

Die katalytische Hydrierungs-Kondensation des Pyridins besteht aus folgenden einzelnen Vorgängen: 1. Eigentliche Hydrierung, d. h. die Umwandlung des Pyridin-Ringes in den Piperidin-Ring; 2. Aufspaltung des hydrierten Ringes unter Bildung von Propyl- und Methylgruppen; 3. Alkylierung des Piperidins, die in der Weise zustande kommt, daß die Propylgruppe sich an irgend einer Stelle des Ringes mit Kohlenstoff verknüpft, während die Methylgruppe sich an das Stickstoffatom anlagert und ihn tertiär macht.

Da ähnliche Verhältnisse auch bei der Hydrierung des Chinolins in Gegenwart von Osmium und Ceriumdioxid angetroffen werden, so darf man annehmen, daß die Methode der katalytischen Hydrierungs-Kondensation auch auf viele andere stickstoff-haltige cyclische Verbindungen ausdehnbar sein wird und zur Darstellung von weiteren alkaloid-artigen Produkten dienen kann.

Vom Pyridin-Ring ausgehend, wird man vielleicht nach diesem Verfahren zu einigen bekannten Alkaloiden der Piperidingruppe (z. B. Coniin, Conicein, Pelletierin, Conhydrin, Piperolidin u. dgl.) gelangen und auch manche, bisher noch unbekannte pharmakodynamisch wirksame Stoffe aus Pyridinderivaten synthetisieren können. Die Möglichkeiten für derartige Synthesen sind sogar fast unbegrenzt, wenn man noch andere stickstoff-haltige Verbindungen als Ausgangsmaterial für die katalytischen Hydrierungen verwendet.

Die Produkte, die wir bei der Hydrierung von Pyridin und Chinolin<sup>3)</sup> erhalten haben, werden zur Zeit auf ihre physiologische Wirkung untersucht<sup>4)</sup>.

Die Arbeiten auf diesem Gebiete werden von uns fortgesetzt.

## 67. A. E. Tschitschibabin und I. L. Knunianz: $\alpha$ -Dimethylamino-pyridin und seine Derivate.

(Eingegangen am 2. Januar 1928.)

Das  $\alpha$ -Dimethylamino-pyridin (I) wurde zum erstenmal von Tschitschibabin und Seide<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Natrium-amid und Methyljodid auf das Pyridin dargestellt. Später erhielten Tschitschibabin und R. Konowalowa<sup>2)</sup> methylierte Derivate des  $\alpha$ -Amino-pyridins durch Einwirkung von Methyljodid auf das Natriumderivat des schon fertigen  $\alpha$ -Amino-pyridins. In beiden Fällen wurde das dabei gebildete Gemisch von Mono- und Dimethylamino-pyridin durch Krystallisieren der Pikrate getrennt.

Wegen des Interesses, welches das  $\alpha$ -Dimethylamino-pyridin als Analogon des *N*-Dimethyl-anilins beanspruchen darf, versuchten wir, ein bequemes Darstellungsverfahren dieser Base auszuarbeiten, um ihre Reaktionen ausführlicher untersuchen zu können. Als solches Verfahren ergab sich schließlich die

<sup>3)</sup> Über die Kondensationsprodukte des Chinolins, welche man bei dessen Hydrierung in Gegenwart von Osmium und Cerium erhält, wird bald berichtet werden.

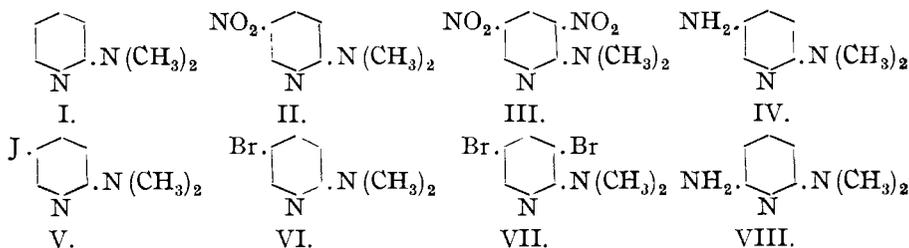
<sup>4)</sup> Die Untersuchung wird im Physiologischen Institut der Universität zu Leningrad von Prof. A. A. Uchtomsky ausgeführt.

