

**186. A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow:  
Über Nitroderivate von methylierten Formen des  $\alpha$ -Amino-pyridins  
(II. Mitteilung<sup>1)</sup>).**

(Eingegangen am 2. April 1928.)

Bei der Einwirkung von Methyljodid auf das  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin (I) erhielten Tschitschibabin und Konowalowa mit vorzüglicher Ausbeute eine Verbindung vom Schmp.  $181^{\circ}$ , welcher sie nach Analogie mit dem Einwirkungsprodukt von Methyljodid auf das unsubstituierte  $\alpha$ -Amino-pyridin<sup>2)</sup> die Struktur des  $\beta'$ -Nitro-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimids (II) zuschrieben. Diese Formel schien auch deswegen richtig zu sein, weil bei der Isomerisation des *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimids (III) mit Schwefelsäure dieselbe Substanz mit ziemlich guter Ausbeute erhalten wurde und die Struktur der letzteren Verbindung unbestreitbar ist.

Wegen dieser Übereinstimmung der Resultate beider Reaktionen wurde der Umstand, daß die Bildung derselben Verbindung vom Schmp.  $181^{\circ}$  auch bei einem vorläufigen Isomerisierungsversuch des  $\alpha$ -[Methyl-nitramino]-pyridins (IV) nachgewiesen wurde, durch eine Atom-Umlagerung bei diesem letzteren Prozeß, d. h. durch eine Wanderung des Methyls vom Stickstoffatom der Aminogruppe zum Ring-Stickstoffatom, erklärt.

Allerdings traten bei weiterer Untersuchung einige schwer erklärbare Erscheinungen ein. Beim Nitrieren der Verbindung vom Schmp.  $181^{\circ}$  in starker Schwefelsäure in der Kälte erhielten Tschitschibabin und Konowalowa eine Verbindung vom Schmp.  $60^{\circ}$ , welche gemäß ihrer Bildungsreaktion die Struktur des  $\beta'$ -Nitro-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimids (V) besitzen mußte, welche aber mit Alkalien nicht unter Stickstoffoxydul-Entwicklung reagierte<sup>3)</sup>, sondern beim Kochen mit Alkalien die Ausgangsverbindung vom Schmp.  $181^{\circ}$  zurückbildete. Beim Methylieren des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -nitramino-pyridins (VI) in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat bildete sich zwar die Verbindung vom Schmp.  $60^{\circ}$  ebenfalls, doch nur in untergeordneter Menge. Als Hauptprodukt bei letzterer Reaktion erschien eine mit der Verbindung vom Schmp.  $60^{\circ}$  isomere Substanz vom Schmp.  $182^{\circ}$ , die mit Alkalien unter Stickstoffoxydul-Entwicklung und Bildung von  $\beta'$ -Nitro-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon (VII)<sup>4)</sup> reagierte und demzufolge zweifellos die der Formel V entsprechende Struktur besitzt. Die Frage nach der Isomerie der beiden Verbindungen, wie auch der analogen Verbindungen aus dem  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin (IX) blieb zunächst noch unaufgeklärt.

Eine erneute, ausführliche Untersuchung der Reaktionen von methylierten Derivaten des  $\beta$ - und des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridins führte uns nunmehr zur völligen Überzeugung, daß die Methyl-Wanderung beim Erwärmen in Schwefelsäure-Lösung nicht beim  $\alpha$ -[Methyl-nitramino]-pyridin (IV), sondern beim *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimid (III) statt hat, wobei, entgegen

<sup>1)</sup> I. Mitt.: Tschitschibabin, R. Konowalowa, B. **58**, 1712 [1925]; vergl. Tschitschibabin, Knunjanz, B. **60**, 427 [1928].

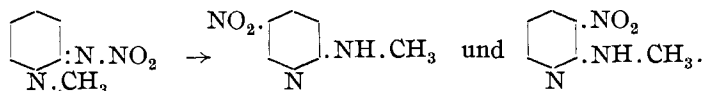
<sup>2)</sup> Tschitschibabin, A. Konowalowa, R. Konowalowa, B. **54**, 814 [1921]; vergl. B. **57**, 2092 [1924]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 399 [1926].

<sup>3)</sup> vergl. Tschitschibabin, Menschikow, B. **58**, 406 [1925]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 316 [1926].

<sup>4)</sup> O. Fischer, Chur, Journ. prakt. Chem. [2] **93**, 363 [1916].



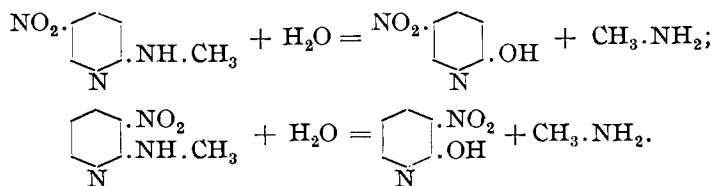
der früheren Voraussetzung, das Methyl vom Ring-Stickstoffatom des Pyridinkerns zum Stickstoffatom der Aminogruppe wandert. Hierbei haben wir, außer der früher erhaltenen *para*-( $\beta'$ -)Verbindung, auch die Bildung der *ortho*-( $\beta$ -)Verbindung (X) nachgewiesen, gemäß dem Schema:



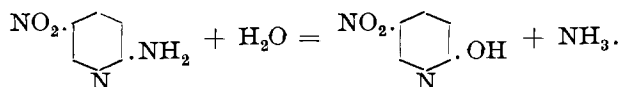
Außerdem ist es unzweifelhaft, daß die Gegenwart von Nitrogruppen in einer der  $\beta$ -Stellungen die Anlagerung des Methyljodids am Ring-Stickstoffatom erschwert; wenn dort bereits ein Methyl vorhanden ist, so lockert die Nitrogruppe die Bindung dieses Methyls mit dem Ring-Stickstoffatom.

