

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1936, Nr. 12.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

2. Dezember.

462. O. v. Schickh, A. Binz und Alfred Schulz: Derivate des 3-Amino-pyridins¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Abteil. d. Universität Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 9. November 1936 von A. Binz.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1936.)

Das Verfahren von Tschitschibabin und Seide, nach welchem 2-Amino-pyridin leicht zugänglich ist²⁾, hat zu einer erheblichen Erweiterung der Pyridinchemie geführt. In gleicher Weise scheinen sich die im hiesigen Institut gefundenen Verfahren³⁾ zur bequemen Darstellung von 3-Amino-pyridin (I) auszuwirken, wie bereits aus einigen Veröffentlichungen ersichtlich ist⁴⁾, und wie weiter aus der vorliegenden Mitteilung hervorgeht.

Der Unterschied im Verhalten der beiden Amine — abgesehen von ihrer bekannten Verschiedenheit betreffend Tautomerie und Diazo-Reaktionen — liegt in ihrer dirigierenden Wirkung bei Substitutionen: 2-Amino-pyridin läßt den ersten neuen Substituenten vorwiegend in 5-Stellung und nur wenig in 3-Stellung eintreten; bei weiterer Substitution entstehen 2-Amino-3.5-Derivate⁵⁾. Das 3-Amino-pyridin dagegen dirigiert in 2- und 2.6-Stellung.

Diese Regelmäßigkeit hat sich bereits bei der Umsetzung von 3-Amino-pyridin mit Natriumamid zu 2.3-Diamino-pyridin⁶⁾ gezeigt, ferner bei der Darstellung von 3-Amino-pyridin-sulfonsäure-(2) und 2.6-Dibrom-3-amino-pyridin⁷⁾ sowie von 2.6-Dijod-3-amino-pyridin⁸⁾.

Bei diesen Versuchen wurden aber die besonders interessierenden 2.3-Derivate des Pyridins nur in geringer Ausbeute erhalten; sonach schien das 3-Amino-pyridin in dieser Hinsicht wenig fruchtbar zu sein.

Wir haben indes gefunden, daß derartige Derivate sich mit Leichtigkeit erhalten lassen, wenn man 3-Amino-pyridin mit nascierendem Chlor

¹⁾ 23. Mittel. zur Kenntnis des Pyridins von A. Binz (22. Mittel.: *Angew. Chem.* **49**, 486 [1936]). ²⁾ *C.* **1915** I, 1064.

³⁾ Binz u. v. Schickh, *B.* **68**, 315 [1935]; Maier-Bode, *B.* **69**, 1534 [1936].

⁴⁾ Binz u. v. Schickh, *a. a. O.* u. *B.* **69**, 1527 [1936]; Baumgarten, *B.* **69**, 1938 [1936].

⁵⁾ Tschitschibabin, *C.* **1915** I, 1066; vergl. *Dtsch. Reichs-Pat.* 374291; Tschitschibabin u. Schapiro, *C.* **1923** II, 1025.

⁶⁾ Konopnicki u. Plazek, *B.* **60**, 2045 [1927].

⁷⁾ Plazek u. Marcinków, *C.* **1935** I, 70.

⁸⁾ Rodewald u. Plazek, *C.* **1936** II, 1166; vergl. *C.* **1936** I, 1219.

behandelt. Hierbei entsteht in vortrefflicher Ausbeute 2-Chlor-3-amino-pyridin (II), neben kleinen Mengen von 2,6-Dichlor-3-amino-pyridin und Tetrachlor-3-amino-pyridin. Die Konstitution der Dichlor-Verbindung ergab sich aus der Identität mit dem Chlorierungsprodukt, das einerseits aus 3-Amino-2-chlor-pyridin, andererseits aus 3-Amino-6-chlor-pyridin erhalten wurde.

Daß Verbindung II tatsächlich 2-Chlor-3-amino-pyridin ist, wurde bewiesen durch die Identität mit dem aus 2-Chlor-3-nitro-pyridin⁹⁾ erhältlichen Amin und durch Überführung in andere bekannte Derivate (2-Methoxy-3-amino-pyridin und 2-Chlor-3-cyan-pyridin).

Infolge der Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe und der Austauschfähigkeit des Chlors ist 2-Chlor-3-amino-pyridin ein wertvolles Zwischenprodukt. Das ergibt sich aus folgenden Umsetzungen: Durch Acetylierung in der Kälte erhielten wir 2-Chlor-3-monoacetyl-amino-pyridin (III), daneben schon beim Aufkochen, und bei längerem Kochen ausschließlich, 2-Chlor-3-diacetyl-amino-pyridin (IV), während 3-Diacetyl-amino-pyridin (V) sich viel weniger leicht bildet. Ebenso wie in der Benzolreihe¹⁰⁾ erleichtert also das *o*-ständige Halogenatom die Bildung der Diacetyl-Verbindung. Das 2-Chlor-3-benzyliden-amino-pyridin wurde als leicht zersetzliches Öl erhalten.

2-Chlor-3-amino-pyridin ergab auf dem Diazowege 2-Chlor-3-oxy-pyridin (VI) und, nach Sandmeyer verarbeitet, das aus dem Ricinin-Gebiet bekannte 2-Chlor-3-cyan-pyridin (VII)¹¹⁾.

2-Methoxy-3-amino-pyridin¹²⁾ (VIII) entsteht aus 2-Chlor-3-amino-pyridin durch Umsetzung mit Natriummethylat, allerdings erst bei höherer Temperatur im Einschlußrohr. Durch Diazotieren und Verkochen entsteht 2-Methoxy-3-oxy-pyridin (IX), das als Pyridin-Analogon des Guajakols von Interesse ist. Im Geruch ähnelt es dem Guajakol, löst sich aber im Gegensatz zu diesem leicht in Wasser. Durch Verseifen mit Jodwasserstoff erhält man das bisher unbekannte 2,3-Dioxy-pyridin (X).