<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1216 [1914].

<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **53**, 193 [1922].

Darstellung aus dem Natriumderivat des  $\alpha$ -Amino-pyridins und Dimethylsulfat, wobei sich das Dimethylamino-pyridin vom Monomethylamino- und Amino-pyridin nach Umwandlung der beiden letzteren Basen in ihre Acetylderivate mittels Acetanhydrids durch fraktionierte Destillation leicht in reinem Zustande abtrennen ließ. Auf diese Weise kann völlig reines Dimethylamino-pyridin verhältnismäßig glatt und leicht mit einer Ausbeute von 40–50% d. Th. erhalten werden. Aus den Acetylderivaten kann man ein wenig Monomethylamino-pyridin ausscheiden, und aus dem Reaktionsprodukt außerdem noch eine kleine Menge methyliertes  $\alpha$ -Pyridon-imid erhalten.

Vom *N*-Dimethyl-anilin unterscheidet sich das  $\alpha$ -Dimethylamino-pyridin vor allem dadurch, daß es mit salpetriger Säure keine Nitrosoverbindung gibt, was etwas unerwartet ist, wenn man die äußerst leichte Nitrosierung des  $\alpha, \alpha'$ -Diamino-pyridins in Betracht zieht<sup>3)</sup>. Noch unerwarteter muß allerdings die Unfähigkeit des Dimethylamino-pyridins erscheinen, mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe zu liefern, während das  $\alpha$ -Oxy-pyridin diese Fähigkeit besitzt<sup>4)</sup>.



Das  $\alpha$ -Dimethylamino-pyridin wird dagegen sehr leicht nitriert. Als erstes Nitrierungsprodukt bildet sich das Mononitro-dimethylamino-pyridin II, welches mit einer Ausbeute von 90% der theoretischen erhalten werden kann. Auch durch sorgfältigste Untersuchung des Nitrierungsproduktes gelang es uns nicht, die Gegenwart eines zweiten Isomeren dieser Mononitroverbindung nachzuweisen; man darf deshalb überzeugt sein, daß wenn sich eine solche Verbindung überhaupt bildet, dies nur in äußerst kleinen Mengen geschehen kann. Bei weiterem Nitrieren wird eine Dinitroverbindung erhalten, für welche die Formel III anzunehmen ist, da beim  $\alpha$ -Amino-pyridin und dessen Derivaten die substituierenden Gruppen ausschließlich in die beiden  $\beta$ -Stellungen des Pyridinkerns eintreten.

Die Reduktion des Mononitro-dimethylamino-pyridins mit Zinn und Salzsäure unter den Bedingungen, welche von Tschitschibabin und Kirssanow<sup>5)</sup> bei der Reduktion von Nitro- $\alpha$ -amino-pyridinen angewandt wurden, ergibt mit Ausbeuten bis zu 80% d. Th. das  $\beta'$ -Amino- $\alpha$ -dimethylamino-pyridin (IV), welches ein an der Luft ziemlich beständiges Salz bildet, das auf 1 Mol. der Base 2 Mol. Salzsäure enthält. Die freie Base da-

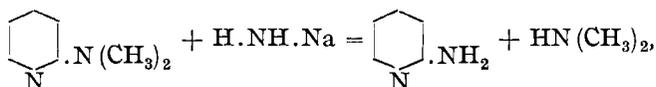
<sup>3)</sup> Tschitschibabin, Seide, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 534 [1920].