In Übereinstimmung mit diesem Satz verläuft die Reaktion zwischen Methyljodid und dem  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin (I), wie auch dem  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin (IX) so, daß sich — im Gegensatz zum Verhalten des  $\alpha$ -Amino-pyridins selbst — hier die monomethylierten Derivate des Amino-pyridins und nicht des Pyridon-imids mit fast quantitativen Ausbeuten bilden; dementsprechend besitzt die von Tschitschibabin und Konowalowa erhaltene Verbindung vom Schmp. 181° nicht die Struktur II, sondern die Struktur VIII, und die durch Methylieren des  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridins (IX) erhaltene Verbindung nicht die Struktur XI, sondern die Struktur X. Die Verbindungen VIII und X liefern bei der Einwirkung von salpetriger Säure die beständigen Nitroso-Verbindungen XII und XIII; ferner werden sie leicht bromiert, wobei die Monobromderivate sich bilden, welchen die Strukturformeln XIV und XV zugeschrieben werden müssen.

Die Auffassung der bei der Einwirkung des Methyljodids auf das  $\beta'$ - und das  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin erhaltenen Verbindungen als Methylamino-pyridin- und nicht als Methyl-pyridon-imid-Derivate wird auch dadurch völlig sichergestellt, daß beim Kochen dieser Verbindungen mit Alkali-lösungen sich Methylamin und nicht Ammoniak abspaltet, wobei sich Nitro-oxy-pyridine und nicht Nitro-*N*-methyl-pyridone bilden, gemäß der Gleichungen:



Die Nitro-amino-pyridine spalten unter analogen Bedingungen ebenfalls leicht Ammoniak ab, unter Bildung von Nitro-oxy-pyridinen; z. B.:

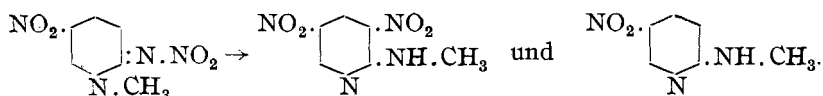


Beim Kochen des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -[methyl-nitramino]-pyridins (XII) mit Alkalien findet zuerst die Abspaltung der Nitrogruppe unter Bildung

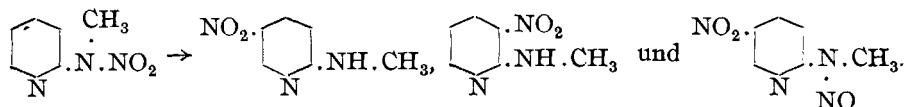
von  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin<sup>5)</sup> (VIII) statt, und bei längerem Kochen werden dann  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -oxy-pyridin und Methylamin erhalten.

Die Nitrierungsprodukte der Verbindungen VIII und X in kalter Schwefelsäure haben die Struktur XVI und XVII. Demgegenüber besitzt die von Tschitschibabin und Konowalowa durch Methylieren des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -nitramino-pyridins (VI) in alkalischen Lösungen als Hauptprodukt erhaltene Verbindung vom Schmp. 182°, welche mit Alkalien Stickstoffoxydul unter Bildung von  $\beta'$ -Nitro-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon entwickelt, die Struktur V, und die analoge Verbindung aus dem  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -nitramino-pyridin hat die Struktur XVIII.

Beim Erwärmen der beiden letzteren Verbindungen in Schwefelsäure findet, ganz analog wie beim einfachen *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimid (III), nicht nur eine Verschiebung der Nitrogruppe, sondern auch eine Wanderung des Methyls vom Ring-Stickstoffatom zum Stickstoffatom der Aminogruppe statt. Außerdem verläuft dabei teilweise die Abspaltung der Nitrogruppe, wobei jedenfalls die Methyl-Wanderung eintritt, so daß sich z. B. aus dem Nitrimid V folgende Verbindungen bilden:



Demgegenüber verläuft die Isomerisation der in der Aminogruppe methylierten Derivate des  $\alpha$ -Amino-pyridins ohne Methyl-Wanderung. Bei der isomerisierenden Wirkung von Schwefelsäure auf das  $\alpha$ -[Methyl-nitramino]-pyridin (IV) wird dasselbe Gemisch von  $\beta'$ - und  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin wie bei der Isomerisation des *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimids (III) erhalten. Außerdem kann hier, infolge der Bildung von salpetriger Säure als Nebenprodukt, noch die entsprechende Nitrosoverbindung sich bilden:



Aus den Mononitroderivaten des  $\alpha$ -[Methyl-nitramino]-pyridins XVI und XVII bildet sich die Dinitroverbindung XIX.

Die Schwierigkeit einer Anlagerung von Methyljodid an die in  $\beta$ -Stellungen eine Nitrogruppe enthaltenden Pyridin-Derivate kommt darin zum Ausdruck, daß das  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -oxy-pyridin und das  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -chlor-pyridin sich selbst bei 130° nicht mit Methyljodid vereinigen. Doch gibt das  $\beta$ -Nitro-pyridin selbst schon bei 100° das Jodmethylat XX (aus Alkohol: in Wasser leicht lösliche Nadeln oder Prismen, die über 190° schwarz werden und bei 203° unt. Zers. schmelzen).

Es ist auffällig, daß die Bildung von Dinitroderivaten des Methylamino- und des Dimethylamino-pyridins<sup>6)</sup> viel leichter vor sich geht, als die Bildung von Dinitro- $\alpha$ -amino-pyridin<sup>7)</sup> aus dem Amino-pyridin selbst. Übrigens haben

<sup>5)</sup> Tschitschibabin, Konowalowa, l. c.

