

Es sei noch erwähnt, daß die Holzstruktur durch alle 4 Reaktionsstufen hindurch praktisch unverändert bleibt. Die Perbrom-Präparate sind deutlich rötlich, manchmal mit etwas grauem Stich, gefärbt. Die Bromhölzer sind heller als die Perbromhölzer, aber gleichfalls deutlich rotstichig.

#### 5. Versuche mit dem 2. Brom-acetylholz.

2 g 2. Brom-acetylholz werden mit 20 ccm Alkohol gut durchfeuchtet und sodann mit 20 ccm  $n/2$ -KOH versetzt. Man rührt gut durch und läßt 24 Stdn. stehen. Sodann wird abgesaugt und gut ausgewaschen. Das verseifte Präparat gibt mit konz. Salzsäure, mit Anilin-Acetat, sowie mit Carbazol und Salzsäure keine Lignin-Reaktionen; mit Phloroglucin-Salzsäure ist eine Färbung — stumpfes Rotbraun — zu beobachten.

4 g 2. Brom-acetylholz werden mit 60 ccm Methanol, das 0.75% HCl enthält, nach den Angaben von Irvine und Hirst<sup>3)</sup> etwa 70 Stdn. in der Bombe auf 125° erhitzt. Bis auf knapp 0.2 g ist nach dieser Zeit alles in Lösung gegangen. Aus der klar filtrierten, gelblichen Lösung wird durch Wasser eine schokoladenbraune Substanz von 0.8 g Gewicht ausgefällt.

4 g 2. Brom-acetylholz werden mit 30 ccm Chloroform 24 Stdn. in der Bombe auf 100° erhitzt. Es resultiert eine recht viscose, braune Lösung, in der nur wenige ungelöste Teilchen suspendiert sind. Acetylholz bleibt bei gleicher Behandlung fast völlig ungelöst.

5 g scharf getrocknetes 2. Brom-acetylholz werden in 50 ccm  $CCl_4$ , der etwas Jod enthält, suspendiert und mit einer Lösung von 0.5 g Brom in etwa 35 ccm  $CCl_4$  versetzt. Man kocht in der mehrfach beschriebenen Weise 20 Min. und arbeitet wie in den anderen Fällen auf. Die Ausbeute wird 1 Stde. mit der 10-fachen Menge 5-proz. Natriumacetat-Lösung auf 80° erwärmt; im Filtrat findet man nur Spuren Brom; der Bromgehalt des Rückstandes ist unverändert gegenüber dem Ausgangsmaterial.

### 343. Hans Meyer und Roderich Graf: Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Pyridin-monocarbonsäuren.

(Eingegangen am 11. August 1928.)

Im Jahre 1901 hat der eine von uns<sup>1)</sup> gefunden, daß Substanzen von Säurechlorid-Charakter durch Einwirkenlassen von Thionylchlorid auf die Pyridin-carbonsäuren erhalten werden können. Da diese Substanzen bei der Chlor-Bestimmung die erwarteten Zahlenwerte liefern, mit Alkohol die Ester, mit Ammoniak die Säure-amide geben, wurden sie als Pyridin-carbonsäurechloride angesprochen und nur vermutet, daß sie wegen ihres abnorm hohen Schmelzpunktes Polymere darstellen. Auch von anderer Seite<sup>2)</sup> wurden diese Substanzen als Pyridin-carbonsäurechloride aufgefaßt und zu verschiedenen Umsetzungen benutzt. Im Jahre 1926 konnten E. Späth und H. Spitzer<sup>3)</sup> das normale Chlorid der Picolinsäure

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **121**, 1589 [1922].

<sup>1)</sup> H. Meyer, Monatsh. Chem. **22**, 109 [1901].

<sup>2)</sup> Wolfenstein und Hartwich, B. **48**, 2043 [1915]; Rojahn und Schulten, Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **264**, 352 [1926].

<sup>3)</sup> B. **59**, 1477 [1926].

isolieren und auch für die entsprechenden Derivate der Nicotinsäure und Isonicotinsäure wahrscheinlich machen, daß diese niedrigschmelzende Substanzen sind.

Da Späth und Spitzer ihre Substanzen in ähnlicher Weise gewonnen haben wie seinerzeit H. Meyer die seinen, haben wir zur Aufklärung dieser Widersprüche das Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Pyridin-monocarbonsäuren wieder aufgenommen und sind jetzt in der Lage, eine Erklärung für den verschiedenen Verlauf der Reaktion unter wenig geänderten Umständen zu geben.

Kurz zusammengefaßt, läßt sich sagen, daß, wie Späth und Spitzer gefunden haben, bei der leichtest zugänglichen und daher am besten studierten Picolinsäure zunächst, und zwar bei nicht zu langer Einwirkung des Thionylchlorids, ausschließlich das normale, niedrigschmelzende Chlorid der Picolinsäure entsteht. Wird die Einwirkung des Thionylchlorids zu lange fortgesetzt, so tritt daneben Kern-Chlorierung ein. Letztere erfolgt besonders leicht bei der Einwirkung des Thionylchlorids bei höherer Temperatur. Nicotinsäure und Isonicotinsäure liefern beim Siedepunkt des Thionylchlorids keine merklichen Mengen von chlorierten Säure-Derivaten, wohl aber beim Erhitzen mit dem Reagens im Einschlußrohr. Die auf diese Art erhältlichen chlorierten Säuren sind im experimentellen Teil beschrieben und ihre Konstitution aufgeklärt.

Wird das rohe, noch Thionylchlorid enthaltende Picolinsäure-chlorid im Vakuum-Exsiccator über Ätzkali aufbewahrt, so wird die zunächst flüssige Masse nach und nach in das hochschmelzende Produkt umgewandelt, das bisher als polymeres Säurechlorid angesprochen wurde, nunmehr aber als Chlorhydrat des Picolinsäure-chlorids erkannt worden ist, das beim andauernden Verweilen in Exsiccator schließlich in Picolinsäure-Chlorhydrat übergeht. Bemerkenswert ist, daß das Picolinsäure-chlorid-Chlorhydrat sich nur bei Anwesenheit von Spuren Wasser bildet, so ähnlich, wie auch die Bildung von Salmiak unterbleibt, wenn absolut trocknes Ammoniak und absolut trockne Salzsäure zusammengebracht werden.

