

schwunden, CCl_4 wird abdestilliert, wobei im ganzen 6 g HBr abgespalten wurden; der Rückstand ist ein dickflüssiger, fast farbloser Sirup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das Produkt wird daher mit 100 ccm 4.5-proz. alkohol. Natronlauge behandelt und das ausfallende Gemisch von Chlornatrium und Bromnatrium (10 g) abgesaugt, der Alkohol völlig abdestilliert, der Rückstand nach Neutralisation mit konz. Salzsäure aus 30 ccm Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten werden 12.5 g lufttrocknes Natriumsalz der *ms*-Tetracen-sulfonsäure, $\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_8 \end{matrix} \text{C} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$, erhalten, das in Alkohol sehr leicht, in Wasser schwerer löslich und aus letzterem 1 : 5 bequem umkrystallisierbar ist. Die Lösung des Na-Salzes gibt mit Bariumchlorid das noch schwerer lösliche Ba-Salz.

Na-Salz: 0.2177 g Sbst.: 0.0248 g H_2O . — 0.1928 g Sbst. (wasser-frei): 0.0491 g SO_4Na_2 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 11.25, Na (wasser-frei) 8.1. Gef. H_2O 11.39, Na 8.24.

Ba-Salz: 0.2380 g Sbst.: 0.0424 g H_2O . — 0.1300 g Sbst. (wasser-frei): 0.0455 g SO_4Ba .

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba} + 8\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 17.94, Ba (wasser-frei) 20.78. Gef. H_2O 17.81, Ba 20.65.

Hydrolyse der *ms*-Tetracen-sulfonsäure: 1.4 g Na-Salz (wasserhaltig) wurden in 25 ccm 50-proz. Schwefelsäure gelöst und mit überhitztem Wasserdampf von 140—150° destilliert; ein Teil des Produktes verharzt dabei; mit den Wasserdämpfen gingen 0.32 g Kohlenwasserstoff über, der bei 99—102° und nach Umkrystallisieren aus Eisessig bei 106—107° schmolz und in alkohol. Lösung ein Pikrat, Schmp. 115—116°, gab; beide Präparate zeigten den gleichen Misch-Schmelzpunkt mit reinem Tetracen bzw. dessen Pikrat. Der Kohlenwasserstoff ist also Tetracen (Ausbeute 40% d. Th.)

Umwandlung der *ms*-Tetracen-sulfonsäure in *ms*-Dibromtetracen: 0.5 g des Na-Salzes (wasserhaltig) werden in 2 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.56 g Brom in 5 ccm Eisessig versetzt; die Brom-Farbe verschwindet schnell; es wird mit Wasser gefällt, der gelbliche Niederschlag (0.45 g) aus 4 ccm Eisessig umkrystallisiert: derbe Blättchen, Schmp. 166—168° und gleicher Misch-Schmelzpunkt mit aus Tetracen gewonnenem Dibrom-tetracen (vgl. 1. c.).

0.1237 g Sbst.: 0.1369 g AgBr. — $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Ber. Br 47.06. Gef. Br 47.10.

In der Mutterlauge wurde die nach der Gleichung $\text{C}_{14}\text{H}_{13} \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2 + 2\text{HBr} + \text{SO}_4\text{NaH}$ abgespaltene Schwefelsäure bestimmt: ber. 0.41 g SO_4Ba , gef. 0.38 g.

364. Adam Konopnicki und Edwin Plazek: Über die Darstellung des 2.3-Diamino-pyridins durch Aminierung des 3-Amino-pyridins.

(Eingegangen am 11. August 1927.)

In Zusammenhang mit den seit Jahren im hiesigen Institut durchgeführten Untersuchungen über die Änderungen, welche die Einführung des Pyridin-Kernes, statt des Benzol-Kernes, in zusammengesetzten heterocyclischen Systemen hervorruft¹⁾, bemühten wir uns, einige weitere stickstoff-

¹⁾ B. 58, 1724 [1925], 59, 2282 [1926], 52, 485 [1919]; Kosmos (Lwów) 1920, 125.

haltige Orthokondensationsprodukte zu erhalten, zu deren Bildung das damals noch nicht bekannte 2.3-Diamino-pyridin notwendig war.