<sup>6)</sup> Tschitschibabin, Knunjanz, l. c.

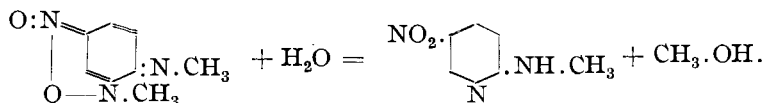
<sup>7)</sup> Tschitschibabin, Rasorenow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1286 [1915]; Tschitschibabin, B. **58**, 1707 [1925].

wir jetzt gefunden, daß die Bildung von Dinitro- $\alpha$ -amino-pyridin aus dem  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin (IX) viel leichter als aus der  $\beta'$ -Verbindung verläuft.

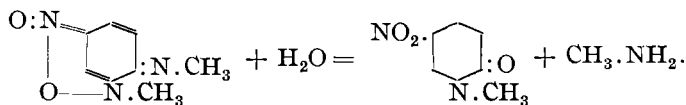
Merkwürdigerweise geht die Anlagerung von Methyljodid an das Ring-Stickstoffatom des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridins (VIII) viel leichter vor sich, als bei dem in der Aminogruppe unsubstituierten  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin (I): Beim Erwärmen des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridins mit Methyljodid bildet sich nur wenig  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -dimethylamino-pyridin, welches sich dagegen sehr glatt durch Nitrieren des  $\alpha$ -Dimethylamino-pyridins gewinnen läßt. Als Hauptprodukt erscheint hier eine zweite Substanz, welche wahrscheinlich das Anlagerungsprodukt des Methyljodids an das Ring-Stickstoffatom des Pyridinkerns, d. h. das Jodmethylat der Struktur XXIII oder das mit ihm tautomere Jodwasserstoffsalz des *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-methylimids (XXVI) darstellt. Beim vorsichtigen Behandeln mit Ätzalkalien oder besser mit Ammoniak gibt diese Substanz eine Base, deren Zusammensetzung der Formel des  $\beta'$ -Nitro-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-methylimids (XXII) entspricht. Mit dieser Struktur stimmt auch die Darstellbarkeit dieser Substanz durch direktes Nitrieren des *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-methylimids (XXVI) gut überein, welche in unserem Laboratorium von J. Knunjanz ausgeführt wurde (unveröffentlichte Mitteilung).

Aber unerwarteterweise besitzt diese Substanz die Fähigkeit, sich in Ätzalkalien (jedoch nicht in Ammoniak) zu lösen, wobei sich intensiv orange gefärbte Lösungen bilden. Auch die Substanz selbst, welche in Wasser nicht allzu schwer löslich ist, besitzt eine intensiv gelbe Färbung, und dieselbe Färbung haben auch ihre wäßrigen Lösungen. Diese Eigenschaften werden am besten durch die tautomere *para*-chinoide Struktur erklärt, die durch die Formel XXIV ausgedrückt werden kann. Diese ist der Struktur von Alkaliverbindungen der Nitro-acetamino-pyridine<sup>6)</sup> analog. Gemäß Formel XXIV stellt die Substanz das innere Salz der Ammoniumbase und der Isonitroverbindung dar. Bei der Einwirkung von Alkalien muß ein solches Salz das Natriumsalz der Struktur XXV geben.

Beim Kochen mit Wasser wird die Substanz XXIV in zwei Richtungen zersetzt: Der größere Teil bildet das Ausgangs- $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin zurück, wobei die Abspaltung vom Methylalkohol nachgewiesen werden kann:



Der kleinere Teil reagiert mit Wasser unter Bildung von  $\beta'$ -Nitro-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon und Methylamin:



Die letztere Reaktion kommt wahrscheinlich unter dem Einfluß von Hydroxyl-Ionen zustande (vergl. oben), deren Gegenwart durch die basischen Eigenschaften der in den Lösungen befindlichen Stoffe bedingt wird.

<sup>6)</sup> Tschitschibabin, Kirssanow, B. 61, 206 [1928].

Die Untersuchung der letzteren Verbindung, sowie der ihr analogen chinoiden Substanzen wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Methyljodid auf  $\beta'$ - und  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin.

I. Die Reaktion zwischen dem  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin (I) und Methyljodid wurde nochmals unter den von Tschitschibabin und Konowalowa beschriebenen Bedingungen mit großen Quantitäten der Ausgangsmaterialien wiederholt (l. c.; in der zitierten Abhandlung fehlt die Angabe, daß die Reaktion nur bei  $120^{\circ}$  verläuft), wobei die Mutterlaugen auf das sorgfältigste untersucht wurden. Dabei wurden mehr als 90% d. Th. völlig reines  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin vom Schmp.  $181^{\circ}$  erhalten, während es uns nicht gelang, irgend eine andere Substanz nachzuweisen.

II. 15 g  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin (IX) und 13 g Methyljodid wurden im zugeschmolzenen Rohr 2 Stdn. auf  $120^{\circ}$  erwärmt. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Methyljodids wurde das Produkt — eine braune, krystallinische Masse — in 100 ccm warmen Wassers aufgelöst. Die dunkle Lösung wurde durch einige Tropfen Natriumbisulfid-Lösung entfärbt, dann von der entstandenen Trübung abfiltriert und die Base durch Versetzen mit Ammoniak gefällt. Hierbei schied sich ein gelbes Öl ab, welches bald krystallisierte. Die Mutterlauge wurde 3-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers stellte der Rückstand ebenfalls ein Öl dar, welches bald erstarrte. Die vereinigten Krystalle wurden aus 125 ccm warmem Petroläther umgelöst. Nach dem Erkalten schieden sich 14 g schön goldgelber Blättchen des  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridins (X) vom Schmp.  $63-64^{\circ}$  aus. Die Mutterlauge enthielt dem Anschein nach ein Gemisch derselben Substanz mit unverändertem Nitro-amino-pyridin.