Es ist auch die Tatsache festzuhalten, daß die Umwandlung des Picolinsäure-chlorid-Chlorhydrats in Picolinsäure-Chlorhydrat anfangs sehr rasch, allmählich immer langsamer erfolgt, so daß das entstehende Gemisch der beiden Substanzen durch viele Stunden einen nahezu konstanten Chlorwert zeigt, der das Vorliegen von Picolinsäure-chlorid vortäuscht. Da bei den früheren Versuchen stets ein möglichst frisch bereitetes Produkt zur Darstellung von Amid und Ester benutzt worden war, während andererseits die Analyse erst ausgeführt wurde, nachdem die Substanz keine stechend riechenden Dämpfe mehr abgab, ist zu verstehen, wieso H. Meyer zu seiner irr tümlichen Auffassung kommen konnte. Es hat sich nämlich jetzt auch gezeigt, daß das Thionylchlorid sehr leicht im Vakuum vollständig zum Entweichen gebracht werden kann; das nunmehr vollkommen schwefelfreie Produkt entwickelt aber noch lange Zeit weiter stechende Gase. Diese stammen nicht, wie früher angenommen wurde, von überschüssigem Thionylchlorid, sondern repräsentieren die bei der Umwandlung des Chlorid-Chlorhydrats in Säure-Chlorhydrat freiwerdende Chlorwasserstoffsäure.

Durch parallele Bestimmung des Chlor-Gehalts verschieden lang aufbewahrter Präparate einerseits und Bestimmung der aus diesen Präparaten

erhältlichen Menge an Säure-amid und Phenylester wurde ein Bild von dem Verlauf der Zersetzung des Säure-chlorid-Chlorhydrats erhalten.

Die Verhältnisse bei der Nicotinsäure und der Isonicotinsäure liegen ganz ähnlich, nur erfolgt die Umwandlung dieser Chlorid-Chlorhydrate in die Säure-Chlorhydrate gegenüber der des Picolinsäure-chlorid-Chlorhydrats in das Säure-Chlorhydrat bedeutend langsamer.

### Beschreibung der Versuche.

#### Picolinsäure-chlorid.

Die Darstellung gelang leicht in Anlehnung an die Vorschrift von Späth und Spitzer (a. a. O.) unter Anwendung von reinem, über Bienenwachs destilliertem Thionylchlorid. Nachdem die Picolinsäure nahezu vollkommen in Lösung gegangen war, wurde filtriert und das Filtrat in ein kleines Fraktionierkölbchen gefüllt, das mit rechtwinklig nach unten gebogenem Ansatzrohr versehen und mit einem Absaugkolben und der Pumpe in Verbindung war. Das überschüssige Thionylchlorid wurde zuletzt bei 30–40° im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe entfernt. Der krystallinisch erstarrte Kolbeninhalt wurde im Vakuum sublimiert, dabei blieb ein großer Teil als grünschwarze Masse zurück, die sich in Wasser mit intensiv violetter Farbe löste. Das sublimierte Picolinsäure-chlorid schmolz bei 46° und lieferte mit Ammoniak das Amid mit 80-proz. Ausbeute. In Thionylchlorid, Benzol und anderen indifferenten, organischen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich. Die benzolische Lösung blieb beim Aufbewahren, auch im Licht, sowie auch beim stundenlangen Erhitzen im kochenden Wasserbade im Einschlußrohr unverändert, während das krystallisierte Chlorid auch bei Licht- und Luft-Abschluß schon nach einigen Stunden in eine grünschwarze Masse überging.

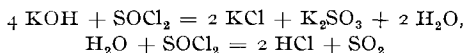
#### Picolinsäure-chlorid-Chlorhydrat.

Die Darstellung dieses bisher noch nicht rein erhaltenen Derivats gelingt leicht, wenn in die benzolische Lösung des Chlorids Chlorwasserstoff eingeleitet wird. Dabei scheidet sich ein dichter, pulveriger Niederschlag aus. Wird nach beendigter Ausfällung das Gefäß zugeschmolzen und im siedenden Wasserbade bis zur Lösung des Niederschlags erhitzt und dann langsam erkalten gelassen, so fällt die Substanz in schönen, großen Krystallblättchen aus. Erhitzt man dagegen im offenen Gefäß, so tritt Dissoziation ein, Salzsäure entweicht, und es hinterbleibt eine Lösung des freien Picolinsäure-chlorids.

Sehr bemerkenswert ist, daß die Bildung des Chlorhydrats und seine Dissoziation bei vollkommener Abwesenheit von Wasser unterbleibt. So bildet sich das Chlorhydrat nicht, wenn man in die Thionylchlorid-Lösung des Chlorids trocknes Salzsäure-Gas einleitet, und ebenso läßt sich die Lösung des Chlorhydrats in Thionylchlorid kochen, ohne daß Salzsäure entweicht.

Die Verhältnisse liegen also hier ähnlich wie beim Ammoniak, das sich bekanntlich auch bei Abwesenheit jeglicher Feuchtigkeit nicht mit Salzsäure vereinigt, und wie beim Salmiak, der ebenfalls in vollkommen trockenem Zustande normale Dampfdichte zeigt.

Ein anderer Weg zur Darstellung des Chlorhydrats besteht darin, in die Lösung des Chlorids in Thionylchlorid feuchte Luft zu leiten. In weniger reiner Form entsteht es beim Stehen im Exsiccator über Ätzkali, indem sich nach den Gleichungen:



Salzsäure bildet, die sich an das Picolinsäure-chlorid anlagert.

Das Picolinsäure-chlorid-Chlorhydrat ist außerordentlich hygroskopisch und zerfällt an der Luft rasch in Picolinsäure-Chlorhydrat und Chlorwasserstoff. In der geschlossenen Capillare erhitzt, schmilzt die Substanz bei 118—122° unter Aufschäumen und Schwärzung. Bei Luft-Abschluß ist das Chlorhydrat im Gegensatz zum freien Chlorid sehr beständig und kann monatelang ohne wesentliche Veränderung aufbewahrt werden.

0.3365 g Sbst.: 0.5263 g AgCl. —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONCl}_2$ . Ber. Cl 39.9. Gef. Cl 38.7.

Beim Aufbewahren über Ätzkali im Exsiccator fällt der Chlor-Gehalt zunächst sehr rasch, dann langsamer und hält sich längere Zeit ungefähr auf der Höhe des für das Chlorid berechneten Wertes, um dann endlich sich dem für das Säure-Chlorhydrat berechneten zu nähern. So enthielt eine Probe nach Entfernen allen Thionylchlorids nach  $\frac{1}{4}$  Stde. 38.7% Cl, nach 20 Stdn. 26.6% Cl, nach 54 Stdn. 25.2% Cl, nach 102 Stdn. 23.6% Cl. Der Verlauf dieses Zerfalls wurde durch die Bestimmung der Ausbeute an Amid, welche nach verschiedenen Zeiten erhalten wurde, kontrolliert.