Da die in unserem Laboratorium durchgeführten Versuche, zu dieser Verbindung über das α -Amino-nicotinsäure-amid mittels der Hofmannschen Hypochlorit-Reaktion zu gelangen, gescheitert waren, und da auch andererseits Tschitschibabin und Bylinkin bei der Reduktion von 2-Amino-3-nitro-pyridin zu keinem positiven Ergebnis²⁾ gelangt waren, versuchten wir die Methode der direkten Aminierung durch Natrium-amid von Tschitschibabin auf das 3-Amino-pyridin zu übertragen. Wir stützten uns dabei auf die Tatsache, daß sich bei der weiteren Einwirkung des Na.NH_2 auf das 2-Amino-pyridin 2.6-Diamino-pyridin bildet³⁾. Daß bei der Aminierung 2.3-Diamino-pyridin und nicht das 3.6-Diamino-pyridin entstehen werde, schien uns wahrscheinlich nach den Ergebnissen der Untersuchungen von O. Seide bei der Aminierung des β -Picolins⁴⁾, bei welcher nur α -Amino- β -picolin gewonnen wird.

Unsere Versuche führten zu einem positiven Resultat. Für die Aminierung ist das Dreifache der berechneten Menge Na.NH_2 notwendig; das Natrium-amid bildet nämlich mit dem 3-Amino-pyridin zunächst das N-Derivat, und erst ein Überschuß bei höherer Temperatur bewirkt die Aminierung. Die Ausbeute ist gering; es wurde nur 1 g reines Diamino-pyridin aus 10 g Amino-pyridin erhalten; weitaus der größte Teil des Ausgangsproduktes wird in unlösliche, harzartige Massen verwandelt. Als Medium für die Reaktion benutzten wir *p*-Cymol.

An diesem Zeitpunkte unserer Arbeit wurden die Untersuchungen von Tschitschibabin und Kirsanow⁵⁾ über die Darstellung des 2.3-Diamino-pyridins durch Reduktion des 2-Amino-3-nitro-pyridins veröffentlicht. Die dort angewandte Methode der Darstellung des 2.3-Diamino-pyridins ist der hier beschriebenen überlegen, da sie leichter zugängliche Ausgangsstoffe benutzt und zu einer besseren Ausbeute führt. Unsere Ergebnisse geben wir dennoch bekannt, da sie von neuem die allgemeine Anwendbarkeit der Tschitschibabinschen Reaktion beweisen; ferner ist es bemerkenswert, daß bei der Aminierung des 3-Amino-pyridins nur 2.3-Diamino-pyridin, nicht aber 3.6-Diamino-pyridin entsteht; zusammen mit den Resultaten von O. Seide⁴⁾ bei der Aminierung des β -Picolins scheint diese Tatsache zu beweisen, daß bei der Aminierung nach Tschitschibabin bei besetzter 3-(β -) Stellung die Aminogruppe nur in die 2-(α -), nicht aber in die 6-(α' -) Stellung tritt.

Beschreibung der Versuche.

Das 3-Amino-pyridin wurde durch Erhitzen der nunmehr⁶⁾ leicht zugänglichen β -Amino-picolinsäure (3-Amino-pyridin-2-carbonsäure) gewonnen. Erhitzt man diese Säure auf 250° in einem Destillierkolben, so geht reines 3-Amino-pyridin über.

Aminierung des 3-Amino-pyridins.

10 g 3-Amino-pyridin, 12 g fein gepulvertes Natrium-amid und 30 ccm *p*-Cymol wurden unter Rückfluß langsam auf dem Ölbad bis zur Ölbad-Temperatur 210° erhitzt und dann 4—5 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Zwischen 110° und 140° findet eine lebhafte NH_3 -Entwicklung

²⁾ C. 1923, III 1020.