5.31 mg Subst.: 1.248 ccm N ( $19^{\circ}$ , 755 mm). —  $C_6H_7N_2O_3$ . Ber. N 27.45. Gef. N 27.30.

Das  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin ist sehr flüchtig, und zwar nicht nur als solches, sondern auch mit Wasser- und sogar mit Äther-Dämpfen. Es siedet unter 740 mm Druck ohne Zersetzung bei  $262-262.5^{\circ}$  (unkorr.). In Wasser ist es ziemlich gut löslich, noch leichter in heißem, wobei sich stark gefärbte, auch die Haut färbende Lösungen bilden. Es löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, wobei ungefärbte Lösungen entstehen, die beim Verdünnen gelb werden; in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es ebenfalls leicht löslich, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin. Es hat einen ziemlich starken Geruch, welcher etwas an Jodoform erinnert.

### Isomerisation des Methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimids (III).

5 g Nitrimid wurden bei  $-5^{\circ}$  von 15 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) nur langsam aufgenommen. Die Lösung blieb über Nacht zuerst bei  $0^{\circ}$  und dann bei Zimmer-Temperatur stehen; dann wurde sie in 90 ccm Eiswasser eingegossen und mit einem Überschuß (etwa 45 ccm) an Ammoniak versetzt. Aus der dunkel gewordenen Lösung schieden sich glänzende, braune Blättchen ab. Nach 2 Stdn. wurden die Krystalle abgesogen, in 20 ccm *n*-Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Knochenkohle entfärbt und mit 10 ccm verd. (1:4) Ammoniak gefällt. Hierbei schieden sich 1.5 g hellgelbe Krystalle aus.

Die Mutterlaugen wurden vielfach mit Äther ausgezogen und die Krystalle mit dem Äther-Auszug behandelt. Die in Äther unaufgelösten Krystalle schmolzen bei  $178-179^{\circ}$ ; beim Umlösen aus heißem Wasser schieden sie sich in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmp.  $181^{\circ}$  aus, die mit einem aus  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin und Methyljodid dargestellten  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin keine Schmp.-Depression gaben.

Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdampfen 0.2 g eines krystallinischen Rückstandes. Beim Umlösen aus Petroläther wurden 0.08 g goldgelbe Blättchen erhalten, die sich als  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin erwiesen. Die einfachen, wie auch die gemischten Proben schmolzen bei  $63-64^{\circ}$ .

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

10.8 g  $\alpha$ -Methylamino-pyridin vom Schmp.  $14^{\circ}$  wurden in 10 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 gelöst. Die Lösung wurde auf  $-3^{\circ}$  abgekühlt und beim Erkalten allmählich ein Gemisch von 7.35 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 und 10 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 zugesetzt, so daß die Temperatur sich nicht über  $+2^{\circ}$  erhob. Das Gemisch wurde 2 Stdn. in Eiswasser stehen gelassen und dann in 200 ccm Eiswasser eingegossen, wobei kein Niederschlag ausfiel. Während des Versetzens mit 90 ccm Ammoniak unter Kühlung schied sich schon aus der noch schwach sauren Lösung ein hellgelbes, bald krystallisierendes Öl ab. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen wurden 13.4 g hellgelbe Krystalle erhalten. Diese wurden in 300 ccm Petroläther aufgelöst; die Lösung filtriert und auf  $-10^{\circ}$  abgekühlt. Dabei fielen langsam schneeweiße, weiche Blättchen vom Schmp.  $30-31^{\circ}$  aus.

5.24 mg Stbst.: 1.259 ccm N ( $23^{\circ}$ , 756 mm). —  $C_6H_7O_2N_3$ . Ber. N 27.45. {Gef. N 27.56.

Das  $\alpha$ -[Methyl-nitramino]-pyridin (IV) ist in kaltem Wasser nicht sehr schwer, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; unlöslich ist es in Alkalien, in verd. Mineralsäuren löst es sich leicht.

#### Isomerisation des $\alpha$ -[Methyl-nitramino]-pyridins (IV).

2 g Methyl-nitramin wurden bei  $-5^{\circ}$  in 6 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 gelöst und über Nacht zuerst in Eiswasser und später bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die dunkelgelbe Lösung wurde dann in 60 ccm Eiswasser eingegossen, wobei ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag (0.12 g) vom Schmp.  $111-112^{\circ}$  ausfiel, der sich als die Nitrosoverbindung XII erwies (Misch-Schmelzprobe).

Beim Versetzen des Filtrats mit 20 ccm Ammoniak fiel rasch ein gelblich-grünlicher Niederschlag aus, während die Lösung eine dunkelbraune Färbung annahm. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen wurden 1.55 g Krystalle erhalten. Die Mutterlauge wurde vielfach mit Äther ausgeschüttelt, die Krystalle mit dem ätherischen Auszug behandelt und dann abfiltriert. Nach dem Umlösen aus heißem Wasser wurden so 1.25 g  $\beta'$ -Nitro-methylamino-pyridin vom Schmp.  $181^{\circ}$  erhalten. Aus dem ätherischen Auszug wurden nach dem Abdampfen des Äthers und Krystallisieren des Rückstandes aus Petroläther 0.12 g  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin vom Schmp.  $63-64^{\circ}$  gewonnen.

Die Isomerisation der Amino-Form geht mithin viel glatter vor sich, als die oben beschriebene Isomerisation der Imino-Form; die Isomerisationsprodukte sind aber in beiden Fällen dieselben.