<sup>4)</sup> Mills und Widdows, Journ. chem. Soc. London **93**, 1372 [1908]; Tschitschibabin und Persitz, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 301 [1925], haben bereits die Unfähigkeit des Benzol-diazoamino-pyridins zur Umlagerung in Azofarbstoffe bewiesen, in welche als zweite Komponente der Rest des  $\alpha$ -Amino-pyridins eingetreten ist.

<sup>5)</sup> B. **60**, 760 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 405 [1927].

gegen verändert sich sehr leicht an der Luft infolge von Oxydation, besonders leicht aber in Lösungen. Die Base vermag Diazoverbindungen zu bilden, welche die Eigenschaften der aromatischen Diazoverbindungen haben, und sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen verbinden. Mit Kaliumjodid gibt das diazotierte Amino-dimethylamino-pyridin leicht das Jod-dimethylamino-pyridin V und mit Bromwasserstoff nach Sandmeyer ein analoges Brom-Derivat. Letzteres bildet sich gleichzeitig mit dem Dibrom-dimethylamino-pyridin VII auch beim direkten Bromieren des Dimethylamino-pyridins. Die Struktur der Monobrom-Verbindung als  $\beta'$ -Brom- $\alpha$ -dimethylamino-pyridin (VI) ließ sich dadurch beweisen, daß dieselbe Verbindung von uns auch durch Methylieren des Brom-amino-pyridins erhalten wurde, welches von Tschitschibabin und W. Tiaschelowa<sup>6)</sup> dargestellt und für welches unbestreitbar die Struktur des  $\beta'$ -Brom- $\alpha$ -amino-pyridins festgestellt wurde.

Wir haben ferner den Versuch gemacht, das  $\alpha$ -Amino- $\alpha'$ -dimethylamino-pyridin (VIII) durch Aminieren des  $\alpha$ -Dimethylamino-pyridins mit Natrium-amid zu erhalten; doch zeigte es sich, daß hier die Reaktion in anderer Richtung verlief. Als Reaktionsprodukt wurde das  $\alpha, \alpha'$ -Diamino-pyridin erhalten. Wahrscheinlich besteht die erste Phase dieser Reaktion in der Bildung von  $\alpha$ -Amino-pyridin:



welches dann mit einem zweiten Molekül Natrium-amid das Natriumderivat des Diamino-pyridins liefert. Diese Annahme wird durch die gleichzeitige Bildung bedeutender Mengen Dimethylamin bei der Reaktion bewiesen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des $\alpha$ -Dimethylamino-pyridins (I).

In einen Rundkolben von 1.5 l Inhalt wurden 10.5 g ( $1/2$  Mol.) gepulvertes Natrium-amid eingetragen und so viel absol. Äther zugesetzt, daß das Natrium-amid mit einer Äther-Schicht überdeckt war; dann wurde langsam eine ätherische Lösung von 47 g  $\alpha$ -Amino-pyridin ( $1/2$  Mol.) eingetropft, wobei heftiges Aufkochen, Ammoniak-Entwicklung und Ausscheidung des Natriumderivates vom Amino-pyridin eintraten. Dann wurde das Gemisch bis zum Verschwinden des Ammoniak-Geruchs (ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stdn.) am Rückflußkühler gekocht und hiernach langsam und tropfenweise unter Umschütteln des Kolbens eine Lösung von 31 g Dimethylsulfat ( $1/2$  Mol. — unter der Voraussetzung, daß das Dimethylsulfat mit beiden Methylen reagiert) in 100 ccm Äther zugesetzt, was ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stdn. dauerte. Nachdem das Gemisch dann noch 1 Stde. auf einem Wasserbade gekocht hatte, wurden nochmals 19.5 g ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) Natrium-amid eingetragen, das Gemisch bis zum Verschwinden des Ammoniak-Geruchs gekocht ( $2-2\frac{1}{2}$  Stdn.) und wiederum sehr langsam eine Lösung von 31.5 g Dimethylsulfat in 100 ccm Äther zugegossen. Die Reaktion geht noch heftiger als in der ersten Phase vor sich, und die Lösung wird dunkel. Nach dem Eingießen der gesamten Menge des

<sup>6)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 495 [1920].