So gab ein Präparat, das nach der Analyse (Cl 38.4) aus 91.9% Chlorid-Chlorhydrat und 8.1% Säure-Chlorhydrat bestand, 43.3% an Amid. Ein Präparat, das 46.7% Chlorid-Chlorhydrat enthielt, 23.4% Amid, ein drittes, das 24.8% Chlorid-Chlorhydrat enthielt, 12.3% Amid.

#### Nicotinsäure-chlorid.

Dieses Produkt kann aus seinem leicht zugänglichen Chlorhydrat auf verschiedene Weise erhalten werden. Letzteres ist viel beständiger als das entsprechende Derivat der Picolinsäure. Nur durch andauerndes Kochen der Suspension in Benzol oder besser Toluol konnte eine teilweise Dissoziation nachgewiesen werden. Besser wird das Nicotinsäure-chlorid-Chlorhydrat durch 3-tägiges Kochen unter Rückfluß mit Thionylchlorid gespalten. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids bleibt dann flüssig und gibt beim Destillieren im Vakuum von 12 mm bei Bad-Temperatur 120° ein bei 85° siedendes, farbloses Destillat, das durch eine Kältemischung zum Krystallisieren gebracht werden kann. Durch Lösen in bei 40—60° siedendem Petroläther kann man das Produkt von beigemengtem Chlorid-Chlorhydrat befreien. Nach nochmaligem Destillieren im Vakuum wird es vollkommen rein erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 15—16°. Es besitzt einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch.

0.2640 g Sbst.: 0.2701 g AgCl. — 0.3235 g Sbst.: 0.3340 g AgCl.  
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCl}$ . Ber. Cl 25.1. Gef. Cl 25.3, 25.5.

Mit Benzol kann man das Chlorid nicht reinigen, da es dieses Lösungsmittel hartnäckig zurückhält.

Eine andere Methode zur Darstellung des Nicotinsäure-chlorids besteht darin, reines, trocknes nicotinsaures Natrium mit Thionylchlorid zur Reaktion zu bringen. Es bildet sich eine durchscheinend trübe Masse, in der das entstandene Natriumchlorid kolloid gelöst ist. Nach dem

Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wird im Vakuum destilliert und das übergegangene Nicotinsäure-chlorid in oben beschriebener Weise gereinigt.

Wird Nicotinsäure-chlorid-Chlorhydrat mit der berechneten Menge Pyridin versetzt und das Reaktionsgemisch im Vakuum destilliert, so erhält man auch Nicotinsäure-chlorid, das nur noch geringe Mengen von Pyridin festhält.

Die Umwandlung des Nicotinsäure-chlorid-Chlorhydrats in Nicotinsäure-Chlorhydrat an der Luft oder beim Stehen über Kali im Exsiccator erfolgt ähnlich wie bei der Picolinsäure. Der Verlauf der Zersetzung wurde durch die Ausbeute an Phenylester<sup>4)</sup> nach verschiedenen Zeiträumen verfolgt.

Ein Präparat, das nach der Analyse (39.31 % Cl) aus 96.9 % Chlorid-Chlorhydrat und 3.1 % Säure-Chlorhydrat bestand, lieferte 71.4 % Phenylester. Ein zweites, das 60.7 % Chlorid-Chlorhydrat enthielt, 42.8 % Phenylester, ein drittes mit 7.9 % Chlorid-Chlorhydrat 4.7 % Phenylester.

#### Isonicotinsäure-chlorid.

Für die Darstellung dieser Substanz sind dieselben Methoden anwendbar, wie für die Darstellung des Nicotinsäure-chlorids. 2 g Isonicotinsäure wurden mit 20 ccm Thionylchlorid 3 Tage am Rückflußkühler gekocht, das Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das flüssige Destillat wurde mit Petroläther gereinigt und der Rückstand im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe destilliert. Bei 100° ging eine farblose Flüssigkeit über, die beim Abkühlen erstarrte und bei etwa 15° schmolz.

0.1140 g Sbst.: 0.1135 g AgCl. — 0.2540 g Sbst.: 0.2572 g AgCl.

$C_6H_4ONCl$ . Ber. Cl 25.1. Gef. Cl 24.7, 25.1.

Auch aus dem trocknen Natriumsalz der Säure ließ sich in sehr bequemer Weise das Chlorid darstellen.

Das reine Isonicotinsäure-chlorid bildet schöne Krystalle, die bei 15—16° schmelzen. Unter Luft-Abschluß aufbewahrt, ist es beständig und bräunt sich erst nach längerer Zeit.

Der aus dem Chlorid dargestellte Phenylester bildete glänzende Krystallblättchen vom Schmp. 69°.

#### 4-Chlor-picolinsäure.

Beim andauernden Kochen von Picolinsäure-chlorid mit Thionylchlorid, gleichgültig, ob rohes oder ganz reines Reagens verwendet wird, tritt Kernchlorierung ein. Am besten geeignet erwies sich das folgende Verfahren: Je 10 g Picolinsäure-Chlorhydrat wurden in 30 ccm Thionylchlorid bis zur vollständigen Lösung gekocht und dann im Einschlußrohr 20 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich dann reichliche Mengen von Krystallen ausgeschieden, die, abgesaugt und mit Benzol gewaschen, fast farblos erscheinen. Sie bestehen aus dem Chlorhydrat des

<sup>4)</sup> Die Darstellung der Phenylester (H. Meyer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 326 [1927]) erfolgt am besten so, daß das Säure-chlorid mit Phenol in Benzol-Lösung (1:1) kurz aufgeköcht, dann das überschüssige Phenol durch Ausschütteln mit verd. Lauge entfernt und die Benzol-Lösung abgedunstet wird. Der Phenylester wird dann noch aus Petroläther oder verd. Alkohol umkrystallisiert. Den Schmelzpunkt des reinen Nicotinsäure-phenylesters fanden wir bei 72°.

Chlor-picolinsäurechlorids. Man zersetzt durch Kochen mit Wasser und erhält dadurch schöne, farblose Nadeln ganz reiner Chlor-picolinsäure in 30—40-proz. Ausbeute. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Schmp. 182° unt. Zers.

0.2239 g Subst.: verbr. 15.4 ccm  $n_{10}$ -KOH ( $f = 0.9301$ ).

$C_6H_4O_2NCl$ . Mol.-Gew. ber. 157.5, gef. 156.4.