#### Einwirkung von Ätzalkalien auf Nitro-amino-pyridine und ihre methylierten Derivate.

Kochen von Nitro-amino-pyridinen und ihren Derivaten mit starken Ätzalkali-Lösungen führt zur völligen Zerstörung der Molekeln, wobei es nicht gelingt, krystallinische Produkte abzuscheiden. Kochen mit mehr oder weniger verdünnten Alkalien führt dagegen unter Abspaltung von Ammoniak oder Methylamin (Gleichungen s. S. 1225) mit verhältnismäßig guten Ausbeuten zur Bildung von Nitro-oxy-pyridinen.

2 g  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin (VI) wurden am Rückflußkühler mit 40 ccm 5-proz. Natronlauge gekocht, wobei die sich entwickelnden Gase durch Salzsäure durchgeleitet wurden. Als nach  $3\frac{1}{2}$  Stdn. der Niederschlag verschwunden war, wurde die Lösung noch  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Nach dem Erkalten wurde sie mit Pottasche gesättigt, das ausgeschiedene Nitro-oxy-pyridin-Salz abgesogen, in 20 ccm heißem Wasser gelöst und mit 10 ccm 2-n. Salzsäure zerlegt. Beim Erkalten wurden 0.7 g fast ungefärbter Nadeln des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -oxy-pyridins vom Schmp.  $190-191^{\circ}$  (Mischprobe) erhalten.

Die salzsaure Lösung der absorbierten Gase wurde bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand (0.55 g) mit heißem absol. Alkohol extrahiert und die filtrierte Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich durchsichtige Blättchen von Methylamin-Chlorhydrat aus, die nach dem Trocknen im Vakuum (bei  $100^{\circ}$ ) bei  $221-223^{\circ}$  schmolzen.

Bei dem analogen Versuch mit 2 g  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin (X) wurden Methylamin-Chlorhydrat und  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -oxy-pyridin (0.3 g) vom Schmp.  $221-222^{\circ}$  (Mischprobe) erhalten.

Kochen mit 10-proz. Natronlauge zersetzt die Molekel des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridins bereits völlig; dagegen geht die Reaktion mit 10-proz. Natronlauge bei dem nicht-methylierten  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin ziemlich glatt von statten. Beim 40 Min. langen Kochen von 3.7 g  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -amino-pyridin (I) mit 40 ccm 10-proz. Natronlauge und der oben beschriebenen weiteren Verarbeitung wurden 1.8 g  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -oxy-pyridin vom Schmp.  $190-191^{\circ}$  erhalten; gleichzeitig wurde die Bildung bedeutender Mengen Ammoniak nachgewiesen.

#### Einwirkung von salpetriger Säure auf die Nitro-methylamino-pyridine.

3.85 g  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin (VI) wurden in 35 ccm 10-proz. Schwefelsäure gelöst; die Lösung wurde bis auf  $0^{\circ}$  abgekühlt und dann allmählich im Laufe von  $\frac{1}{2}$  Stde. eine konz. Lösung von 1.75 g Natriumnitrit zugegossen. Bald nach dem Beginn des Zugießens begann ein krystallinischer Niederschlag sich auszuscheiden. Das Gemisch wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $+5^{\circ}$  stehen gelassen, dann das ausgefallene Nitrosamin abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet (4.4 g). Beim Zusatz von Ammoniak zur Mutterlauge fiel nur noch wenig Ausgangssubstanz aus. Beim Umlösen des



Nitrosamins aus 180 ccm wäßrigem (1 : 1, nach dem Volum) Alkohol wurden 4 g schwach gelblicher, flacher Nadeln vom Schmp. 112—113<sup>0</sup> erhalten.

4.63 mg Sbst.: 1.231 ccm N (20<sup>0</sup>, 751 mm). —  $C_6H_6O_3N_4$ . Ber. N 30.77. Gef. N 30.61.

Das  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -[nitroso-methylamino]-pyridin (XII) löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Petroläther; in verd. Mineralsäuren ist es unlöslich.

Der gleiche Versuch (mit denselben Mengen) wurde auch mit dem  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin (X) ausgeführt. Bei diesem Versuch wurden etwas mehr an unveränderter Base und im ganzen 3.1 g rohes Nitrosamin erhalten. Umkrystallisieren des letzteren aus 25 ccm heißem Alkohol ergab 2.5 g glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 102—103<sup>0</sup>.

4.32 mg Sbst.: 1.146 ccm N (20<sup>0</sup>, 751 mm). —  $C_6H_6O_3N_4$ . Ber. N 30.77. Gef. N 30.54.

Das  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -[nitroso-methylamino]-pyridin (XIII) krystallisiert aus heißem Wasser (unter heißem Wasser schmilzt es) in Blättchen, aus viel Petroläther in flachen Nadeln oder derben Prismen, die denselben Schmelzpunkt haben. Es ist in Benzol leicht löslich, löst sich aber nicht in verd. Mineralsäuren.

#### Bromieren der Nitro-methylamino-pyridine.

Zur Lösung von 1.65 g  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin in 5 ccm 10-proz. Schwefelsäure wurden tropfenweise 2.9 ccm 20-(volum-)proz. Brom-Natriumbromid-Lösung zugesetzt. Die Bromfärbung verschwindet rasch, und sofort fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wurde er abgesogen, gewaschen und getrocknet (2.1 g). Beim Umkrystallisieren aus 1200 ccm kochendem Wasser schieden sich 1.1 g glänzender, gelblich-grünlischer Nadeln vom Schmp. 163—164<sup>0</sup> aus.

6.91 mg Sbst.: 1.092 ccm N (19<sup>0</sup>, 749 mm). —  $C_6H_6O_2N_3Br$ . Ber. N 18.10. Gef. N 18.21

Das  $\beta$ -Brom- $\beta'$ -nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin (XIV) löst sich nicht in verd. Mineralsäuren; in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, etwas besser in heißem, unlöslich in Petroläther. Es kann auch aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden.

