihr Kupfersalz isolieren konnten.

α -[*p*-Amino-benzoyl]-pyridin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$.

5 g α -[*p*-Nitro-benzoyl]-pyridin wurden in 5 ccm konz. Salzsäure gelöst und unter Kühlung eine Lösung von 15 g Zinnchlorür in 20 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nun wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und dann die Lösung in der Kälte stehen gelassen. Nach 24 Stdn. waren gelbliche, feine Krystalle eines Zinndoppelsalzes ausgefallen; sie wurden abgenutscht und vorsichtig mit Alkali versetzt, worauf sich zuerst Zinndioxyd und, nachdem dies wieder in Lösung gegangen war, gelbe Flocken abschieden. Diese wurden mit Äther aufgenommen, und der intensiv gelben, ätherischen Lösung die Base wieder durch Salzsäure entzogen. Auf Zusatz von Alkali fiel ein gelber, krystallinischer Stoff aus, der aus viel heißem Wasser umkrystallisiert wurde; so ließen sich feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 138° gewinnen. Aus heißem Alkohol krystallisierten gelbe, glänzende Oktaeder. Die Ausbeute war gut.

0.2047 g Sbst.: 0.5448 g CO_2 , 0.0952 g H_2O . — 0.1260 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 754 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Ber. C 72.69, H 5.09, N 14.14. Gef. C 72.58, H 5.20, N 14.0.

Das α -[*p*-Amino-benzoyl]-pyridin ist leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Es löst sich in wenig Salzsäure mit einer orangeroten Farbe, auf Zusatz von mehr Salzsäure schlägt die Farbe in hellgelb um. Offenbar entspricht die rote Farbe dem einbasischen, die gelbe dem zweibasischen Salz. Durch Abrauchen mit Salzsäure gelang es uns, ein Dihydrochlorid zu erhalten.

0.1257 g Sbst.: 0.1336 g AgCl . — $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, 2 HCl . Ber. Cl 26.17. Gef. Cl 26.29.

Zunächst bildete das Salz gelbe Nadeln, die nach vorherigem Sintern oberhalb 190° schmolzen; sie färben sich aber bei dem Umkrystallisieren aus Alkohol, bei längerem Stehen usw. orange bis rostrot, ohne daß der Salzsäure-Gehalt sich wesentlich ändert. Wir nehmen trotzdem an, daß das Salz partiell dissoziiert und in das rote Monohydrochlorid übergeht. Um festzustellen, ob eine solche Dissoziation leicht statt hat, haben wir 0.5 g des Dihydrochlorids mehrere Stunden mit 30 ccm Alkohol gekocht und so rostrote Nadeln erhalten, die ebenfalls oberhalb 190° schmolzen. Das Dihydrochlorid hatte sich zum größten Teil, aber nicht völlig, in das Monohydrochlorid verwandelt, wie der Chlor-Gehalt beweist.

0.1204 g Sbst.: 0.0193 g Cl. — $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, HCl . Ber. Cl 15.12. Gef. Cl 16.03.

Wir zweifeln nicht, daß bei wiederholtem Kochen mit frischem Alkohol sich das reine Monohydrochlorid gewinnen lassen würde; wir konnten diese Versuche wegen Materialmangels nicht durchführen.

Mit überschüssiger Pikrinsäure in alkohol. Lösung erhielten wir ein Dipikrat in Form ockerbrauner Nadelchen vom Schmp. 181°.

0.0838 g Sbst.: 0.1337 g CO_2 , 0.0196 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_{18}\text{N}_8$. Ber. C 43.89, H 2.46. Gef. C 43.51, H 2.62.

γ -[*p*-Amino-benzyl]-pyridin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$.