Dimethylsulfats wurde das Gemisch noch 2 Stdn. gekocht, und dann Wasser (etwa 450 ccm) bis zur Auflösung des ausgefallenen Natriumsulfats zugesetzt. Nach der Trennung der beiden Schichten wurde die wäßrige Schicht 2-mal mit Äther extrahiert; aus den vereinigten ätherischen Lösungen wurden die Basen mit verd. Salzsäure extrahiert. Dabei wird die ätherische Lösung hell, die saure Lösung dunkel, und es scheidet sich ein wenig dunkles Harz ab.

Die saure Lösung wurde mit Pottasche zerlegt; das ausgeschiedene Öl abgetrennt und die Lösung mit Äther ausgezogen. Das Öl und die ätherische Lösung wurden mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 37 g Öl, welches mit 38 g Essigsäure-anhydrid  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht wurde; schließlich wurde das Gemisch im Vakuum unter 15 mm Druck fraktioniert. Zuerst — ungefähr bis  $100^{\circ}$  — destillierte ein Gemisch von Dimethylamino-pyridin mit Essigsäure-anhydrid über, dann erhöhte sich die Temperatur rasch, und bei  $150-155^{\circ}$  folgten nunmehr die Acetyl-derivate des Monomethylanino- und des Amino-pyridins. Das Dimethylamino-pyridin läßt sich nur schwer durch Fraktionieren vom Essigsäure-anhydrid trennen; das Gemisch dieser beiden Substanzen wurde deshalb mit Sodalösung bis zum völligen Entfernen des Essigsäure-anhydrids behandelt, dann mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 15 mm Druck ging alles bei  $88^{\circ}$  über. Ausbeute 20.5 g oder 48.5% d. Th. Außerdem wurden 4 g fast reines [Methyl-acetyl-amino]-pyridin erhalten.

#### Nitrierung des $\alpha$ -Dimethylamino-pyridins.

Zu einer mit Eiswasser abgekühlten Lösung von 30 g Dimethylamino pyridin in 50 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 wurde langsam ein Gemisch von 10 ccm Schwefelsäure und 17 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 zugesetzt. Die Temperatur beim Nitrieren wurde nicht höher als  $5^{\circ}$  gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Lösung 3 Stdn. in Eiswasser stehen gelassen, dann mit Wasser auf 450 ccm verdünnt und mit Ammoniak schwach übersättigt. Nach dem Abkühlen des Gemisches auf  $0^{\circ}$  wurde der ausgeschiedene gelbe Niederschlag abgesogen, mit ein wenig Wasser gewaschen und dann getrocknet. Die Ausbeute betrug 37.8 g oder 90% der Theorie.

Das Nitroprodukt haben wir der Destillation mit Wasserdampf unterworfen in der Hoffnung, auf diese Weise zwei Isomere zu trennen. Die Nitroverbindung ging auch ziemlich leicht mit den Wasserdämpfen über und krystallisierte bereits im Rohr des Kühlers. Während der Destillation wurde von Zeit zu Zeit der Schmelzpunkt des überdestillierenden Produktes bestimmt, der jedoch stets konstant bei  $154-155^{\circ}$  blieb. Ein sehr kleiner Rückstand im Kolben stellte dieselbe, wenn auch etwas weniger reine Substanz dar, da er nach 1-maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei  $151-154^{\circ}$  schmolz. Das wäßrige Destillat wurde stark mit Salzsäure angesäuert und durch Abdampfen eingeeengt. Beim Neutralisieren mit Ätzkali schied sich noch eine kleine Menge derselben Substanz aus. Die Gegenwart eines zweiten Isomeren war also nicht nachzuweisen.