Umsetzung von 2-Chlor-3-amino-pyridin mit Ammoniak in Gegenwart von Kupfersalz führt in guter Ausbeute zum 2,3-Diamino-pyridin (XI), welches bisher nur schwer und in geringer Ausbeute aus 2-Amino-pyridin durch Nitrieren¹³⁾ und Reduzieren¹⁴⁾ oder aus 3-Amino-pyridin mit Natriumamid¹⁵⁾ zugänglich war.

Verwendet man an Stelle von Ammoniak Methylamin oder Anilin, so erhält man entsprechend 2-Methylamino-3-amino-pyridin (XII) und 2-Anilino-3-amino-pyridin (XIII). Diese Umsetzungen sind bemerkenswert, weil bei der Einwirkung von methanolischem und benzolischem Ammoniak auf 2-Chlor-3-amino-5-jod-pyridin das Chlor nicht durch den Ammoniak-Rest ersetzt werden konnte (C. Räth)¹⁶⁾.

⁹⁾ Tschitschibabin u. Bylinkin, C. 1923 III, 1020.

¹⁰⁾ Bistrzycki u. Ulfers, B. 27, 92 [1894]; v. Jansen, B. 27, 93 [1894]; Sudborough, C. 1901 I, 836.

¹¹⁾ Späth u. Koller, B. 56, 880 [1923].

¹²⁾ Binz u. v. Schickh, B. 68, 315 [1935].

¹³⁾ Tschitschibabin u. Rasorenow, C. 1916 II, 15.

¹⁴⁾ Tschitschibabin u. Kirsanow, B. 60, 766 [1927].

¹⁵⁾ Konopnicki u. Plazek, a. a. O.

¹⁶⁾ Dissertat. G. A. Hunold, Berlin 1929, S. 19 u. 20.

Durch Diazotieren von 3-Amino-pyridin und Verkochen erhielt Camps¹⁷⁾ 3-Oxy-pyridin (XIV). Es scheint ein Reagensglasversuch gewesen zu sein, da nähere Angaben fehlen, und hinreichende Mengen 3-Amino-pyridin damals sicher nicht zur Verfügung standen. Wir haben festgestellt, daß das Verfahren bequem und mit guter Ausbeute zum 3-Oxy-pyridin führt, das im übrigen in neuerer Zeit auch über die Pyridin-3-sulfonsäure gut zugänglich geworden ist¹⁸⁾.

Das 3-Oxy-pyridin verhält sich gegenüber naszierendem Chlor wie 3-Amino-pyridin, indem das Chlor in 2-Stellung eintritt. Das ergibt sich aus der Identität mit der auf dem Diazowege entstandenen Verbindung VI.

3-Oxy-pyridin läßt sich leicht jodieren. Man erhält in der Kälte 2-Jod-3-oxy-pyridin (XV), in der Wärme Dijod-3-oxy-pyridin (XVI) und daneben wenig Trijod-3-oxy-pyridin (XVII), ohne daß einstweilen die Stellungen des zweiten und dritten Jodatoms mit Sicherheit angegeben werden könnten.

Die 2-Halogen-3-oxy-pyridine VI und XV liefern durch Umsetzung mit Natriummethylat dasselbe 2-Methoxy-3-oxy-pyridin (IX), welches aus 2-Methoxy-3-amino-pyridin auf dem Diazowege entsteht.

Durch Erhitzen von Verbindung IX mit Bromwasserstoff entsteht dasselbe 2.3-Dioxy-pyridin (X), welches aus 2-Methoxy-3-amino-pyridin (VIII) durch Diazotieren, Verkochen und Behandeln mit Jodwasserstoff erhalten worden ist. Dieselbe Verbindung X ist von Kudernatsch¹⁹⁾ durch Alkalischnmelze aus 3-Oxy-pyridin gewonnen worden, und da er bei der Oxydation ein Chinon erhielt, das er nach dem damaligen Stand der Chinonchemie für ein *para*-Derivat halten mußte, so gab er der Ausgangsverbindung die Formel eines 3.6-Dioxy-pyridins. Fußend auf dieser Angabe haben E. Koenigs, Gerdes und Sirot²⁰⁾ ihre aus 3-Äthoxy-pyridin durch Nitrieren und darauf folgende Operationen erhaltenen Produkte als 3.6-ständige betrachtet. Tatsächlich sind es 2.3-Derivate; insbesondere das von den genannten Forschern erhaltene Dioxy-pyridin ist mit unserem 2.3-Dioxy-pyridin identisch, und das Chinon von Kudernatsch ist 2.3-Pyridin-chinon (XVIII).

Das 2.3-Dioxy-pyridin wurde von den Verbindungen VI, VIII und XV aus und außerdem nach Kudernatsch gewonnen. Die auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate gaben stets dasselbe Monoacetyl-2.3-dioxy-pyridin. Die Stellung der Acetylgruppe ist unbestimmt.

Die Leichtigkeit, mit der 2.3-Dioxy-pyridin aus 3-Oxy-pyridin durch Alkalischnmelze entsteht, veranlaßte uns, das gleiche Verfahren auch auf 4-Oxy-pyridin anzuwenden. Hierbei erhielten wir das bekannte 2.4-Dioxy-pyridin²¹⁾ (XIX). Tschitschibabin hat durch Überleiten von Pyridindämpfen über Ätzkali bei 300—320° 2-Oxy-pyridin erhalten²²⁾. Es liegt also eine Regelmäßigkeit darin, daß die Hydroxylgruppe in 2-Stellung eintritt, wenn Alkali bei hoher Temperatur auf Pyridin, 3-Oxy- oder 4-Oxy-pyridin einwirkt.

Außer diesen Umsetzungen sind zur Kenntnis des 3-Amino-pyridins noch folgende Reaktionen zu erwähnen:

¹⁷⁾ Arch. Pharmaz. **240**, 345 [1902].