Wir haben zu der Darstellung dieser Base das Gemenge der α - und γ -[Nitro-benzoyl]-pyridine verwandt, das nach dem Auskrystallisieren der Hauptmenge des α -Derivates zurückblieb. Die Isolierung der γ -Verbindung gelang leicht über ihr schwer lösliches Zinndoppelsalz:

82 g des genannten Gemenges wurden in 40 ccm konz. Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 200 g Zinnchlorür in 470 ccm konz. Salzsäure versetzt. Es schied sich ein zähes, gelbes Öl ab, das durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung gebracht und weiter 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Diese Mischung wurde bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen; über Nacht hatte sich ein zähes, braunes Öl zu Boden gesetzt. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit konnte es durch Verreiben mit wenig Methylalkohol und energisches Abkühlen zur Krystallisation gebracht und die Krystalle durch Abpressen auf Ton von den anhaftenden Mutterlaugen befreit werden. Aus der abdekantierten Lösung ließ sich bei energischem Abkühlen noch mehr Zinndoppelsalz als Öl oder krystallisiert gewinnen, das meist zum größten Teil auch aus γ -Derivat bestand und getrennt weiter verarbeitet wurde.

Das Zinndoppelsalz wurde mit überschüssigem Alkali versetzt, bis alle abgeschiedenen Zinnoxide wieder in Lösung gegangen waren. Es blieb ein bräunlich-flockiger Niederschlag, der mit Äther aufgenommen wurde. Wurde die ätherische Lösung getrocknet und auf etwa 50 ccm eingengt, so krystallisierte nach dem Erkalten ein gelblicher Stoff aus, der mit wenig Äther gewaschen und dann aus Äther oder Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute betrug 11 g.

0.1009 g Sbst.: 0.2895 g CO₂, 0.0589 g H₂O. — 0.0968 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₂H₁₂N₂. Ber. C 78.22, H 6.57, N 15.22. Gef. C 78.25, H 6.53, N 15.35.

Das γ -[*p*-Amino-benzyl]-pyridin krystallisierte in farblosen Nadeln, die bei 158—159° schmolzen (Tschitschibabin: 152—153°). Es ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, Benzol und Wasser.

Das salzsaure Salz wurde in derselben Weise wie bei der α -Verbindung dargestellt; es enthielt 2 Mol. Salzsäure.

0.1001 g Sbst.: 0.1108 g AgCl. — C₁₂H₁₄N₂Cl₂. Ber. Cl 27.58. Gef. Cl 27.38.

Das Dihydrochlorid bildete weiße Krystalle, die nach vorheriger Braunfärbung bei 265—268° unter Zersetzung schmolzen.

Das Monopikrat wurde aus den äquivalenten Mengen der Base und der Pikrinsäure in heißer alkohol. Lösung als rotes Öl erhalten, das bei dem Erkalten alsbald erstarrte. Aus Alkohol krystallisierte es in ziegelroten Prismen, die sternförmig angeordnet waren und bei 153° schmolzen.

0.1058 g Sbst.: 0.2034 g CO₂, 0.0319 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₇N₅. Ber. C 52.27, H 3.66. Gef. C 52.43, H 3.38.

In heißem Alkohol löst sich das Salz mit grünlichgelber Farbe.

Das Dipikrat wurde aus 0.5 g Base und 1.2 g Pikrinsäure in alkohol. Lösung dargestellt; es bildete intensiv gelbe Nadeln, die bereits gegen 160° sinterten und bei etwa 194° schmolzen.

0.1432 g Sbst.: 0.2350 g CO₂, 0.0384 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₁₄N₈. Ber. C 44.85, H 2.82. Gef. C 44.77, H 3.00.

γ -[*p*-Nitro-benzoyl]-pyridin, NO₂.C₆H₄.CO.C₅H₄N.