Konstitutions-Bestimmung: 3 g 4-Chlor-picolinsäure wurden in das Ammoniumsalz übergeführt und dieses mit 10 ccm konz. Ammoniak 15 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde zur Trockne verdampft, in heißem Wasser gelöst und mit Kupferacetat das hellviolette, schwerlösliche amino-picolinsäure Kupfer ausgefällt. Dieses wurde in viel heißem Wasser suspendiert, zersetzt, filtriert, mit etwas Tierkohle gekocht und das Filtrat stark eingengt. Nach dem Erkalten krystallisiert die Säure in schönen, schwach rötlichen Nadeln aus. Man wäscht mit wenig Wasser. Schmp. 260° unt. Zers.

Bei der Titration zeigt die Säure die von H. Meyer<sup>5)</sup> seinerzeit an den anderen Amino-pyridin-carbonsäuren beobachteten Eigentümlichkeiten. Bei gewöhnlicher Temperatur verbraucht sie nur etwa  $\frac{1}{4}$ , bei Siedehitze  $\frac{1}{3}$  der berechneten Alkali-Menge. Dabei färbt sich das Phenol-phthalein zunächst hellrosa, und erst nach Zusatz von mehr als der berechneten Menge Lauge tritt die intensiv rote Farbe auf.

Beim Erhitzen der Amino-picolinsäure über ihren Schmelzpunkt entsteht unter quantitativer Abspaltung von Kohlendioxyd 4-Amino-pyridin, das, aus heißem Benzol umkrystallisiert und im Vakuum sublimiert, derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 157—158° bildet<sup>6)</sup>.

2.897 mg Subst.: 0.770 ccm N (24°, 748 mm).

$C_5H_6N_2$ . Ber. N 29.8. Gef. N 30.1.

4-Amino-picolinsäure-Chlorhydrat: Aus wenig Wasser gereinigt, schmilzt es bei 240° unt. Zers. und enthält, ebenso wie das 4-Amino-pyridin-Chlorhydrat, nur 1 Mol. Chlorwasserstoff gebunden.

0.1445 g Subst.: 0.1093 g AgCl. —  $C_6H_6O_2N_2$ , HCl. Ber. Cl 20.2. Gef. Cl 18.4.

4-Amino-picolinsäure-methylester: Mit methylalkoholischer Salzsäure erhalten und aus Chloroform mit Tierkohle gereinigt: Farblose Krystallmasse vom Schmp. 129°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser, schwer in Benzol.

#### 4-Oxy-picolinsäure.

Durch Diazotieren der 4-Amino-picolinsäure, ähnlich der Vorschrift von A. Kirpal<sup>7)</sup> für die Darstellung der 4-Oxy-pyridin-3-carbonsäure, wurde eine Oxy-picolinsäure erhalten, die in heißem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser, Äther und Chloroform schwer löslich ist. Schmelzpunkt in offener Capillare bei 254—255° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Die bei 100° getrocknete Säure ließ sich anstandslos titrieren.

0.1360 g Subst. verbr. 12.0 ccm  $n_{10}$ -KOH ( $f = 0.7974$ ).

$C_6H_5O_3N$ . Mol.-Gew. ber. 139.1, gef. 142.1.

Eine größere Menge der Substanz wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung über ihren Schmelzpunkt erhitzt und der Rückstand aus heißem

<sup>5)</sup> Monatsh. Chem. **21**, 913 [1900].

<sup>6)</sup> Kirpal, Monatsh. Chem. **23**, 244 [1902]: 154—155°; Camps, Arch. Pharmaz. **240**, 362 [1902]: 158°.

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. **23**, 246 [1902].

Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Tafelchen, welche den von Lieben und Haitinger<sup>8)</sup> für das krystallwasser-haltige 4-Oxy-pyridin angegebenen Schmp. 65—66<sup>0</sup> zeigten.

Nach Obigem ist die von uns erhaltene Säure mit der von Ost<sup>9)</sup> bei der Einwirkung von Ammoniak auf Komansäure erhaltenen 4-Oxy-picolinsäure identisch, für die dieser Forscher den Schmp. 250<sup>0</sup> gefunden hat.

#### 4-Chlor-picolinsäurechlorid.

Farblose Krystalle vom Schmp. 46<sup>0</sup>. Die Substanz ist im Gegensatz zum Picolinsäure-chlorid beständig und läßt sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren. Leicht löslich in Benzol.

0.1195 g Sbst.: 0.1981 g AgCl. —  $C_6H_3ONCl_2$ . Ber. Cl 40.3. Gef. Cl 41.0.

Die Bildungs-Bedingungen des Chlorhydrats der Substanz sind dieselben wie die des Picolinsäure-chlorid-Chlorhydrats.

4-Chlor-picolinsäure-methylester: In üblicher Weise aus dem Chlorid erhalten und durch Vakuum-Destillation gereinigt; schmilzt bei 57—58<sup>0</sup><sup>10)</sup>.

0.2090 g Sbst.: 0.1738 g AgCl. — 0.2352 g Sbst.: 0.3230 g AgJ (nach Zeisel).  
 $C_7H_9O_2NCl$ . Ber. Cl 20.7,  $OCH_3$  18.1. Gef. Cl 20.6,  $OCH_3$  18.1.

4-Chlor-picolinsäure-phenylester: Kleine, derbe Krystalle, Schmp. 68<sup>0</sup> (aus Petroläther).

0.1281 g Sbst.: 0.0784 g AgCl. —  $C_{12}H_9O_2NCl$ . Ber. Cl 15.2. Gef. Cl 15.1.

4-Chlor-picolinsäure-amid: Aus dem Methylester mit methylalkoholischem Ammoniak. Nadeln, Schmp. 158<sup>0</sup> (Späth und Spitzer: 152—154<sup>0</sup>).

0.2147 g Sbst.: 0.1979 g AgCl. —  $C_6H_5ON_2Cl$ . Ber. Cl 22.7. Gef. Cl 22.8.

#### 4.6-Dichlor-picolinsäure.

Wird durch Chlorieren der Picolinsäure bei höherer Temperatur im Einschlußrohr neben der Monochlor-picolinsäure erhalten. Bequem erhält man sie aus letzterer nach folgender Vorschrift: Je 5 g 4-Chlor-picolinsäure werden in 15 ccm Thionylchlorid bis zur Lösung gekocht und die Flüssigkeit im Einschlußrohr 50 Stdn. auf 180<sup>0</sup> erhitzt. Nach dem Abdestillieren wird der Rückstand mit Wasser gekocht und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich neben einer geringen Menge eines später zu besprechenden Produktes ein dichtes Filzwerk kleiner Krystallnadeln der Dichlor-picolinsäure aus, die aus verd. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt wird. Ausbeute 35%.