¹⁸⁾ s. die Literatur bei Maier-Bode u. Altpeter, Das Pyridin, Halle 1934.

¹⁹⁾ Monatsh. Chem. **18**, 615 [1897].

²⁰⁾ B. **61**, 1028 [1928].

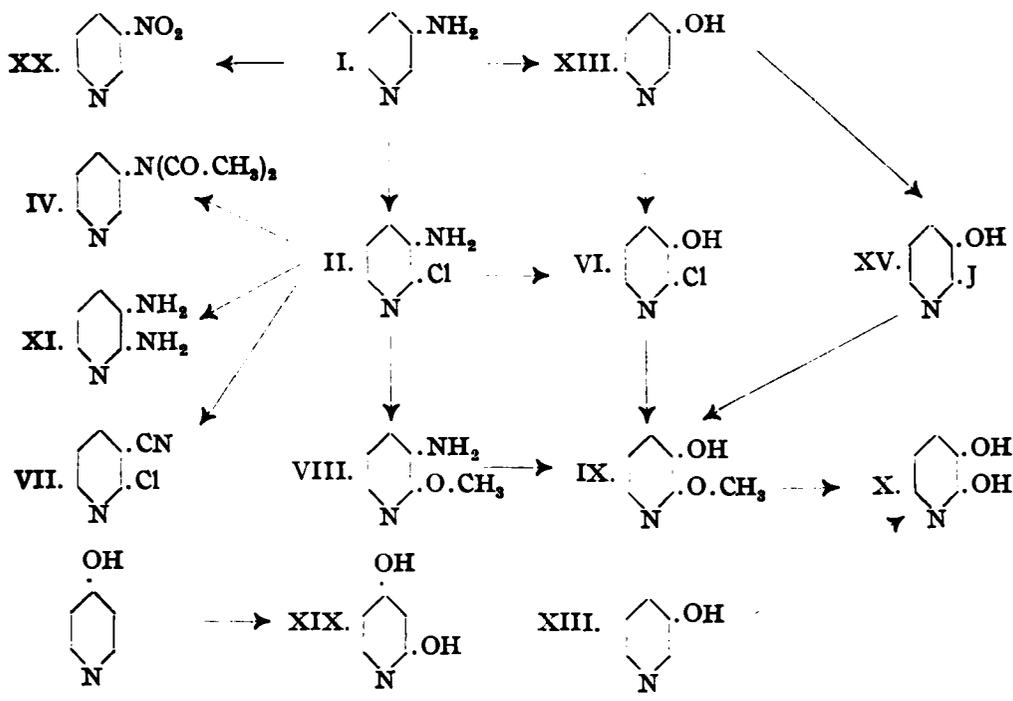
²¹⁾ Nach Versuchen von Dipl.-Ing. F. Walke; vergl. Errera, B. **31**, 1682 [1898].

²²⁾ B. **56**, 1879 [1923].

3-Nitro-pyridin (XX), welches nach älteren Verfahren²³⁾ nicht leicht zugänglich ist, läßt sich in zweifacher Weise aus 3-Amino-pyridin gewinnen: durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd und rauchender Schwefelsäure in Anlehnung an die von Kirpal und Böhm²⁴⁾ bei 2- und 4-Amino-pyridin angewandte Arbeitsweise; zweitens durch Oxydation des Diazoniumsalzes mit Cupro-cuprisulfid in konz. Nitrit-Lösung, nach dem von Hantzsch und Blagden²⁵⁾ bei einer Reihe aromatischer Verbindungen angewandten Verfahren. Versuche zur Chlorierung des 3-Nitro-pyridins ergaben ein Gemisch von Chlor-pyridinen, aus welchem sich das bekannte Pentachlor-pyridin isolieren ließ.

Es gelang nicht, die Verfahren, welche beim Jodieren von 2-Amino-pyridin von Erfolg sind²⁶⁾, auf das 3-Amino-pyridin zu übertragen. Chlorjod liefert nur das 3-Amino-pyridin-chlorjod-Chlorhydrat (XXI), das durch Behandlung mit Alkali in seine Komponenten gespalten wird. In geringer Ausbeute haben Rodewald und Plazek²⁷⁾ durch Verkochen eines allerdings nicht einheitlichen Chlor-Jod-Additionsproduktes des 3-Amino-pyridins mit Wasser 2.6-Dijod-3-amino-pyridin erhalten.

Anwendung von Jodwasserstoff mit Wasserstoffsperoxyd und Suspensieren des gebildeten Perjodids in Natronlauge ergab lediglich Oxydation



²³⁾ Friedl, B. 45, 428 [1912]; Kirpal u. Reiter, B. 58, 699 [1925]; R ath, A. 486, 95 [1931].

²⁴⁾ B. 65, 680 [1932]. ²⁵⁾ B. 33, 2544, 2553 [1900].

²⁶⁾ Literatur vergl.: Maier-Bode u. Altpeter, a. a. O., S. 121.

²⁷⁾ a. a. O.

zum 3,3'-Azopyridin. Dagegen führte die Einwirkung von Bromwasserstoff und Wasserstoffperoxyd zu dem bekannten 2,6-Dibrom-3-amino-pyridin²⁸⁾. Die Formeln zeigen die wichtigsten der vorstehend beschriebenen Reaktionen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

Bei einem Teil der nachstehenden Versuche unterstützte uns in vortrefflicher Weise Hr. W. Wodsak²⁹⁾.

Beschreibung der Versuche.

2-Chlor-3-amino-pyridin (II).