Das Gemenge von α - und γ -[Nitro-benzyl]-pyridin wurde von dem ersteren durch längeres Krystallisierenlassen möglichst befreit und dann in der bei der α -Verbindung beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert. Durch Alkohol wurde überschüssiges Permanganat entfernt; aus dem Braunstein filtrierten Lösung schied sich nach dem Erkalten ein rotes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde 4—5 Stdn. über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und dann eingengt. Aus der ziemlich konzentrierten Lösung schied sich meist

das γ -[*p*-Nitro-benzoyl]-pyridin fast rein ab. Aus den Mutterlaugen ließ sich die α -Verbindung isolieren. Wurde die zunächst erhaltene ätherische Lösung nicht nur flüchtig getrocknet, sondern längere Zeit über gekörntem Kaliumcarbonat stehen gelassen, so schied sich schon während des Trocknens das α -Isomere ab. In trockenem Äther ist also das α -Derivat offenbar schwerer löslich als die γ -Verbindung, während bei Äther, der noch etwas Feuchtigkeit enthält, das Umgekehrte der Fall zu sein scheint. Die Ausbeute an γ -[Nitro-benzoyl]-pyridin war wechselnd und betrug etwa 10–20% des der Oxydation unterworfenen Rohproduktes.

0.1408 g Subst.: 0.3266 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1205 g Subst.: 13.2 ccm N (23°, 747 mm).

C₁₂H₈O₃N₂. Ber. C 63.13, H 3.54, N 12.28. Gef. C 63.28, H 3.78, N 12.17.

Das γ -[*p*-Nitro-benzoyl]-pyridin krystallisierte in langen, flachen Nadeln, die bei 121–122° schmolzen (Tschitschibabin: 123–124°); es löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Wasser.

Das Hydrochlorid wurde durch vorsichtiges Abrauchen der salzsauren Lösung des Ketons und Verreiben des teilweise krystallisierten Rückstandes mit Alkohol in Form derber, farbloser Prismen erhalten, die nach vorherigem Sintern bei 202° schmolzen.

0.1054 g Subst.: 0.0571 g AgCl. — C₁₂H₈O₃N₂Cl. Ber. Cl 13.00. Gef. Cl 13.00.

Das Phenyl-hydrazon des γ -[*p*-Nitro-benzoyl]-pyridins ließ sich durch Zusammengeben der Komponenten in Eisessig gewinnen. Die Lösung färbte sich intensiv rot, trübte sich, und allmählich krystallisierte der neue Stoff aus. Nach 3-stdg. Stehen wurde durch Zugabe von Wasser die Abscheidung vervollständigt. Die Ausbeute entsprach annähernd der Theorie. Aus heißem Alkohol wurden orangerote Prismen vom Schmp. 226° erhalten.

0.0947 g Subst.: 0.2354 g CO₂, 0.0343 g H₂O. — 0.1080 g Subst.: 16.3 ccm N (15°, 754 mm).

C₁₈H₁₄O₂N₄. Ber. C 67.90, H 4.43, N 17.62. Gef. C 67.79, H 4.07, N 17.80.

Das Phenyl-hydrazon ist unlöslich in Wasser, Alkalien und verd. Säuren, löslich in starker Salzsäure; in konz. Schwefelsäure löst es sich mit intensiver blaugrüner Farbe.

Das Oxim des γ -[*p*-Nitro-benzoyl]-pyridins wurde nach der Methode von Schmidt und Söll⁷⁾ dargestellt: 2 g des Ketons wurden mit 0.6 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und überschüssigem Bariumcarbonat innig verrieben und in 80 ccm Alkohol 5 Stdn. gekocht. Von dem überschüssigen Bariumcarbonat wurde abfiltriert und die Lösung auf etwa ein Drittel eingengt. Es schieden sich feine, farblose Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 209° schmolzen. Ausbeute fast theoretisch.

0.1218 g Subst.: 0.2637 g CO₂, 0.0405 g H₂O. — 0.1062 g Subst.: 16.5 ccm N (20°, 730 mm).

C₁₂H₉O₃N₃. Ber. C 59.24, H 3.73, N 17.29. Gef. C 59.07, H 3.72, N 17.33.

Das Oxim ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, weniger leicht in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Versuche, das Phenyl-hydrazon oder das Oxim zu reduzieren, um zu der Leuko-Base eines dem Auramin ähnlichen Farbstoffes zu gelangen, hatten keinen Erfolg.

γ -[*p*-Amino-benzoyl]-pyridin, NH₂.C₆H₄.CO.C₅H₄N.