Bei einem ähnlichen Versuch mit 1.54 g  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin in 15 ccm 10-proz. Schwefelsäure mit 0.51 ccm ungelösten Broms wurden 1.6 g eines hellgelben, krystallinischen Pulvers erhalten, das sich beim Umlösen aus 50 ccm kochendem Alkohol in 1.4 g intensiv gelber Nadeln vom Schmp. 149—150<sup>0</sup> verwandelte.

6.32 mg Sbst.: 1.001 ccm N (19<sup>0</sup>, 750 mm). —  $C_6H_6O_2N_3Br$ . Ber. N 18.10. Gef. N 18.27.

Das  $\beta'$ -Brom- $\beta$ -nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin (XV) ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas besser in heißem; in verd. Mineralsäuren löst es sich nicht.

#### Nitrierung der Nitro-methylamino-pyridine.

Die Nitrierung des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridins ist bereits von Tschitschibabin und Konowalowa (l. c.) beschrieben, wobei die Verbindung vom Schmp. 59—60<sup>0</sup> erhalten wurde, welcher auf Grund der oben erörterten Überlegungen die Struktur des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -[methyl-nitramino]-pyridins (XII) zugeschrieben werden muß. Von uns wurde jetzt auch die Nitrierung des  $\beta$ -Nitro-Isomeren ausgeführt.

1.5 g  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin wurden in 6 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 gelöst. Die erhaltene hellgelbe Lösung wurde bis auf  $-5^{\circ}$  abgekühlt und dann auf einmal mit 0.46 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.5 versetzt. Nach 5 Min. wurde der Kolben aus dem Kältegemisch herausgenommen und in Eiswasser eingestellt, in welchem er 1 Stde. stehen blieb. Dann wurde die Lösung auf Eis gegossen, der ausgefallene, krystallinische, gelbe Niederschlag abgesogen, gewaschen und getrocknet (1.1 g). Umlösen aus Petroläther ergab hellgelbe Nadeln, die bei  $89^{\circ}$  zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, welche bei  $105^{\circ}$  klar wurde.

5.73 mg Sbst.: 1.406 ccm N ( $23^{\circ}$ , 756 mm). —  $C_6H_8O_4N_4$ . Ber. N 28.28. Gef. N 28.09.

Das  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -[methyl-nitramino]-pyridin (XIII) löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, besser in heißem; es ist löslich in Petroläther, unlöslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren.

Wenn beim Nitrieren die Temperatur durch irgend einen Zufall sich erhöht, so löst sich das Produkt in Petroläther nicht mehr völlig auf. Der unlösliche Rückstand ist das Dinitro-methylamino-pyridin, welches sich sehr leicht durch Isomerisation der Verbindung XIII bildet.

#### Methylierung des $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -nitramino-pyridins (VI).

Der Versuch ist in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat bereits von Tschitschibabin und Konowalowa ausgeführt worden; wir wiederholten ihn, um die quantitativen Verhältnisse der sich bildenden Isomeren kennen zu lernen.

17.1 g Nitramin wurden in einer Lösung von 14 g Pottasche in 170 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen aufgenommen; beim Erkalten fielen glänzende Blättchen des Kaliumsalzes aus, weshalb der Lösung noch 170 ccm warmen Wassers zugesetzt wurden. Nach dem Erkalten schied sich dann nur noch wenig Kaliumsalz ab. Dann wurden 10 ccm Dimethylsulfat zugefügt. Beim starken Schütteln löste sich das Kaliumsalz, und es schieden sich Flocken aus. Hiernach wurden noch 3-mal in Zwischenräumen von  $\frac{1}{2}$  Stde. je 14 g Pottasche und 10 ccm Dimethylsulfat zugesetzt. Am folgenden Tage wurde dann der Niederschlag — eine gelbe, krystallinische Masse — abgesogen, gewaschen, getrocknet (15.6 g) und 3-mal mit 170 ccm kochendem Petroläther behandelt. Die petrolätherische Lösung wurde durch Abdestillieren auf 300 ccm eingengt; beim Erkalten fielen große, durchsichtige, grünliche Blättchen des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -[methyl-nitramino]-pyridins (XII) vom Schmp.  $59-60^{\circ}$  aus (2.2 g). Aus dem unaufgelösten Rückstand wurden durch Krystallisieren aus 1 l kochendem Alkohol 11.2 g gelbe Prismen des  $\beta'$ -Nitro- $N$ -methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimids (V) erhalten.

#### Isomerisation von Methylderivaten der Nitro-nitramino-pyridine mit Schwefelsäure.

I. 0.35 g  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -[methyl-nitramino]-pyridin (XVII) wurden bei Zimmer-Temperatur in 2 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 gelöst, wobei eine gelinde Selbsterwärmung bemerkbar war. Am folgenden Tage wurde die Lösung auf Eis gegossen, der gebildete Niederschlag abgesogen und aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. So wurden 0.25 g großer, gelber Blättchen vom Schmp.  $147-148^{\circ}$  erhalten.

6.01 mg Sbst.: 1.464 ccm N ( $20^{\circ}$ , 754 mm). —  $C_6H_8N_4O_4$ . Ber. N 28.28. Gef. N 28.16

Das  $\beta, \beta'$ -Dinitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin (XIX) ist in Wasser schwer löslich, völlig unlöslich in kochendem Petroläther; in kaltem Alkohol löst es sich schwer, besser in heißem; in Alkalien und in verd. Mineralsäuren ist es unlöslich.