50 g 3-Amino-pyridin wurden in 500 ccm konz. Salzsäure gelöst, auf 70—80° erwärmt und unter Rühren allmählich mit 150 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei die Temperatur auf 80° gehalten wurde. Das braun gefärbte Reaktionsgemisch schied nach dem Eindampfen im Vak. und Alkalisieren mit verd. Natronlauge unter Kühlung braune Flocken aus. Nach Ausschütteln mit Äther wurde im Vakuum destilliert. Sdp. 134—135°/15 mm, 93—95°/0.4 mm. Das anfangs ölige Destillat erstarrte zu weißen Krystallen, die sich aus Wasser und aus Benzin (Sdp. 70—80°) umlösen ließen. Schmp. 79—80°. Ausbeute: 60 g (88% d. Th.), daneben wenig des höher siedenden 2,6-Dichlor-3-amino-pyridins. Die Analyse des 2-Chlor-3-amino-pyridins ergab:

2.959 mg Sbst.: 5.071 mg CO₂, 1.073 mg H₂O. — 4.812 mg Sbst.: 0.8859 ccm N₂ (20°, 759 mm). — 0.1257 mg Sbst.: 0.1393 g AgCl.

C₅H₅N₂Cl. Ber. C 46.69, H 3.89, N 21.79, Cl 27.63.

Gef. „ 46.47, „ 4.06, „ 21.43, „ 27.41.

Dieselbe Substanz erhält man, wenn man 2-Chlor-3-nitro-pyridin entspr. der Methode von Pieroni und Haupt mit Eisenpulver und Essigsäure reduziert. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin zeigt das 2-Chlor-3-amino-pyridin, das man in annähernd theoretischer Ausbeute erhält, den Schmp. 80°.

5.473 mg Sbst.: 1.0192 ccm N₂ (19°, 748 mm). — 0.1392 g Sbst.: 0.1550 g AgCl.

C₅H₅N₂Cl. Ber. N 21.87, Cl 27.34. Gef. N 21.43, Cl 27.54.

2,6-Dichlor-3-amino-pyridin und Tetrachlor-3-amino-pyridin.

Wurde das 3-Amino-pyridin in siedender Salzsäure bei 110° chloriert, so krystallisierte aus der noch heißen salzsauren Lösung eine Substanz in rötlichen, verfilzten Nadeln, die nach dem Erkalten der Lösung abfiltriert und aus 80-proz. Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Die Krystalle sind schwach gefärbt, unlöslich in Säuren und Alkalien, schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmp. 143°. Die Substanz läßt sich in verd. Säuren nicht diazotieren. Sie wurde als 2,4,5,6-Tetrachlor-3-amino-pyridin erkannt. Ausbeute 2 g aus 20 g 3-Amino-pyridin (4% d. Th.).

3.618 mg Sbst.: 3.385 mg CO₂, 0.317 mg H₂O. — 5.027 mg Sbst.: 0.5468 ccm N₂ (21°, 758 mm). — 0.0690 g Sbst.: 0.1698 g AgCl.

C₄H₂N₂Cl₄. Ber. C 25.86, H 0.86, N 12.07, Cl 61.21.

Gef. „ 25.52, „ 0.98, „ 12.60, „ 60.87.

Die vom 2,4,5,6-Tetrachlor-3-amino-pyridin filtrierte, salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das braune Rohprodukt gab beim

²⁸⁾ Camps, a. a. O.; Plazek u. Marcinkow, a. a. O.

²⁹⁾ Dissertat. Berlin 1934.

Destillieren im Vak. zunächst 2-Chlor-3-amino-pyridin und dann 2,6-Dichlor-3-amino-pyridin, Sdp._{0,3} 110°, das durch Krystallisation aus Wasser in weißen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 119° gewonnen wurde. Die Substanz ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Die Ausbeute aus 20 g 3-Amino-pyridin betrug 2 g 2,6-Dichlor-3-amino-pyridin (5.7% d. Th.).

3.186 mg Sbst.: 4.315 mg CO₂, 0.640 mg H₂O. — 8.206 mg Sbst.: 1.205 ccm N₂ (24°, 755 mm). — 0.1600 g Sbst.: 0.2862 g AgCl.

C₆H₄N₂Cl₂. Ber. C 36.81, H 2.45, N 17.18, Cl 43.56.

Gef. „ 36.94, „ 2.25, „ 16.77, „ 44.25.

Läßt man elementares Chlor auf 3-Amino-pyridin einwirken, so entstehen in geringer Ausbeute 2-Chlor-3-amino-pyridin und 2,6-Dichlor-3-amino-pyridin:

In eine Lösung von 5 g 3-Amino-pyridin in 100 ccm konz. Salzsäure, die unter Rückfluß zum Sieden erhitzt wurde, leitete man etwa 10 Stdn. Chlor ein. Die Salzsäure-Lösung wurde mit Pottasche alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dunkelbraunes Reaktionsprodukt, das im Hochvak. destilliert wurde. Sdp._{0,6} 87—95°. Aus Wasser krystallisierte zuerst 2,6-Dichlor-3-amino-pyridin vom Schmp. 115° in einer Ausbeute von 0.35 g (4% d. Th.). Beim Einengen der Mutterlauge krystallisierte 2-Chlor-3-amino-pyridin vom Schmp. 78—78.5°. Ausbeute 1.5 g (22% d. Th.).

2,6-Dichlor-3-amino-pyridin kann durch weiteres Chlorieren sowohl von 2-Chlor-3-amino-pyridin als auch von 3-Amino-6-chlor-pyridin erhalten werden:

6.4 g 2-Chlor-3-amino-pyridin wurden in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst und unter Rühren bei 80—90° mit naszierendem Chlor, das durch Eintropfen von 15 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd erhalten wurde, chloriert. Es wurde von wenig auskrystallisierter Substanz abfiltriert und das Filtrat mit Natronlauge (40%) alkalisch gemacht. Es entstand ein brauner, flockiger Niederschlag, der in Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Äthers im Vak. fraktioniert destilliert wurde.

Als 1. Frakt. gingen bei 130—134°/13 mm unverändertes 2-Chlor-3-amino-pyridin über, als 2. Frakt. folgten bei 110—115°/1.5 mm 1.5 g (13.5% d. Th.) 2,6-Dichlor-3-amino-pyridin.