Das  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -dimethylamino-pyridin (II) kann aus heißem Wasser, Alkohol oder aus 40-proz. Essigsäure umkrystallisiert werden; in Äther und in Benzol ist es schwer löslich. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wird es in langen, gelben, zu feder-artigen Aggregaten zusammengewachsenen Nadeln erhalten, welche bei  $154-155^{\circ}$  schmelzen.

0.1274 g Sbst.: 0.2344 g CO<sub>2</sub>, 0.0651 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 50.26, H 5.38. Gef. C 50.23, H 5.67.

#### Nitrieren mit 2 Mol. Salpetersäure.

3 g der Base wurden in 10 ccm Schwefelsäure gelöst und dann ein Gemisch von 4 ccm Schwefelsäure mit 3.38 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 portionsweise zugesetzt. Das Gemisch blieb  $\frac{1}{2}$  Stde. in Eiswasser stehen: dann wurde es mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, wobei kleine, gelbe Nadeln der Dinitro-Verbindung ausfielen. Diese Substanz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in heißem; in Äther, Benzol und Petroläther ist sie fast unlöslich, löslich dagegen in heißem Alkohol und in 80-proz. Essigsäure. Beim Umlösen aus letzterer unter Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Vol. Wasser krystallisierte das  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dinitro- $\alpha$ -dimethylamino-pyridin (III) in Nadeln vom Schmp. 125–126°. Ausbeute 3.4 g.

0.1809 g Sbst.: 0.2621 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 39.62, H 3.77. Gef. C 39.51, H 4.08.

#### Reduktion des $\beta$ -Mononitro- $\alpha$ -dimethylamino-pyridins.

10 g Mononitro-Verbindung wurden in 150 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 aufgelöst und sofort 38.3 g granuliertes Zinn zugesetzt. Nachdem die Selbsterwärmung aufgehört hatte, wurde der Kolben auf einem Wasserbade unter anhaltendem Umschütteln erwärmt, bis das Zinn fast vollständig in Lösung gegangen war. Schließlich wurde der Kolben auf einem Drahtnetz am Rückflußkühler gekocht, wobei nach dem Lösen des Zinns noch 80 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 zugesetzt wurden. Nach dem Erkalten krystallisierte das Stannit des  $\beta'$ -Amino- $\alpha$ -dimethylamino-pyridins in schön ausgebildeten, schwach gelben Nadeln aus, welche in starker Salzsäure in der Kälte fast unlöslich sind. Beim Eindampfen der Mutterlauge krystallisierte fast gar nichts mehr aus.

Das aus 20-proz. Salzsäure umkrystallisierte Stannit stellt lange, ungefärbte Nadeln dar, die bei 148–150° schmelzen. Es wurde in Wasser aufgelöst und die schwach opaleszierende Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die Lösung wurde vom Zinnmonosulfid abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei im Kolben eine mikrokristallinische Masse des Chlorhydrats der neuen Base übrig blieb (13 g). Dieses Salz krystallisierte aus wäßrigem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 225–226°.

0.2110 g Sbst.: 0.2879 g AgCl. — C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, 2 HCl. Ber. Cl 33.77. Gef. Cl 33.71.

Die Abscheidung der freien Base (IV) aus ihrem Chlorhydrat wurde in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre ausgeführt. Das Salz wurde in wenig Wasser gelöst und mit einem kleinen Überschuß an Pottasche zerlegt. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit und Trocknen des Rückstandes im Vakuum wurde die Masse mit heißem Benzol extrahiert. Aus letzterem krystallisierte die Base beim Einengen in fast ungefärbten Nadeln vom Schmp. 55–56°. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, gut löslich auch in Benzol und in Alkohol. Gegen den Luft-Sauerstoff ist sie sehr empfindlich. Beim Aufbewahren an der Luft färbt sie sich erst rot, und dann verharzt sie. In starker Schwefelsäure löst sich die Base mit violetter Färbung auf.