II. 0.5 g  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -[methyl-nitramino]-pyridin (XVI) wurden in 3 ccm Schwefelsäure gelöst. Da in der Kälte keine Isomerisation erfolgte, wurde die Lösung 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in 25 ccm Wasser eingegossen. Hierbei schied sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag (0.35 g) aus. Nach 2-maligem Umlösen aus kochendem Wasser ergaben sich 0.2 g Krystalle vom Schmp. 147—148°, die mit dem durch Isomerisation der  $\beta$ -Verbindung erhaltenen Dinitroderivat XIX identisch waren. Die Mutterlauge schied nach dem Einengen ein Gemisch derselben Blättchen mit kleinen Mengen von Nadelchen aus, die nicht näher untersucht wurden.

III. Die Isomerisation des  $\beta'$ -Nitro-*N*-methyl- $\alpha$ -pyridon-nitrimids (XVIII) wurde mehrmals ausgeführt, wobei es sich zeigte, daß die Umlagerung in die Dinitroverbindung XIX am besten beim Erwärmen verläuft, bei niedrigeren Temperaturen bildet sich dagegen hauptsächlich die Mononitroverbindung VIII. Die Trennung dieser beiden Substanzen kann durch Behandlung mit 2-*n*. Salzsäure ausgeführt werden, worin die erstere Verbindung (ebenso wie das Ausgangsprodukt) unlöslich ist, die zweite sich aber leicht löst. Wir beschreiben zwei von unseren Versuchen:

1) 0.5 g Nitrimid wurden in 3 ccm Schwefelsäure 1 Stde. auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Dann wurde das Gemisch in 25 ccm Eiswasser eingegossen, wobei kein Niederschlag ausfiel. Beim Versetzen mit Ammoniak schieden sich dagegen 0.45 g Krystalle ab. Nach dem Behandeln mit 2-*n*. Salzsäure blieben 0.3 g der Dinitroverbindung vom Schmp. 147—148° übrig. Aus der salzsauren Lösung konnte die Mononitroverbindung ausgeschieden werden.

2) 0.5 g Nitrimid blieben in 3 ccm Schwefelsäure einen Tag in Eis stehen. Beim Ausgießen auf Eis schieden sich 0.1 g Ausgangs-Nitrimid ab. Ammoniak fällte aus der Lösung einen Niederschlag, der sich in 2-*n*. Salzsäure völlig löste. Beim Umlösen aus Wasser wurden 0.28 g der Mononitroverbindung VIII vom Schmp. 181° (Mischprobe) erhalten.

#### Isomerisation des $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -nitramino-pyridins.

0.67 g Nitramin wurden in 3.5 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 aufgenommen und die Lösung nach 1-tägigem Stehen in 20 ccm Eiswasser eingegossen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. So wurden 0.6 g, d. h. ungefähr 90% d. Th., erhalten. Umlösen aus Alkohol führte zu citronengelben Nadeln vom Schmp. 190—191°. Die Substanz ist mit dem Dinitro- $\alpha$ -amino-pyridin identisch, welches von Tschitschibabin und Rasorenow<sup>9)</sup> durch Isomerisation des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -nitramino-pyridins erhalten wurde, doch verläuft die Umlagerung bei der  $\beta$ -Verbindung viel leichter und mit besseren Ausbeuten als bei dem  $\beta'$ -Derivat. Die Bildung der Dinitroverbindung aus beiden Isomeren beweist endgültig ihre Struktur als  $\beta, \beta'$ -Dinitro- $\alpha$ -amino-pyridin (XXVII).

<sup>9)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 1286 [1915].

Einwirkung von Methyljodid  
auf  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin (VI).

15 g der Base VI und 15 ccm Methyljodid wurden in einem geschmolzenen Rohr 2 Stdn. auf 125° erwärmt. Das Reaktionsprodukt — eine graue, krystallinische Masse — wurde nach dem Verdampfen des überschüssigen Methyljodids aus 800 ccm kochendem Alkohol umkrystallisiert. So wurden 19,8 g hellgelber, flacher Nadeln vom Schmp. 225° (unt. Zers.) erhalten, die ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Methyljodid an 1 Mol.  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridin sind. Das Jodmethylat (XXIII) ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Äther unlöslich.

10.19 mg Sbst.: 1.257 ccm N (19°, 754 mm). —  $C_7H_{10}O_2N_2J$ . Ber. N 14.23. Gef. N 14.31.

Aus der Mutterlauge wurden beim Einengen noch 3,9 g desselben Jodmethylats erhalten. Schließlich wurde die Mutterlauge bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 100 ccm kochendem Wasser unter Zusatz einer kleinen Menge Bisulfit aufgelöst. Beim Erkalten fielen hellgelbe Nadeln (0,4 g) vom Schmp. 152—153° aus. Eine Mischprobe mit dem  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -dimethylamino-pyridin<sup>10)</sup> gab keine Schmelzpunkts-Depression.

9 g des Jodmethylats wurden in 90 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm Ammoniak versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde nach 5 Min. abgesogen, mit Wasser gewaschen und in einem Vakuum-Exsiccator getrocknet. So wurden 4,2 g einer hellgelben, krystallinischen Substanz vom Schmp. 149,5—150,5° erhalten.

4,76 mg Sbst.: 1,030 ccm N (19°, 754 mm). —  $C_7H_9N_2O_3$ . Ber. N 25,15. Gef. N 25,09.