Die Dichlor-picolinsäure krystallisiert aus verd. Lösungen in Büscheln langer, haarfeiner Nadeln, aus heißen, konz. Lösungen in seideglänzenden Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das beim Stehen über Schwefelsäure oder bei gelindem Erwärmen entweicht. Die Säure läßt sich im Vakuum leicht sublimieren und bildet dann lange, krystallwasser-freie Spieße. Schmelzpunkt der krystallwasser-haltigen Säure 96—97<sup>0</sup>, der krystallwasser-freien 111—112<sup>0</sup>. Beim Erhitzen auf 160—170<sup>0</sup> tritt Entwicklung von Salzsäure ein, wobei eine trübe, feste Masse entsteht, die erst wieder bei viel höherer Temperatur unt. Zers. schmilzt.

<sup>8)</sup> Monatsh. Chem. 6, 300 [1885].

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 29, 63 [1884].

<sup>10)</sup> Späth und Spitzer geben für ihr noch unreines Produkt den Schmp. 47<sup>0</sup> an

0.2664 g Sbst. verloren bei 70° 0.0225 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 8.6. Gef. H<sub>2</sub>O 8.5.

0.0711 g Sbst. (krystallwasser-frei): 0.1040 g AgCl. — 0.1215 g Sbst. verbr. 6.8 ccm n/10-KOH (f = 0.9301).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 37.0, Mol.-Gew. 192. Gef. C. 36.3, Mol.-Gew. 192.

Konstitutions-Bestimmung: Die Stellung des einen Chloratoms ergibt sich aus der Bildung der Säure aus 4-Chlor-picolinsäure. Zur Ermittlung der Stellung des zweiten Chloratoms wurde ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure untersucht. Zuvor mußte indes das Verhalten des Monochlorderivats studiert werden.

#### 4-Jod-picolinsäure.

Nach Seyfferth<sup>11)</sup> liefert 4-Chlor-picolinsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180° Picolinsäure. Unter milderer Bedingungen gelang es uns, die Chlor-picolinsäure in 4-Jod-picolinsäure überzuführen. Dabei wurde als erstes Reaktionsprodukt das basische Jodhydrat der 4-Jod-picolinsäure erhalten, eine Verbindung derselben Art, wie sie R. Turnau<sup>12)</sup> im hiesigen Laboratorium bereits früher bei anderen Pyridin-carbonsäuren beobachtet hatte.

5 g Chlor-picolinsäure wurden in 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und etwas rotem Phosphor 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit so viel Wasser verdünnt, daß die ausgeschiedenen Krystallmassen sich beim Kochen lösten, vom Phosphor abfiltriert und erkalten gelassen. Es schieden sich dicke, schwefelgelbe Krystallspieße ab. Gießt man die Mutterlauge ab, so dekrepitieren die Krystalle unter knatterndem Geräusch, besonders wenn man sie mit einigen Tropfen kalten Wassers bespritzt.

Zur Analyse des an Stickstoff gebundenen Jods wurde in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat gefällt, das Gesamtjod wurde nach Piria bestimmt.

0.2315 g Sbst.: 0.0823 g AgJ. — 0.1485 g Sbst.: 0.1606 g AgJ (Piria).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>J<sub>3</sub>. Ber. J (an N gebunden) 20.3. Gef. J 19.2.

Ber. Gesamtjod 60.8. Gef. Gesamtjod 58.5.

Die Substanz läßt sich nur aus jodwasserstoffsäure-haltigem Wasser umkrystallisieren, Schmp. 185—190° unt. Zers.

#### Freie 4-Jod-picolinsäure.

Die heiße, wäßrige Lösung des basischen Jodhydrats wurde mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt. Nach einigen Minuten wurde vom Silberjodid abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich farblose, seidglänzende Nadeln ab, die bei 169° unt. Zers. schmelzen. Aus 12 g Chlor-picolinsäure wurden so 18 g Jod-picolinsäure erhalten. Die Säure ist im Vakuum nur unter teilweiser Zersetzung sublimierbar.

0.1216 g Sbst.: 0.1112 g AgJ. — 0.1156 g Sbst.: 0.1088 g AgJ. — 0.2685 g Sbst. verbr. 13.52 ccm n/10-KOH (f = 0.797).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NJ. Ber. J 51.0, Mol.-Gew. 249.0. Gef. J 50.1, 50.9, Mol.-Gew. 249.1.

<sup>11)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **34**, 252 [1886].  
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LXI.

<sup>12)</sup> Monatsh. Chem. **26**, 537 [1905].



Beim Versuch, mit Thionylchlorid das Jod-picolinsäurechlorid darzustellen, wurde das Jod wieder durch Chlor verdrängt<sup>13)</sup>, ebenso mißlang der Versuch, die Jod-picolinsäure mit alkohol. Salzsäure zu verestern.

Dagegen gelang es, durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure den 4-Jod-picolinsäure-methylester zu erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 75—76° schmilzt.

0.2130 g Sbst.: 0.1917 g AgJ. —  $C_7H_6O_2NJ$ . Ber. J 48.27. Gef. J 48.65.

Die Dichlor-picolinsäure liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) unter Zusatz von etwas rotem Phosphor das oben beschriebene basische Jodhydrat der 4-Jod-picolinsäure, das zweite Jodatom muß sich also in  $\alpha'$ -Stellung befinden.

4.6-Dichlor-picolinsäure-methylester: Die Säure wurde in üblicher Weise in das Chlorid übergeführt, das als krystalline Masse erhalten wurde, die bei Zimmer-Temperatur schmolz. Beim Eintragen in Methylalkohol und Schütteln mit Chloroform und Soda-Lösung wurde der Ester gewonnen. Aus verd. Methylalkohol kurze, flache Nadeln vom Schmp. 73—74°.

0.1043 g Sbst.: 0.1464 g AgCl. —  $C_7H_5O_2NCl_2$ . Ber. Cl 34.4. Gef. Cl 34.7.

4.6-Dichlor-picolinsäure-phenylester: Krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen, flachen Nadeln vom Schmp. 90—91°.

0.1790 g Sbst.: 0.1926 g AgCl. —  $C_{12}H_7O_2NCl_2$ . Ber. Cl 26.5. Gef. Cl 26.3.

4.6-Dichlor-picolinsäure-amid: In die Lösung des Chlorids in trockenem Benzol wurde Ammoniak eingeleitet. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde mit Wasser gewaschen und der Rückstand aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Lange, haarfeine Nadeln vom Schmp. 172—174°. Sehr schwer löslich in Wasser.