6.4 g 3-Amino-6-chlor-pyridin, in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst, wurden bei 80—90° durch Eintropfen von 15 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd chloriert. Die ausgefallene Substanz krystallisierte aus Wasser in gelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 119°. Aus dem Filtrat erhielt man durch Neutralisation mit Natronlauge und Ausäthern den Rest der Substanz. Mischschmelzpunkte der nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Dichlor-3-amino-pyridine zeigten keine Depressionen.

2-Chlor-3-acetylamino-pyridin (III).

5 g 2-Chlor-3-amino-pyridin reagierten mit 50 ccm Essigsäureanhydrid nach kurzer Zeit unter gelinder Selbsterwärmung. Nach einigen Stdn. wurde das überschüss. Essigsäureanhydrid im Vak. abdestilliert und das zurückgebliebene hellgelbe Öl zur Krystallisation stehen gelassen. Das Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt. Das 2-Chlor-3-acetylamino-pyridin krystallisiert in langen weißen Nadeln vom Schmp. 90—91° in nahezu quantitativer Ausbeute.

0.02540 g Sbst.: 0.04603 g CO₂, 0.00922 g H₂O. — 0.01803 g Sbst.: 2.60 ccm N₂ (24°, 757 mm). — 0.01278 g Sbst.: 0.01063 g AgCl.

C₇H₇ON₂Cl. Ber. C 49.21, H 4.10, N 16.42, Cl 20.82.

Gef. „ 49.42, „ 4.06, „ 16.51, „ 20.53.

2-Chlor-3-diacetylamino-pyridin (IV).

10 g 2-Chlor-3-amino-pyridin wurden mit 140 ccm Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem Natriumacetat 30 Stdn. zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde das auskrystallisierte Natriumacetat abgesaugt und das Filtrat im Vak. eingedampft. Der dunkelbraune Rückstand wurde in Äther aufgenommen und dessen Rest aus Benzin (Sdp. 70—80°) umkrystallisiert. Man erhielt quaderförmige Krystalle vom Schmp. 67—68°. Die Substanz ist in kaltem Alkohol löslich. Ausbeute: 8 g (48% d. Th.).

4.772 mg Sbst.: 8.935 mg CO₂, 1.860 mg H₂O. — 2.721 mg Sbst.: 0.300 ccm N₂ (25°, 758 mm). — 12.400 mg Sbst.: 8.360 mg AgCl.

C₉H₉O₂N₂Cl. Ber. C 50.82, H 4.24, N 13.17, Cl 16.71.

Gef. „ 51.06, „ 4.36, „ 12.52, „ 16.68.

3-Diacetyl-amino-pyridin (V).

5 g 3-Amino-pyridin wurden mit 75 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat 25 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom Natriumacetat abfiltriert und das Filtrat im Vak. zur Trockne gedampft. Der dunkelbraune Rückstand wurde aus Benzol umkrystallisiert und das auskrystallisierte 3-Acetyl-amino-pyridin abgesaugt. Beim Einengen des Filtrates schied sich 3-Diacetyl-amino-pyridin in großen, farblosen Tafeln ab. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzin lieferte nahezu farblose Nadeln vom Schmp. 88°. Ausbeute: 2.5 g (34.6% d. Th.).

0.02454 g Sbst.: 0.05466 g CO₂, 0.01155 g H₂O. — 0.02409 g Sbst.: 3.36 ccm N₂ (22°, 752 mm).

C₉H₁₀O₂N₂. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73.

Gef. „ 60.75, „ 5.27, „ 15.97.

2-Chlor-3-benzyliden-amino-pyridin (XVIII).

5 g 2-Chlor-3-amino-pyridin wurden mit 4.2 g Benzaldehyd und 1 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. im Wasserbade auf 80—100° erwärmt. Das entstandene hellgelbe Öl wurde nach Aufnehmen in Äther fraktioniert destilliert. Es wurden erhalten: 1) 60°/15 mm: Benzaldehyd. 2) 132°/14 mm: 2-Chlor-3-amino-pyridin. 3) 162°/0.6 mm: 2-Chlor-3-benzyliden-amino-pyridin.

Die Benzyliden-Verbindung ist ein nahezu farbloses Öl, das sich an der Luft schnell zu Benzaldehyd und Chlor-amino-pyridin zersetzt; mit Wasser tritt sofort Abspaltung von Benzaldehyd ein.

0.02505 g Sbst.: 0.06068 g CO₂, 0.00847 g H₂O. — 0.02068 g Sbst.: 19.50 ccm n₁₀-H₂SO₄. — 0.1405 g Sbst.: 0.0918 g AgCl.

C₁₂H₉N₂Cl. Ber. C 66.51, H 4.16, N 12.93, Cl 16.40.

Gef. „ 66.07, „ 3.78, „ 13.20, „ 16.16.

2-Chlor-3-oxy-pyridin (VI).

5 g 2-Chlor-3-amino-pyridin wurden in 50 ccm 20-proz. Schwefelsäure gelöst und bei 20—25° unter Rühren mit einer Lösung von 2.7 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser diazotiert. Die Reaktionslösung wurde allmählich auf 95° bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung erwärmt. Von einem in Natronlauge und Säuren unlöslichen Harz wurde abfiltriert, das Filtrat mit Soda gegen Kongorot neutralisiert und ausgeäthert. Der Äther-Rest war eine hellbraune Substanz, die, aus Wasser umkrystallisiert, nahezu farblose Nadeln vom Schmp. 165° ergab. Die Substanz ist in kaltem Alkohol und heißem Benzol löslich. Ausbeute: 1.3 g (26% d. Th.).

4.818 mg Sbst.: 8.170 mg CO₂, 1.410 mg H₂O. — 0.02116 g Sbst.: 2.00 ccm N₂ (24°, 752 mm). — 0.0914 g Sbst.: 0.1000 g AgCl.

C₅H₄ONCl. Ber. C 46.33, H 3.09, N 10.81, Cl 27.41.