### Diazotieren und Diazoreaktionen des $\beta'$ -Amino- $\alpha$ -dimethylamino-pyridins.

Das  $\beta'$ -Amino- $\alpha$ -dimethylamino-pyridin läßt sich leicht unter den bei aromatischen Aminen üblichen Bedingungen diazotieren. Die erhaltenen Diazolösungen geben mit Aminen und mit Phenolen Azofarbstoffe und zeigen auch die anderen bekannten Diazoreaktionen unter Stickstoff-Entwicklung.

#### Darstellung des $\beta'$ -Jod- $\alpha$ -dimethylamino-pyridins (V).

2 g des oben beschriebenen Chlorhydrats wurden in einem Gemisch von 2.7 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 und 5 ccm Wasser gelöst; zu der bis auf 0° abgekühlten Lösung wurde dann tropfenweise eine Lösung von 0.69 g Natriumnitrit in 1.5 ccm Wasser zugesetzt. Die erhaltene Diazolösung wurde in eine Lösung von 1.8 g Kaliumjodid in 8 ccm Wasser eingegossen, das Gemisch etwa 3 Stdn. stehen gelassen, dann mit Ammoniak alkalisiert und das Jod-dimethylamino-pyridin mit Wasserdampf übergetrieben. Es ging hierbei in Form eines Öles über, krystallisierte aber nach dem Erkalten des Destillates in kleinen, ungefärbten Nadeln vom Schmp. 55—56°. Nach dem Abfiltrieren der Krystalle wurde die in Lösung gebliebene Base durch Abdampfen in saurer Lösung und Fällen der eingeeengten Lösung mit Ätzalkali gewonnen. Die Ausbeute beträgt 1.2 g oder 51% d. Th. Die Verbindung ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln: Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, Chloroform, etwas schwerer in Petroläther; sie bildet dünne, ungefärbte Nadeln vom Schmp. 55°.

0.2544 g Sbst.: 0.3183 g CO<sub>2</sub>, 0.0883 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. C 33.87, H 3.63. Gef. C 33.74, H 3.86.

#### Darstellung des $\beta'$ -Brom- $\alpha$ -dimethylamino-pyridins (VI).

2 g  $\beta'$ -Amino- $\alpha$ -dimethylamino-pyridin-Chlorhydrat wurden auf dieselbe Weise, wie oben beschrieben, diazotiert; dann wurde die Diazolösung in eine nach Sandmeyer frisch dargestellte Kupferbromür-Lösung eingegossen. Nach Übersättigen mit Ammoniak wurde die Bromverbindung mit Wasserdampf übergetrieben. Sie ging als Öl über, welches nach dem Abkühlen mit Schneewasser krystallisierte. Die Löslichkeit der brom-haltigen Base ist qualitativ im allgemeinen dieselbe wie bei dem Jod-Derivat. Beim Krystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Wasser wurde das Bromprodukt in ungefärbten Nadeln vom Schmp. 42—43° erhalten. Die Ausbeute war = 1.11 g oder etwa 58% d. Th. Das Brom-dimethylamino-pyridin besitzt einen starken, eigenartigen Geruch.

0.2039 g Sbst.: 0.3112 g CO<sub>2</sub>, 0.0839 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 41.79, H 4.48. Gef. C 41.62, H 4.57.

#### Bromieren des $\alpha$ -Dimethylamino-pyridins.

Zu einer Lösung von 2 g Base in 10 ccm 20-proz. Schwefelsäure wurden langsam und unter Abkühlen 2.75 g Brom zugesetzt. Das Brom entfärbte sich rasch, wobei sofort schwer lösliche Sulfate von Bromierungsprodukten ausfielen. Nach dem Zusatz der ganzen Brommenge wurde der Kolben 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; nach Versetzen mit einigen Tropfen Natrium-thiosulfat-Lösung bis zum Entfärben des Gemisches wurde mit Ammoniak übersättigt und mit Wasserdampf destilliert.