0.1296 g Sbst.: 0.1955 g AgCl. —  $C_6H_4ON_2Cl_2$ . Ber. Cl 37.1. Gef. Cl 37.3.

### 3(5).4.6-Trichlor-picolinsäure-methylester.

Das oben erwähnte Nebenprodukt von der Darstellung der Dichlor-picolinsäure, eine undeutlich krystalline Masse, wurde von letzterer durch Auskochen mit Wasser, worin es schwerer löslich ist, befreit, in das Chlorid übergeführt und mit Methylalkohol zur Reaktion gebracht. Der entstandene Methylester wurde unter Zusatz von Tierkohle aus Methylalkohol umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 122—123°. Schwer löslich in Wasser und Methylalkohol.

0.0581 g Sbst.: 0.1042 g AgCl. — 0.1019 g Sbst.: 0.0988 g AgJ (nach Zeisel).

$C_7H_4O_2NCl_3$ . Ber. Cl 44.3,  $OCH_3$  12.9. Gef. Cl 44.4,  $OCH_3$  12.8.

Das dritte Chloratom in dieser Substanz kann sich nur in  $\beta$ - oder  $\beta'$ -Stellung befinden. Zu einer weiteren Untersuchung reichte das Material nicht.

### 5-Chlor-nicotinsäure.

Je 5 g Nicotinsäure-Chlorhydrat wurden mit 15 ccm Thionylchlorid bis zur Lösung gekocht, dann im Einschlußrohr 8 Stdn. auf 130° erhitzt. Die Lösung wurde durch Kochen mit Wasser verseift. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren von der später zu besprechenden Dichlor-nicotin-

<sup>13)</sup> 0.1169 g Sbst.: 0.0992 g AgCl.

$C_7H_6O_2NCl$ . Ber. Cl 20.7. Gef. Cl 21.0.

säure wurde stark eingengt, dann wieder mit Wasser verdünnt und durch vorsichtigen Zusatz von Soda eine schwer lösliche Säure ausgefällt, die unter Zusatz von Tierkohle bis zum konstanten Schmp. 171° aus Wasser umkrystallisiert wurde. Feine, farblose, krystallwasser-freie Nadeln. Die Substanz erwies sich als identisch mit der von v. Pechmann und Mills<sup>14)</sup> auf anderem Wege erhaltenen 5-Chlor-nicotinsäure.

0.1941 g Stbst.: 0.1782 g AgCl. — 0.2252 g Stbst. verbr. 15.4 ccm  $n_{10}$ -KOH ( $f = 0.9301$ ).

$C_6H_4O_2NCl$ . Ber. Cl 22.5, Mol.-Gew. 157.5. Gef. Cl 22.7, Mol.-Gew. 157.2.

Die Ausbeute an dieser Säure war sehr gering<sup>15)</sup>.

#### 5-Chlor-nicotinsäurechlorid.

Farblose Krystalle vom Schmp. 53°; Sdp.<sub>12</sub> 120°. Die Substanz ist bei Luft-Abschluß monatelang unverändert haltbar. Leicht löslich in Benzol.

0.1163 g Stbst.: 0.1913 g AgCl. —  $C_6H_5ONCl_2$ . Ber. Cl 40.3. Gef. Cl 40.6.

5-Chlor-nicotinsäure-methylester: Aus der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure dargestellt und unter Tierkohle-Zusatz aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert: Seideglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 88—89°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Wasser.

0.1235 g Stbst.: 0.1045 g AgCl. —  $C_7H_6O_2NCl$ . Ber. Cl 20.7. Gef. Cl 20.9.

5-Chlor-nicotinsäure-phenylester: Durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol mit Tierkohle farblose Krystallblättchen vom Schmp. 79°.

0.0825 g Stbst.: 0.0520 g AgCl. —  $C_{12}H_8O_2NCl$ . Ber. Cl 15.2. Gef. Cl 15.6.

5-Chlor-nicotinsäure-amid: Aus dem Chlorid durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die benzolische Lösung. Nach dem Abdunsten des Benzols wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schöne, farblose Krystallnadeln vom Schmp. 205—206°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, mäßig in heißem Chloroform.

0.0679 g Stbst.: 0.0640 g AgCl. —  $C_6H_5ON_2Cl$ . Ber. Cl 22.7. Gef. Cl 23.3.

#### 5-Amino-nicotinsäure-methylester.

5-Chlor-nicotinsäure reagiert selbst bei andauerndem Erhitzen mit konz. Ammoniak bei 200° nicht. Wird aber der Flüssigkeit etwas Kupferoxyd zugesetzt, so tritt Umsetzung ein. 1 g 5-Chlor-nicotinsäure wurde in das Ammoniumsalz übergeführt und dieses mit 10 ccm Ammoniak und 0.5 g Kupferoxyd im Einschlußrohr 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Die Flüssigkeit war farblos, färbte sich jedoch nach dem Öffnen des Rohres an der Luft rasch grünlich, wobei ein schwer lösliches Kupfersalz ausfiel. Nach dem Vertreiben des Ammoniaks wurde durch Kupferacetat-Lösung eine weitere Menge des grünlichen Salzes ausgefällt. Durch Entkupfern mittels Schwefelwasserstoffs wurde die freie Säure dargestellt, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in wenig glatter Reaktion unter Kohlendioxyd-Abspaltung 3(β)-Amino-pyridin lieferte. Der Methylester, aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet haarfeine, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 137°. Durch Diazotieren in konz. Salzsäure wurde der Ester der 5-Chlor-nicotinsäure zurückerhalten.

<sup>14)</sup> B. 37, 3834 [1904].

<sup>15)</sup> Sie konnte aber leicht aus der jetzt bequem zugänglichen Dichlor-nicotinsäure nach den Angaben von v. Pechmann und Mills (a. a. O.) erhalten werden.

## 5.6-Dichlor-nicotinsäure.

Je 5 g Nicotinsäure-Chlorhydrat wurden mit 15 ccm Thionylchlorid bis zur Lösung gekocht und im Einschlußrohr 50 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Auskochen mit Wasser und Filtrieren von etwas Harz und Schwefel wurde beim Erkalten eine voluminöse Krystallmasse erhalten, die, aus verd. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, farblose, lange Krystallnadeln ergab. Ausbeute 30%. Die Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser, das beim Stehen über Schwefelsäure oder Erhitzen auf 100° entweicht. Die wasser-freie Säure schmilzt bei 161—162°, wird, einige Grade höher erhitzt, wieder fest und schmilzt erst wieder gegen 300° unt. Zers.