Gef. „ 46.25, „ 3.27, „ 10.75, „ 27.06.

Dieselbe Verbindung war darstellbar durch Lösen von 5 g 3-Oxy-pyridin in 50 ccm konz. Salzsäure und Versetzen mit 30 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd unter Rühren in der Siedehitze. Nach Abdestillieren der Salzsäure hinterblieb das Chlorhydrat des 2-Chlor-3-oxy-pyridins, das in 75 ccm 10-proz. Ammoniak gelöst wurde. Es wurde im Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand mit 60 ccm warmem Äthanol extrahiert. Das nach Entfernen des Alkohols hinterbliebene Produkt gab, aus wenig Wasser umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 165°. Ausbeute: 3.5 g (51% d. Th.). Keine Schmelzpunktserniedrigung im Gemisch mit dem durch Diazotieren von 2-Chlor-3-amino-pyridin erhaltenen Produkt.

24.40 mg Sbst.: 2.28 ccm N₂ (24°, 746 mm).

C₆H₄ONCl. Ber. N 10.81. Gef. N 10.54.

2-Chlor-3-cyan-pyridin.

10 g 2-Chlor-3-amino-pyridin, in 70 g 30-proz. Schwefelsäure gelöst und zwischen -5 und +5° mit 5.6 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser diazotiert, wurden unter Umschütteln und in kleinen Anteilen zu 20 g Kupfervitriol und 22 g Kaliumcyanid in 200 ccm Wasser gegeben und auf dem Wasserbade 1 Stde. bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung erwärmt und dann mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das Nitril würde mit Wasserdampf übergetrieben und abgesaugt. Man erhielt weiße, verzifelte Nadeln, die, aus Benzin umkrystallisiert, den Schmp. 107—108° zeigten³⁰⁾. Ausbeute 3 g (28% d. Th.).

5.081 mg Sbst.: 9.640 mg CO₂, 1.000 mg H₂O. — 0.01914 g Sbst.: 3.44 cm N₂ (23° 751 mm). — 13.247 mg Sbst.: 13.615 mg AgCl.

C₆H₃N₂Cl. Ber. C 51.98, H 2.16, N 20.21, Cl 25.63.

Gef. „ 52.10, „ 1.75, „ 20.48, „ 25.42.

2-Methoxy-3-amino-pyridin (VIII).

3 g 2-Chlor-3-amino-pyridin wurden mit 30 ccm Natriummethylat-Lösung (enthaltend 1.6 g Natrium) und etwas Naturkupfer C im Bombenrohr 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Sodann wurde das Kupfer und das abgeschiedene Natriumchlorid abfiltriert, der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand zur Zersetzung der Natrium-Verbindung des Amins mit wenig Wasser aufgenommen. Das 2-Methoxy-3-amino-pyridin wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein hellbraunes Öl zurück, das beim Impfen mit 2-Methoxy-3-amino-pyridin erstarrte. Das Rohprodukt wurde im Vak. destilliert und aus Benzin (Sdp. 70—80°) umkrystallisiert. Sdp.₁₃ 116—118°; Schmp. 68°. Ausbeute 2.5 g (86% d. Th.).

Das 2-Methoxy-3-amino-pyridin wurde ebenfalls erhalten, wenn das Natriummethylat durch methanolische Natronlauge (auf 3 g Chloramin 2.8 g NaOH) ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug hier nur 1.5 g (52% d. Th.).

0.03780 g Sbst.: 7.49 ccm N₂ (21°, 751 mm).

C₆H₈ON₂. Ber. N 22.58. Gef. N 22.73.

2-Methoxy-3-acetylamino-pyridin wurde erhalten durch 6-stdg. Erhitzen von 0.5 g 2-Methoxy-3-amino-pyridin und 4 ccm Essigsäure-anhydrid im Ein-

³⁰⁾ Späth u. Koller geben l. c. 103—104° an.

schlußrohr bei 200—220°. Nach dem Abdestillieren des Essigsäure-anhydrides wurde der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert. Schmp. 163°.

$C_8H_{10}O_2N_2$. Ber. C 57.80, H 6.07, N 16.87.
Gef. „ 57.85, „ 6.17, „ 16.80.

2-Methoxy-3-oxy-pyridin (IX).

3.7 g 2-Methoxy-3-amino-pyridin, gelöst in 40 g 20-proz. Schwefelsäure, wurden mit 2.2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser unter Eiskühlung diazotiert. Dann wurde mit Wasser auf etwa 250 ccm verdünnt, die etwa vorhandene, überschüss. salpetrige Säure durch Harnstoff entfernt und die Mineralsäure mit Natriumacetat abgestumpft. Diese Lösung wurde eiskalt tropfenweise in eine siedende Lösung von 7 g Kupfersulfat³¹⁾ in 20 ccm Wasser gegeben und das Guajakol-Analogon durch gleichzeitig durchgeblasenen Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther nach dem Trocknen abdestilliert und der Rückstand im Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 82°. Das Destillat erstarrte sofort zu einer rein weißen Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin erhält man quaderförmige Krystalle vom Schmp. 68—69° und vanillinähnlichem Geruch, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol leicht, in Wasser zu etwa 10% löslich sind. Ausbeute etwa 30% d. Th. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

3.243 mg Sbst.: 6.803 mg CO₂, 1.820 mg H₂O. — 4.996 mg Sbst.: 0.490 ccm N₂ (24°, 754 mm).

$C_8H_7O_2N$. Ber. N 11.20, C 57.57, H 5.64.
Gef. „ 11.18, „ 57.21, „ 6.28.

