

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>.

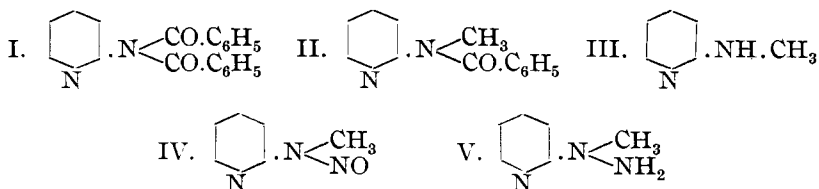
Aus der Konstitution dieses Dichlor-pyridins folgt, daß die Dichlor-isonicotinsäure als 3,5-Dichlor-pyridin-4-carbonsäure anzusprechen ist.

### 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].

**Beschreibung der Versuche.**Darstellung des  $\alpha$ -Methylamino-pyridins.

In einen Kolben von 1.5 l Inhalt wurden 39 g fein gepulvertes Natrium-amid eingetragen und mit absol. Äther übergossen; dann ließ man eine Lösung von 94 g  $\alpha$ -Amino-pyridin in 1 l absol. Äther aus einem Tropftrichter langsam zufließen, wobei energische Ammoniak-Entwicklung und Ausscheidung des grünlichen Natrium-Derivates eintraten. Das Gemisch wurde 1.5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und dann eine Lösung von 63 g Dimethylsulfat in 200 ccm absol. Äther langsam unter Umschütteln des Kolbens zugetropft.

Schon nach dem Zusatz der ersten Tropfen Dimethylsulfat-Lösung begann sich ein Niederschlag von Natriumsulfat zu bilden. Nach dem Zufügen der ganzen Menge wurde das Gemisch 1 Stde. auf einem Wasserbade gekocht und dann über Nacht stehen gelassen. Hiernach wurde zum Gemisch Wasser bis zum völligen Auflösen des Natriumsulfats zugesetzt und nach dem Trennen der beiden Schichten die wäßrige Schicht 2-mal mit Äther extrahiert; aus den vereinigten ätherischen Lösungen wurden schließlich die Basen mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt.

Die salzsaure Lösung wurde mit Pottasche zerlegt; das ausgeschiedene Öl abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung und das Öl wurden vereinigt und mit calcinierter Pottasche getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben 65 g eines Öls, zu welchem ungefähr 150 ccm Pyridin und dann langsam unter Kühlung mit Wasser 190 g Benzoylchlorid zugesetzt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf einem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten unter starkem Umschütteln in 10-proz., bis auf 0° abgekühlte Salzsäure eingegossen. Nach gutem Durchrühren wurde die saure Flüssigkeit von einem ausgeschiedenen Pulver abfiltriert und mit fester Pottasche zerlegt, wobei sich eine ölige Schicht abhob, welche eine Lösung von Dimethylamino-pyridin und Benzoyl-methylamino-pyridin im Pyridin darstellte. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, mit geglühter Pottasche getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert. Das Benzoyl- $\alpha$ -methylamino-pyridin (50 g) siedete unter 11 mm Druck bei 200° und hatte den Schmp. 61–62°.

0.1954 g Subst.: 23.1 ccm N (22°, 748 mm). —  $C_{13}H_{12}ON_2$ . Ber. N 13.20. Gef. N 13.45.

Die Benzoylverbindung wurde durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen ihrer Lösung in 20-proz. Salzsäure verseift. Die nach dem Erkalten ausgefallene Benzoesäure wurde abfiltriert, das Filtrat mit Pottasche zerlegt und dann mit Äther extrahiert; die ätherische Lösung wurde mit geglühter Pottasche getrocknet und das nach dem Abdestillieren des Äthers übriggebliebene Öl unter vermindertem Druck destilliert. Das  $\alpha$ -Methylamino-pyridin siedete unter 9 mm Druck genau bei 90°; beim Abkühlen auf 0° erstarrte es und schmolz bei 15° wieder. Die Ausbeute an völlig reiner Base betrug 24 g oder 22% der Theorie.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das  $\alpha$ -Methylamino-pyridin.

5 g Base wurden in 30 ccm 20-proz. Salzsäure aufgelöst; zur erkalteten und bis auf 0° abgekühlten Lösung wurde dann tropfenweise eine Lösung

von 3.5 g (theoret. Menge) Natriumnitrit zugesetzt. Das Gemisch wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. in Eiswasser stehen gelassen und dann mit Ammoniak übersättigt. Das gebildete Nitrosamin schied sich als ein Öl aus, welches in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit geglühter Pottasche getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Das übriggebliebene, grünlich-gelbliche Öl siedete unter 30 mm Druck bei  $123-124^{\circ}$  (5.9 g oder 93% d. Th.) und besaß den charakteristischen Geruch der Nitrosamine.

0.3009 g Sbst.: 0.5779 g  $\text{CO}_2$ , 0.1391 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_3$ . Ber. C 52.55, H 5.11. Gef. C 52.41, H 5.16.

Das Nitrosamin gibt mit Pikrinsäure in alkohol. Lösung ein langsam auskristallisierendes Pikrat vom Schmp.  $186-187^{\circ}$ .

#### Reduktion des $\alpha$ -[Nitroso-methyl-amino]-pyridins.

Zu 18 g in Wasser aufgeschlämmtem Zinkpulver wurde eine Lösung von 4 g Nitrosamin in 15 g 80-proz. Essigsäure in kleinen Portionen unter Umschütteln zugegossen, wobei die Temperatur zwischen  $10-15^{\circ}$  gehalten wurde. Das Gemisch blieb noch 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen; dann wurde es abfiltriert, das unaufgelöste Zinkpulver mit verd. Essigsäure gewaschen und die essigsäure Lösung mit Natronlauge zerlegt. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit calcinierter Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 10 mm Druck destilliert, wobei das reine *asymm.* Methyl- $\alpha$ -pyridylhydrazin bei  $105^{\circ}$  übergang.

In alkohol. Lösung gab es ein bei  $153-155^{\circ}$  schmelzendes Pikrat.

0.0895 g Sbst.: 19.9 ccm N ( $20^{\circ}$ , 749 mm). —  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_7$ . Ber. N 23.86. Gef. N 23.88.

Zu 0.5 g Hydrazin in 2 ccm Wasser wurden 0.6 g Benzaldehyd zugesetzt und das Gemisch stark umgeschüttelt, wobei Erwärmung bemerkbar war. Der Überschuß an Benzaldehyd wurde durch Wasserdampf-Destillation entfernt. Das gebildete Hydrazon hinterließ hierbei als ein in Wasser schwerlösliches Öl, welches beim Erkalten in kleinen Nadeln kristallisierte. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Exsiccator wurden 0.2 g (99% d. Th.) des rohen Hydrazons erhalten. Beim Umlösen aus heißem Petroläther schied sich das reine Hydrazon in ungefärbten Nadeln vom Schmp.  $67-68^{\circ}$  aus. In kaltem und in heißem Wasser ist es sehr schwer löslich.

0.2137 g Sbst.: 0.5777 g  $\text{CO}_2$ , 0.1211 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ . Ber. C 73.93, H 6.16. Gef. C 73.74, H 6.30.