0.5813 g Sbst. verloren bei 100° 0.0498 g H<sub>2</sub>O. — 0.2137 g Sbst. verbr. 10.9 ccm n/10-KOH (f = 0.9301).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 8.6, Mol.-Gew. 210.0. Gef. H<sub>2</sub>O 8.5, Mol.-Gew. 210.8.

0.1557 g Sbst. (wasser-frei): 0.2346 g AgCl. — 0.2652 g Sbst. verbr. 14.75 ccm n/10-KOH (f = 0.9301).

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 37.0, Mol.-Gew. 192.0. Gef. Cl 37.3, Mol.-Gew. 192.7.

Die Säure ist identisch mit der von v. Pechmann und Mills<sup>16)</sup> auf anderem Wege dargestellten 5.6-Dichlor-nicotinsäure.

## 5.6-Dichlor-nicotinsäurechlorid.

Das in üblicher Weise dargestellte Chlorid wurde im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe destilliert, wobei es bei 125° als farblose Flüssigkeit überging, die bald krystallinisch erstarrte. Schmp. 48—49°. Bei Luft-Abschluß beständig, leicht löslich in Benzol.

5.6-Dichlor-nicotinsäure-methylester: Aus dem Chlorid: Lange, farblose Krystallnadeln aus verd. Methylalkohol; Schmp. 67—68°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Wasser.

0.3348 g Sbst.: 0.3872 g AgJ. — 0.1557 g Sbst.: 0.2346 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. OCH<sub>3</sub> 15.1, Cl 34.4. Gef. OCH<sub>3</sub> 15.3, Cl 34.6.

5.6-Dichlor-nicotinsäure-phenylester: Farblose Blättchen aus verd. Alkohol; Schmp. 133°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Wasser.

0.1788 g Sbst.: 0.1930 g AgCl. — C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 26.5. Gef. Cl 26.7.

5.6-Dichlor-nicotinsäure-amid: Farblose, glänzende Blättchen aus verd. Alkohol; Schmp. 218—220°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform.

## 2.3-Dichlor-pyridin.

Je 1 g 5.6-Dichlor-nicotinsäure wurde aus einem kleinen Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage bei 150° im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe destilliert. In der Vorlage sammelte sich ein Öl, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Beim unvorsichtigen Erhitzen spaltet sich aus der Dichlor-nicotinsäure Salzsäure ab unter Bildung einer farblosen, festen Masse, die beim Auskochen mit Eisessig Chlor-oxy-nicotinsäure ergab, wie dies schon v. Pechmann und Mills (l. c.) beobachtet haben, denen indes die unter etwas milderer Bedingungen erfolgende Bildung des Dichlorpyridins entgangen ist.

<sup>16)</sup> B. 37, 3833 [1904].

Das Dichlor-pyridin ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig und besitzt eigentümlichen, scharfen Geruch. Schmp. 46–47°. Beim Kochen mit Lauge wird das eine Chloratom ziemlich leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht.

0.1458 g Sbst.: 0.2925 g AgCl. —  $C_5H_3NCl_2$ . Ber. Cl 47.9. Gef. Cl 49.6.

### 5-Chlor-6-oxy-nicotinsäure.

Aus den stark eingeeengten salzsauren Mutterlaugen von der Darstellung der 5,6-Dichlor-nicotinsäure wurde neben Harz eine körnig-krystallinische Substanz erhalten, die aus viel heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle in Form gelblicher, flacher Nadeln ausfiel. Leicht und in großer Reinheit ließ sich dieselbe Substanz beim anhaltenden Kochen einer Lösung von Dichlor-nicotinsäure in überschüssiger Kalilauge und nachherigen Ausfällen mit Salzsäure erhalten. Die Substanz ist identisch mit der von v. Pechmann und Mills<sup>17)</sup> und von Seyfferth<sup>18)</sup> auf anderem Wege dargestellten 5-Chlor-6-oxy-nicotinsäure. Sie entsteht auch unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, wenn Dichlor-nicotinsäure mit mäßig konz. Schwefelsäure gekocht wird. Die Chlor-oxy-nicotinsäure ist sehr schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Chloroform. Sie ist krystallwasser-frei, schwer flüchtig und schmilzt bei 305° unter beginnender Zersetzung.

### Kern-Chlorierung der Iso-nicotinsäure.

Je 3 g Iso-nicotinsäure wurden mit 10 ccm Thionylchlorid bis zur Lösung erhitzt und im Einschlußrohr 50 Stdn. auf 180–220° erhitzt. Nach dem Verseifen und Zusetzen von konz. Salzsäure wurde zur Lösung der gechlorten Säuren wiederholt ausgekocht und mit Wasser gefällt. Aus den Filtraten ließ sich durch Eindampfen noch etwas Säure gewinnen. Das Gemisch der rohen Säuren wurde durch Kochen mit Thionylchlorid nochmals in die Chloride übergeführt und im Vakuum destilliert. Nach dem Verseifen der entstandenen farblosen Flüssigkeit wurde das erhaltene Säuregemisch einer fraktionierten Krystallisation aus salzsäure-haltigem Wasser unterworfen. Es wurden dadurch schwerer lösliche, blättchen-artige Krystallgruppen von leichter löslichen, prismatischen Krystallen getrennt.

### 3-Chlor-isonicotinsäure.

Die schwerer lösliche Substanz schmilzt in der geschlossenen Capillare nicht ganz scharf bei 235°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol und konz. Salzsäure.

0.0961 g Sbst.: 0.0890 g AgCl. —  $C_6H_4O_2NCl$ . Ber. Cl 22.5. Gef. Cl 22.9.

Da sich die durch weitere Chlorierung entstehende Dichlor-isonicotinsäure als das 3,5-Derivat erwies, kann die vorliegende Säure nur die 3-Chlor-isonicotinsäure sein.

3-Chlor-isonicotinsäure-methylester: Der aus dem flüssigen Chlorid erhaltene Ester war zunächst ölig, erstarrte aber nach einigem Stehen zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Zur Reinigung wurde er in Methylalkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und stehen gelassen. Farblose Nadeln, Schmp. 32°.

0.0703 g Sbst.: 0.0605 g AgCl. —  $C_7H_6O_2NCl$ . Ber. Cl 20.7. Gef. Cl 21.3.

<sup>17)</sup> B. 37, 3832 [1904].

<sup>18)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 34, 24 [1886].

## 3-Oxy-isonicotinsäure.

3-Chlor-isonicotinsäure wird mit 50-proz. Kalilauge 4 Stdn. gekocht, verdünnt und mit Salzsäure neutralisiert. Die ausgefallene Säure wird durch Umkrystallisieren aus Wasser in schönen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 312° erhalten.