Dieselbe Verbindung wurde auch aus den unten beschriebenen 2-Halogen-3-oxy-pyridinen (XV und XVI) erhalten:

50 g 2-Jod-3-oxy-pyridin (XV) wurden mit Natriummethylat, dargestellt aus 14 g Natrium und 750 ccm Methanol, 10 Stdn. im Autoklaven auf 150° erhitzt. Nach Abdestillieren des Methanols und Ansäuern des Rückstandes mit Essigsäure wurde mit Äther aufgenommen. Die ätherische Schicht hinterließ ein braunes Rohprodukt, das bei 82°/12 mm überging und nach dem Umlösen aus Benzin (Sdp. 70—80°) bei 67—68° schmolz. Ausbeute 23 g (82% d. Th.).

18.57 mg Sbst.: 1.87 ccm N (24°, 750 mm).

$C_8H_7O_2N$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.42.

Die Verbindung ist, wie die Bestimmung des Mischschmelzpunktes ergab, identisch mit der aus 1.3 g 2-Chlor-3-oxy-pyridin (VI), 0.6 g Natrium, 25 ccm Methanol durch 20-stgd. Erhitzen im Einschlußrohr auf 150° hergestellten. Ausbeute 24% d. Th.

3.052 mg Sbst.: 0.924 ccm N (22.5°, 753 mm).

Ber. N 11.20. Gef. N 11.02.

2.3-Dioxy-pyridin (X).

3 g 2-Methoxy-3-oxy-pyridin wurden 5 Stdn. mit 25 ccm 40-proz. Bromwasserstoffsäure unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren im Vak. wurde der Rückstand in wenig heißem Wasser gelöst, woraus sich das 2.3-Dioxy-pyridin in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 248°

³¹⁾ Entsprechend dem Verfahren des Dtsch. Reichs-Pat. 167211, Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 8, 128.

in annähernd quantitativer Ausbeute ausschied. Es ist wenig löslich in Alkohol und in Wasser. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung.

7.440 mg Sbst.: 0.8105 ccm N (23°, 764 mm).

$C_5H_6O_2N$. Ber. N 12.62. Gef. 12.63.

Dieselbe Verbindung läßt sich, wenn auch weniger zweckmäßig, in folgender Weise darstellen:

2 g 2-Methoxy-3-oxy-pyridin wurden mit 5 g konz. Jodwasserstoffsäure 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen im Vak. wurde der Rückstand in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten kam das Dioxy-pyridin in gelblichen Krystalldrusen heraus. Schmp. 246°. Ausbeute 1.4 g (80% d. Th.).

3.471 mg Sbst.: 6.884 mg CO_2 , 1.486 mg H_2O . — 9.543 mg Sbst.: 1.026 ccm N_2 (23°, 754 mm).

$C_5H_6O_2N$. Ber. N 12.61, C 54.03, H 4.54.

Gef. „ 12.30, „ 54.02, „ 4.79.

Pyridin-2,3-chinon (XVIII).

0.75 g 2,3-Dioxy-pyridin, nach Kudernatsch³²⁾ in wäßr. Lösung mit Schwefelsäure und Braunstein oxydiert, gab dasselbe Pyridinquinon, welches Kudernatsch beschrieben hat.

2,3-Diamino-pyridin (XI).

40 g 2-Chlor-3-amino-pyridin wurden mit 370 ccm 25-proz. Ammoniak und 10 g Kupfersulfat im Autoklaven 20 Stdn. auf 130° (17 bis 18 Atm.) erhitzt. Der Autoklaven-Inhalt wurde unter Stickstoff im Vak. zur Trockne gedampft und der schwarze, schmierige Rückstand mit Soda zu einem trocknen Pulver verrieben. Letzteres wurde im Soxhlet mit Äther extrahiert, aus dem das 2,3-Diamino-pyridin in mißfarbenen, verfilzten Nadeln krystallisierte. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurde die Substanz farblos erhalten. Schmp. 112°. Ausbeute 20 g (57% d. Th.). An der Luft Braunfärbung.

2-Methylamino-3-amino-pyridin (XII).

6.5 g 2-Chlor-3-amino-pyridin wurden mit 15 ccm 33-proz. Methylamin-Lösung und etwas Kupfersulfat 17 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Die braungefärbte Reaktionslösung wurde im Vak. zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Soda verrieben und im Soxhlet mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers erhielt man eine schwarzbraune Substanz, die bei 12 mm und 145° destilliert und aus Benzin (Sdp. 70—80°) umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 100—101° bildete. Ausbeute 3 g (48% d. Th.).

0.02001 g Sbst.: 0.04312 g CO_2 , 0.01317 g H_2O .

$C_6H_8N_2$. Ber. C 58.53, H 7.32. Gef. C 58.80, H 7.37.

2-Anilino-3-amino-pyridin (XIII).

5 g 2-Chlor-3-amino-pyridin wurden mit 15 g Anilin 20 Stdn. im Bombenrohr auf 190° erhitzt. Das schwarzgefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge behandelt und in Äther aufgenommen, der abdestilliert ein schwarzbraunes, teils krystallines, teils durch überschüss. Anilin öliges

³²⁾ Monatsh. Chem. 18, 624 [1897].

Produkt hinterließ, das zur Entfernung des Anilins mit Ligroin kalt extrahiert wurde. Der Rückstand, in verd. Essigsäure gelöst, in der Wärme mit Tierkohle entfärbt und mit 25-proz. Ammoniak ausgefällt, gibt schwach violette Krystalle. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 141°. Ausbeute 3.5 g (54% d. Th.).

0.02605 g Sbst.: 0.06820 g CO₂, 0.01380 g H₂O. — 0.09553 g Sbst.: 15.30 ccm n/10-H₂SO₄.

Ber. C 71.35, H 5.95, N 22.70.

Gef. „ 71.40, „ 5.93, „ 22.42.

2-Jod-3-oxy-pyridin (XV).

48 g 3-Oxy-pyridin und 76 g kryst. Soda wurden in 1 l Wasser gelöst, bei Zimmertemperatur allmählich mit 140 g Jod und 140 g Kaliumjodid in 1 l Wasser versetzt und 1/2 Stde. verrührt. Es schieden sich gelbliche Krystalle aus (Rohausbeute: 75 g), die in kalter verd. Natronlauge gelöst und durch Einleiten von Schwefeldioxyd gefällt wurden. Das aus Benzol umgelöste Produkt krystallisiert in großen farblosen Schuppen vom Schmp. 192°.