Dieselbe Substanz ist in unserem Laboratorium von J. L. Knunjanz durch Nitrieren des Methyl-pyridon-methylimids XXVI gewonnen worden (die Beschreibung wird später veröffentlicht). Die Verbindung, der wir aus dem oben entwickelten Grunde die Formel XXIV zuschreiben, ist mithin, ihrer Struktur nach, tautomer mit dem Jodhydrat der Base XXII; in Wasser ist sie nicht sehr schwer löslich, in Alkohol und Benzol löst sie sich leicht, in Äther und Petroläther schwer. Aus starken alkoholischen Lösungen scheidet sie sich in Nadeln von demselben Schmp. aus. Falls völlig rein (alkali-frei), kann sie aus heißem Wasser umkrystallisiert werden, wenn nur das Kochen nicht länger als 1 Min. dauert, wobei sie sich in glänzenden, goldgelben Nadeln von demselben Schmp. ausscheidet. An der Luft, und besonders an feuchter Luft, rötet sie sich langsam.

Die getrocknete Substanz löst sich leicht in verd. Säuren, aber nur langsam in verd. Alkalien. Beim Zusatz eines Tropfens Alkali zu der frisch mittels Ammoniaks oder Pottasche ausgefällten Substanz tritt jedoch augenblickliche Lösung ein. Die Lösungen der Substanz in Säuren sind ungefärbt; die alkalischen Lösungen dagegen besitzen eine intensive orange Färbung und färben die Haut. Aus den alkalischen Lösungen kann die unveränderte Substanz durch vorsichtiges Neutralisieren mit Säuren oder durch Zusatz von Ammoniumchlorid oder, nach dem Ansäuern, auch von Ammoniak ausgeschieden werden. Dieses Lösen und Ausfällen kann vielfach wiederholt werden, wenn man dabei Erwärmung vermeidet. Die Lösung in starker Schwefelsäure scheidet, nach 3-stdg. Erwärmen auf einem siedenden Wasserbade, beim nachherigen Abkühlen und Verdünnen auf Zusatz von Ammoniak die unveränderte Substanz wieder aus.

<sup>10)</sup> Tschitschibabin, Knunjanz, l. c.

Zersetzen der Substanz XXIV durch Kochen mit Wasser.

3.2 g Sbst. wurden 2 Stdn. mit 250 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Dabei entfärbte sich die hellgelbe Lösung allmählich. Dann wurden 150 ccm Wasser mit Hilfe eines Dephlegmators abdestilliert. Zu der im Kolben verbliebenen, noch heißen Flüssigkeit wurden 10 ccm 2-n. Salzsäure zugesetzt. Beim Erkalten schieden sich durchsichtige Nadeln des  $\beta'$ -Nitro- $N$ -methyl- $\alpha$ -pyridons (VII) vom Schmp. 171–172° (0.2 g) aus (Schmelz-Mischprobe). Die Mutterlauge wurde bis zum Sieden erwärmt und mit 15 ccm 2-n. Ammoniak alkalisiert. Beim Erkalten schieden sich Blättchen des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -methylamino-pyridins (0.8 g) vom Schmp. 181° aus (Schmelz-Mischprobe).

Das Destillat wurde mit 10 ccm 2-n. Salzsäure angesäuert; dann wurden von ihm 10 ccm abdestilliert. Zur übergegangenen Flüssigkeit wurden 5 g Benzoylchlorid und unter Umschütteln allmählich eine 50-proz. Ätznatron-Lösung zugesetzt, so daß die Flüssigkeit dauernd eine schwach alkalische Reaktion behielt. Nach 2-stdg. Umschütteln wurde das Gemisch mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde 10 Min. bei +5° mit 2-proz. Natronlauge geschüttelt und dann nochmals mit Äther extrahiert. Der aus dem zweiten ätherischen Auszug auf die obige Weise erhaltene Rückstand wurde destilliert. Die Fraktion 196–197° (bei 755 mm Druck) (0.35 g) besaß den Geruch des Methylbenzoats und enthielt kein Halogen.

Die Flüssigkeit, welche nach dem Abdestillieren des Methylalkohols zurückgeblieben war, wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absol. Alkohol extrahiert. Nach dem Einengen der alkohol. Lösung schieden sich durchsichtige Blättchen von Methylamin-Chlorhydrat (0.5 g) ab, welche nach dem Trocknen im Vakuum (bei 100°) bei 221–223° schmolzen.

Nachtrag bei der Korrektur: Auch das  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -[dimethyl-amino]-pyridin reagiert beim Kochen mit 5-proz. Ätznatron-Lösung unter Abspaltung von Dimethylamin und Bildung von  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -oxy-pyridin. Aus 2 g der Base wurden nach 24-stdg. Kochen mit 40 ccm der Ätzelauge 0.2 g reines Nitro-oxy-pyridin erhalten.

Acetylierung des  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -[methyl-amino]-pyridins: 3 g Base und 6 ccm Essigsäure-anhydrid wurden 1 Stde. auf einem siedenden Wasserbade erwärmt. Die Base löste sich bald. Nach dem Erkalten schieden sich hellgelbe Krystalle aus. Das überschüssige Anhydrid und die Essigsäure wurden unter vermindertem Druck auf einem siedenden Wasserbade abgedampft. Der Rückstand, eine hellgelbe, krystallinische Masse (3.5 g), wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich 3 g fast ungefärbter, schöner Nadeln vom Schmp. 99° ausschieden.

7.496 mg Sbst.: 1.37 ccm N (19°, 758 mm).

$C_8H_9O_3N_3$ . Ber. N 21.54. Gef. N 21.31.

Das  $\beta'$ -Nitro- $\alpha$ -[methyl-acetamino]-pyridin (XXVIII.) löst sich schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, leicht in heißem. In verd. Säuren und Alkalien löst es sich nicht in der Kälte. Aber schon bei kurzem ( $1/2$  Min.) Kochen mit  $1/2$ -proz. Salzsäure oder Natronlauge wird es völlig verseift.

Merkwürdigerweise wird das  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -[methyl-amino]-pyridin unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht acetyliert. Beim Abdampfen des Essigsäure-anhydrids hinterbleibt die unveränderte Base vom Schmp. 64°.