0.1130 g Subst. verbr. 10.43 ccm  $n_{10}$ -KOH ( $f = 0.7974$ ).

$C_6H_5O_3N$ . Mol.-Gew. ber. 139.1, gef. 135.9.

## 3.5-Dichlor-isonicotinsäure.

Die Säure ist in heißer konz. Salzsäure und heißem Alkohol ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt der aus verd. Salzsäure erhaltenen Substanz liegt bei 218–220°. Im Vakuum sublimiert sie unzersetzt in derben Krystallen vom Schmp. 217°.

0.1056 g Subst.: 0.1577 g AgCl. —  $C_6H_3O_2NCl_2$ . Ber. Cl 37.0. Gef. Cl 36.9.

## 3.5-Dichlor-pyridin.

Wird die 3.5-Dichlor-isonicotinsäure etwa 20 Stdn. im Bombenrohr auf 230° erhitzt, so zerfällt sie in Kohlendioxyd und eine leicht schmelzende, farblose Substanz, die aus verd. Alkohol in Blättchen vom Schmp. 64–65° krystallisiert. Sie besitzt intensiven Geruch und ist außerordentlich flüchtig. Von den möglichen Dichlor-pyridinen ist nur das 2.6-Dichlor-pyridin genauer studiert, das wegen seines um fast 20° höheren Schmelzpunktes nicht in Frage kommt, ebenso wie das in dieser Arbeit beschriebene 2.3-Dichlor-pyridin. Das 2.5-Dichlor-pyridin wurde zu einem Vergleich mit der aus Dichlor-isonicotinsäure erhaltenen Substanz dargestellt und erwies sich als mit der fraglichen Substanz nicht identisch, wie weiter unten gezeigt werden wird. Es war daher anzunehmen, daß unser Dichlor-pyridin als 3.5-Derivat anzusprechen sei. Um dies sicherzustellen, wurde die Substanz auf anderem Wege dargestellt.

5-Chlor-nicotinsäure wurde in den Ester verwandelt, daraus das 5-Chlor-nicotinsäure-hydrazid (Schmp. 178°) dargestellt. Seideglänzende Blättchen. Aus dem Hydrazid wurde im Wege über das Urethan das 3-Amino-5-chlor-pyridin hergestellt und daraus in üblicher Weise das 3.5-Dichlor-pyridin erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erwies sich die Substanz in allen Punkten als identisch mit dem aus Dichlor-isonicotinsäure erhaltenen Produkt. Schmp. 63–64°, Misch.-Schmp. 63–65°.

## 2.5-Dichlor-pyridin.

Isocinchomeronsäure-methylester wurde nach den Angaben von H. Meyer und J. Maly<sup>19)</sup> in 2.5-Diamino-pyridin verwandelt. Dieses wurde in konz. Salzsäure aufgenommen und mit konz. Natriumnitrit-Lösung und Kupferchlorür umgesetzt. Nach dem Übersättigen mit Kalilauge wurde destilliert und die zuerst übergehenden Dämpfe in einer Kältemischung kondensiert. Es wurde ein äußerst flüchtiges, bei 60° schmelzendes, (aus verd. Alkohol) in farblosen Blättchen krystallisierendes Produkt er-

<sup>19)</sup> Monatsh. Chem. 34, 521 [1913].

halten, welches das 2,5-Dichlor-pyridin sein muß. Der Misch-Schmp. mit dem aus Dichlor-isonicotinsäure erhaltenen Produkt zeigte eine starke Depression (über 20°); somit ist das aus Dichlor-isonicotinsäure erhaltene Pyridin das 3,5-Derivat und offenbar identisch mit dem Dichlor-pyridin von Königs und Geigy<sup>20)</sup>.

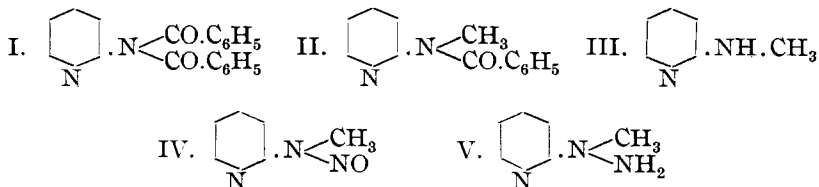
Aus der Konstitution dieses Dichlor-pyridins folgt, daß die Dichlor-isonicotinsäure als 3,5-Dichlor-pyridin-4-carbonsäure anzusprechen ist.

### 344. A. E. Tschitschibabin und I. L. Knunjanz: α-Methylamino-pyridin und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 23. August 1928.)

In unserer voraufgegangenen Abhandlung<sup>1)</sup> wurde eine Darstellungsmethode des α-Dimethylamino-pyridins durch Methylieren des Natrium-Derivates des α-Amino-pyridins mit Dimethylsulfat beschrieben, wobei das Dimethylamino-pyridin vom Monomethylamino-pyridin und vom unveränderten Amino-pyridin durch Acetylieren des Basen-Gemisches und nachfolgendes Fraktionieren der Acetylierungsprodukte getrennt wurde. Wenn aber das Methylieren unter Bedingungen ausgeführt wird, unter welchen sich viel Monomethylamino-pyridin bildet, so kann die Trennung der Basen bequem durch erschöpfendes Benzoylieren des Methylierungsproduktes erreicht werden. Dabei bildet das α-Amino-pyridin das in verd. Säuren unlösliche Dibenzoyl-Derivat I. Das Monobenzoyl-Derivat des Monomethylamino-pyridins (II) und das Dimethylamino-pyridin lösen sich in verd. Säuren leicht und können nach dem Ausscheiden aus sauren Lösungen mit Soda oder Alkalien durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck getrennt werden.

Durch Verseifen seines Benzoyl-Derivates kann das α-Methylamino-pyridin (III) in völlig reinem Zustande erhalten werden; es erstarrte beim Erkalten und hatte dann den Schmp. 15°. Mit salpetriger Säure gibt es leicht das entsprechende Nitrosamin IV, welches sich, im Gegen-



satz zum Nitroso-methyl-anilin, beim Erwärmen in Schwefelsäure nicht unter Wanderung der Nitrosogruppe in den Pyridinkern isomerisiert. Durch Reduktion des Nitrosamins kann das *asymm.* α-Pyridyl-methyl-hydrazin (V) gewonnen werden, welches mit Aldehyden Hydrazone liefert.

<sup>20)</sup> B. **17**, 1833 [1884].

<sup>1)</sup> B. **61**, 427 [1928].