Das in den ersten Anteilen des Destillates übergehende Öl erstarrte beim Erkalten. Die zwischen Filtrierpapier abgepreßten Krystalle stellten das oben beschriebene  $\beta'$ -Brom- $\alpha$ -dimethylamino-pyridin (VI) vom Schmp. 42–43° dar. Das in den späteren Anteilen des Destillats übergehende Öl erstarrte beim Abkühlen nicht mehr. Es war ein Gemisch von Mono- und Dibromderivat, welches in Form der Pikrate getrennt werden konnte. Das Öl wurde in Äthylalkohol oder noch besser in Methylalkohol aufgelöst und mit einem kleinen Überschuß an gesättigter Pikrinsäure-Lösung versetzt. Beim Stehen schied sich das Monobrom-dimethylamino-pyridin-Pikrat, das in Methylalkohol fast unlöslich ist, in Krystallen vom Schmp. 208° aus. Ein identisches Pikrat wird auch aus dem aus  $\beta'$ -Amino- $\alpha$ -dimethylamino-pyridin dargestellten Brom-dimethylamino-pyridin erhalten.

Beim Einengen der Mutterlauge fiel das Pikrat des  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -dimethylamino-pyridins (VII) in Würfeln vom Schmp. 185–186° aus. 0.1701 g Subst.: 21.09 ccm N (16°, 748 mm). —  $C_{13}H_{11}O_7N_5Br_2$ . Ber. N 13.95. Gef. N 14.16.

Beim Bromieren des Dimethylamino-pyridins selbst mit ungenügenden Brommengen wird stets nicht nur das Monobrom-, sondern auch das Dibrom-dimethylamino-pyridin erhalten.

#### Methylieren des $\beta'$ -Brom- $\alpha$ -amino-pyridins.

Zu 2.24 g gepulvertem Natrium-amid wurde eine gesättigte ätherische Lösung von 10 g  $\beta'$ -Brom- $\alpha$ -amino-pyridin vom Schmp. 137° zugegossen, welches durch Bromieren des  $\alpha$ -Amino-pyridins dargestellt worden war<sup>7)</sup>. Nach dem Entfernen des Ammoniaks durch Kochen am Rückflußkühler wurde dem Gemisch tropfenweise eine Lösung von 13.1 g Dimethylsulfat in 50 ccm absol. Äther zugesetzt. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler 1½ Stdn. gekocht, dann wurden wiederum 2.24 g Natrium-amid und nach dem Kochen 13.1 g Dimethylsulfat in absol. Äther zugefügt. Nach dem abermaligen Kochen (1½ Stdn.) wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt, bis sich das Natriumsulfat aufgelöst hatte, und die ätherische Schicht abgetrennt. Aus dieser Schicht wurden die Basen mit verd. Salzsäure ausgezogen und nach dem Zerlegen der sauren Lösung mit Pottasche mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geschmolzener Pottasche wurde eingedampft, der Rückstand (4.5 g) in Petroläther aufgelöst und im Kältegemisch ausgefroren. Dabei schieden sich das entstandene Brom-monomethylamino-pyridin und das unverändert gebliebene Brom-amino-pyridin fast völlig aus. Nach dem Abfiltrieren und dem Abdampfen des Petroläthers wurde der Rückstand 2-mal aus verd. Alkohol umkrystallisiert, wobei ungefärbte Nadeln vom Schmp. 42–43° erhalten wurden. Durch ihre Eigenschaften erwies sich die Substanz als identisch mit dem mittels der Diazoreaktion und dann durch Bromieren dargestellten Brom-dimethylamino-pyridin (Misch-Schmelzprobe).