³⁾ C. 1915, I 1066.

⁴⁾ B. 57, 1803 [1924].

⁵⁾ B. 60, 771 [1927].

⁶⁾ B. 58, 1728 [1925].

statt, hervorgerufen durch die Bildung des Na-Derivates des 3-Amino-pyridins; das Reaktionsgemisch beginnt zu sieden und bei 190° (Ölbad-Temperatur) Wasserstoff zu entwickeln.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zerlegt, mit HCl angesäuert, vom Cymol abgetrennt, stark alkalisch gemacht und mit je 300 ccm Äther 5-mal ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Bei der Destillation fiel uns, übereinstimmend mit Tschitschibabin, die enorme Flüchtigkeit der Verbindung auf. Der feste Rückstand wurde 1-mal aus Benzol umkrystallisiert; so wurden rein weiße Krystalle vom Schmp. 113° erhalten.

0.1196 g Sbst.: 0.2400 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.0218 g Sbst.: 7.63 ccm N (21.5°, 732.5 mm, bei 24° nach Berl-Burghardt).

Ber. C 55.05, H 6.42, N 38.53. Gef. C 54.72, H 6.57, N 38.3.

Die Verbindung ist ziemlich luft-beständig, färbt sich aber an der Luft etwas grau. Die meisten Salze des 2.3-Diamino-pyridins sind in Wasser leicht löslich; schwer löslich ist das Pikrat (dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 262—264°).

Die Identität der Verbindung mit der von Tschitschibabin wurde mittels des mit Phenanthrenchinon erhaltenen gelben Kondensationsproduktes vom Schmp. 217° bewiesen.

Lwów (Lemberg), Laborat. für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule; April 1927.

365. F. Henrich und Walter Herold:

Beiträge zur Untersuchung und Kenntnis von natürlich vorkommenden Gasen (V. Mitteilung)¹⁾.

[Aus d. Chem. Universitätslaborat. in Erlangen.]

(Eingegangen am 29. August 1927.)

Vor einer Reihe von Jahren hat der eine von uns (Henrich) eine Apparatur beschrieben, in der man den Stickstoff eines „Restgases“ durch Erhitzen mit einem Gemisch von 10 Tln. met. Calcium und 1 Tl. met. Natrium rasch und vollständig absorbieren kann. Diese Apparatur wurde dann später in Gemeinschaft mit G. Prell dadurch verbessert, daß wir an zwei wichtigen Stellen Quecksilber-Dichtungen anbrachten. Dadurch erhielt die Apparatur das in Fig. 1 wiedergegebene Aussehen.

Das von Stickstoff zu befreiende Gasgemisch wird durch das Phosphorpentoxyd-Rohr D in den völlig evakuierten Reaktionsraum eingeführt, wobei die Hähne 3 und 5 geschlossen sind und das Gemisch von 10 Tln. met. Calcium mit 1 Tl. met. Natrium durch den elektrischen Ofen H auf ca. 600—900° erhitzt ist. Die Absorption des Stickstoffs erfolgt sehr schnell und wird durch eine Zirkulation der Restgase über das heiße Metall rasch vervollständigt. Diese Zirkulation wird durch die Antropoffsche Quecksilber-Pumpe A in leicht ersichtlicher Weise dadurch bewerkstelligt, daß der Hahn 1 beim Pumpen zeitweise, die Hähne 3 und 5 dauernd geöffnet sind, während 2 und 6 geschlossen bleiben. Zuletzt bleibt das Gas im Reaktionsraum bis der Ofen erkaltet ist, und wird erst dann in das Eudiometerrohr gepumpt, gemessen und dann durch 1 eventuell in das Geißler-Rohr eingefüllt, wobei nur 2 geöffnet wird, die anderen Leitungen aber geschlossen bleiben.

¹⁾ Die 4 ersten Mitteilungen s. B. 53, 1940 [1920], 55, 3021, 3626 [1922], 56, 1259 [1923].