Die Reduktion des Nitro-ketons haben wir mit Zinnchlorür und Salzsäure wie bei dem α -Derivat oder bequemer mit Schwefelammonium durchgeführt. Hierzu wurde das Nitro-Derivat in Alkohol gelöst, etwas konz. Ammoniak zugegeben und in die erwärmte Lösung ein langsamer

⁷⁾ J. Schmidt und J. Söll, B. 40, 2455 [1907].

Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung färbte sich bald rot, trübte sich und schied nach einiger Zeit einen gelben Stoff ab, der bisweilen wieder in Lösung ging. Wenn reichlich Schwefelwasserstoff eingeleitet war, wurde die Flüssigkeit noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, dann das Amin mit Wasser gefällt und die Hauptmenge des Alkohols verjagt, wobei die rote Farbe der Lösung verschwand. Nach dem Erkalten hatte sich das Amin in sehr guter Ausbeute abgeschieden. Zur Reinigung wurde es aus Äther oder Wasser umkrystallisiert.

0.0898 g Sbst.: 0.2400 g CO₂, 0.0397 g H₂O. — 0.0994 g Sbst.: 12.5 ccm N (23°, 747 mm).

C₁₂H₁₀ON₂. Ber. C 72.69, H 5.09, N 14.14. Gef. C 72.89, H 4.95, N 14.20.

Das γ -[*p*-Amino-benzoyl]-pyridin krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 154–155°. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther, Essigester, Chloroform und Wasser, recht schwer in Benzol und Petroläther. Die gelbe, wäßrige Lösung färbt sich mit wenig Salzsäure gelbstichig rot, mit mehr Salzsäure hellgelb.

Das γ -[Amino-benzoyl]-pyridin gab im Gegensatz zu dem α -Derivat nur ein beständiges Monopikrat. Zwar fiel auch zunächst aus der alkohol. Lösung auf Zusatz der äquivalenten Menge Pikrinsäure ein brauner Niederschlag des Monopikrats, und dessen Farbe schlug auf nochmaligen Zusatz der gleichen Menge Pikrinsäure in hellgelb um, doch wurden durch Umkrystallisieren dieses gelben Körpers aus Alkohol wieder die braungelben Nadeln des Monopikrats erhalten. Schmp. 186°.

0.0992 g Sbst.: 0.1850 g CO₂, 0.0291 g H₂O. — 0.0939 g Sbst.: 13.5 ccm N (21°, 745 mm).

C₁₈H₁₈O₈N₅. Ber. C 50.56, H 3.07, N 16.40. Gef. C 50.84, H 3.28, N 16.30.

Das Hydrochlorid enthält im Gegensatz zur α -Verbindung nur 1 Mol. Salzsäure und ist intensiv rotgelb gefärbt. Zwar entstanden ferner bei dem Eindunsten mit starker Salzsäure farblose Krystalle, die wahrscheinlich das Dihydrochlorid darstellten, doch verwandelten sie sich offenbar sehr leicht durch Hydrolyse in das rotgelbe Monohydrochlorid zurück, während dieselbe Umwandlung bei dem α -Derivat sehr viel schwerer erfolgte. Wurde das γ -[*p*-Amino-benzoyl]-pyridin mit überschüssiger Salzsäure eingedampft, bis Krystalle sich abzuschneiden begannen, und das Gemenge nach dem Erkalten mit wenig Alkohol verrieben, so wurden rotgelbe Krystalle erhalten. Diese wurden bei dem Abpressen auf Ton auffallenderweise farblos, doch lösten sie sich wieder mit roter Farbe in Alkohol, und die rotgelbe Farbe der neu erhaltenen Krystalle war beständig. Schmp. 226°.

0.0992 g Sbst.: 0.0150 g Cl. — C₁₂H₁₁ON₂Cl. Ber. Cl 15.11. Gef. Cl 15.12.

Das Hydrochlorid löste sich in Wasser mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in hellgelb umschlug.