#### Aminierung des $\alpha$ -Dimethylamino-pyridins.

3 g Dimethylamino-pyridin und 1 g Natrium-amid wurden auf einem Ölbad bis auf 190° erwärmt. Nach einiger Zeit wurde die Entwicklung von Wasserstoff-Blasen beobachtet, welche über angesäuertem Wasser auf-

<sup>7)</sup> Tschitschibabin, W. Tiaschelowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 495 [1920].

gesammelt wurden. Nach 3-stdg. Erwärmen hatten sich 309 ccm Wasserstoff angesammelt. Nach dem Erkalten des Gemisches und Zersetzen mit Wasser wurde das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert, die ätherische Schicht mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem Rückstand schieden sich blättrige Krystalle ab, welche aus Toluol umkrystallisiert wurden. Durch ihren Schmp. 121—122° und ihre anderen Eigenschaften erwies sich die Substanz mit dem  $\alpha, \alpha'$ -Diamino-pyridin<sup>8)</sup> identisch. Die weiteren Aminierungsprodukte wurden unter vermindertem Druck fraktioniert. Sie bestanden hauptsächlich aus unverändertem Dimethylamino-pyridin und aus einer kleinen Menge des Diamino-pyridins. Im ganzen wurden 0.8 g Diamino-pyridin erhalten.

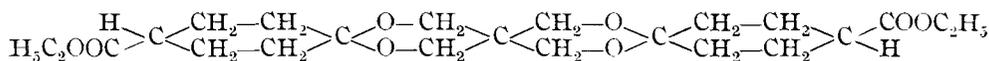
Das mit Salzsäure angesäuerte Wasser, über welchem beim Aminieren der Wasserstoff angesammelt worden war, gab beim Abdampfen einen Rückstand, welcher im Exsiccator krystallisierte. Die Krystalle sind in Chloroform leicht löslich und zerfließen an der Luft; bei 100° getrocknet, schmolzen sie in der Capillare ungefähr bei 170°; mit Ätznatron entwickelten sie eine gasförmige Base vom Geruch des Dimethylamins.

Wie schon oben angegeben wurde, gaben Nitrosierungs- und Kuppelungsversuche zu Azofarbstoffen unter Bedingungen, unter welchen diese Reaktionen beim *N*-Dimethyl-anilin glatt verlaufen, beim analogen  $\alpha$ -Dimethylamino-pyridin negative Resultate.

### 68. P. Pfeiffer und P. Backes: Über ein dreifaches Spiran. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 19. Januar 1928.)

Die neueren röntgenologischen Arbeiten und Auffassungen über die Krystallstruktur des Pentaerythrits haben uns veranlaßt, eine sterische Untersuchung des Pentaerythrits nach chemischen Gesichtspunkten zu beginnen<sup>1)</sup>. Wir haben zu diesem Zweck Pentaerythrit und Cyclohexanon-4-carbonsäure-ester miteinander kondensiert und so das dreifache Spiran:



erhalten.

Nach der Tetraeder-Theorie darf diese Verbindung, die gut krystallisiert, nicht in *cis-trans*-isomeren Formen auftreten, muß aber in Form der Säure mit optisch-aktiven Basen spaltbar sein, indem hier ein typischer Fall von Molekularasymmetrie vorliegt. Bei der Kondensationsreaktion entsteht in der Tat nur eine einzige Spiranverbindung; Versuche zur Aktivierung sind vorgesehen.

Der Cyclohexanon-4-carbonsäure-äthylester wurde im wesentlichen nach Perkin<sup>2)</sup> dargestellt; nur wurde bei der Synthese des Zwischenproduktes  $(\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC})(\text{NC})\text{C}(\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  der teure  $\beta$ -Jod-propion-

<sup>8)</sup> Tschitschibabin, Seide, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 534 [1920].

<sup>1)</sup> siehe hierzu L. Ortlner, B. **61**, 116 [1928].

<sup>2)</sup> W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. London **85**, 422 [1904].