3.45 mg Sbst.: 3.414 mg CO₂, 0.514 mg H₂O. — 0.1034 g Sbst.: 0.1091 g AgJ.

C₅H₄ONJ. Ber. C 27.15, H 1.82, J 57.44.

Gef. „ 26.99, „ 1.67, „ 57.03.

Dijod-3-oxy-pyridin (XVI).

4.8 g 3-Oxy-pyridin und 14.5 g kryst. Soda in 100 ccm Wasser wurden zum Sieden erhitzt und unter Rückfluß mit 26 g Jod und 26 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser verrührt. Nach Abfiltrieren einer geringen Ausscheidung wurde mit Schwefeldioxyd gefällt. Der Niederschlag wurde in 100 ccm 2-proz. Natronlauge gelöst, filtriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Es entstand eine Fällung von 16 g (92% d. Th.). Umkrystallisieren zuerst aus 75-proz. Methanol, dann aus Benzin, lieferte farblose Nadeln, die sich bald gelb färbten. Schmp. 198°.

7.325 mg Sbst.: 0.2656 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1590 g Sbst.: 0.2146 g AgJ.

C₅H₃ONJ₂. Ber. N 4.04, J 73.18. Gef. N 4.22, J 72.96.

Die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol und aus Benzin verbliebenen Mutterlaugen ergaben beim Abdampfen 0.8 g Trijod-3-oxy-pyridin, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methanol bei 156—157° schmolz.

79.25 mg Sbst.: 1.80 ccm N (22°, 763 mm). — 0.1801 g Sbst.: 0.2668 g AgJ.

C₅H₃ONJ₃. Ber. N 2.96, J 80.54. Gef. N 2.64, J 80.08.

Mono-acetyl-2.3-dioxy-pyridin.

0.8 g 2.3-Dioxy-pyridin, wie oben beschrieben aus Verb. XV über Verb. IX dargestellt, wurden mit 4 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.8 g entwässertem Natriumacetat 6 Stdn. im Ölbad unter Rückfluß erhitzt³³⁾. Nach dem Abdestillieren der Flüssigkeit wurde der Rückstand mit warmem Essigester extrahiert, aus dem die Acetyl-Verbindung in Nadeln vom Schmp. 155° auskrystallisierte.

3.098 mg Sbst.: 0.255 ccm N (26°, 753 mm).

C₇H₇O₃N. Ber. N 9.15. Gef. N 9.31.

³³⁾ vergl. Kudernatsch, Monatsh. Chem. 18, 613 [1897].

Dieselbe Verbindung wurde außerdem dargestellt aus Dioxy-pyridinen, welche erhalten worden waren: 1) aus 2-Methoxy-3-amino-pyridin durch Diazotieren, Verkochen und Verseifen, 2) nach Kudernatsch durch Verschmelzen von 3-Oxy-pyridin mit Ätznatron. Die Mischschmelzpunkte zeigten keine Depression, woraus hervorgeht, daß in allen Fällen 2,3-Dioxy-pyridine vorlagen.

2,4-Dioxy-pyridin (XIX).

15 g 4-Oxy-pyridin wurden entspr. dem Verfahren, welches Kudernatsch auf 3-Oxy-pyridin anwandte, portionenweise in eine auf 200° erhitzte Schmelze von 200 g Ätznatron eingetragen, wobei das entstandene Natriumsalz des 4-Oxy-pyridins obenauf schwamm. Bei 290° zeigte Wasserstoff-Entwicklung den Beginn einer Reaktion an, die nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. beendet war. Die Temperatur durfte nicht über 310° steigen, weil sonst Zersetzung eintrat. Die erkaltete und in Wasser gelöste Masse wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und über freier Flamme zur Trockne gedampft. Beim Erwärmen mit 2 l Äthanol löste sich das 2,4-Dioxy-pyridin, das sich beim Einengen des Filtrates krystallin ausschied. Ausbeute 6 g. Schmp. 260°. Errera gibt 260—265° an.

22.60 mg Sbst.: 45.00 mg CO₂, 9.14 mg H₂O. — 27.70 mg Sbst.: 2.90 ccm N₂ (22°, 764 mm).

C₆H₅O₂N. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.
Gef. „ 54.30, „ 4.53, „ 12.74.

3-Nitro-pyridin (XX).

In ein Gemisch von 200 ccm rauchender Schwefelsäure (*d* 1.93) und 100 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd wurde unter Kühlung und kräftigem Rühren ein Brei von 10 g 3-Amino-pyridin in 50 g konz. Schwefelsäure eingetragen. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht unter Kühlung und dann 4 Tage ohne Kühlung stehen. Die Reaktionslösung wurde sodann auf Eis gegossen und die erhaltene verdünnte Lösung unter Kühlung in 40-proz. Natronlauge eingetragen. Die stark alkalische Flüssigkeit wurde ausgeäthert, der Äther über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es blieben 5 g (37.9% d. Th.) 3-Nitro-pyridin vom Schmp. 35—36° zurück.

3-Nitro-pyridin läßt sich, wenn auch weniger gut, folgendermaßen darstellen: 10 g 3-Amino-pyridin wurden in 35 g 30-proz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 60 ccm mit Wasser verdünnt und unter Kühlung bei —5 bis 0° mit einer Lösung von 10 g Kaliumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumlösung wurde dann bei Zimmertemperatur unter starkem Rühren in eine Suspension von 35 g Cupro-cuprisulfat³⁴⁾ in einer konz. Lösung von 64.8 g Kaliumnitrit eingetragen. Es trat stürmische Stickstoff-Entwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit fester Soda alkalisch gemacht und das gebildete 3-Nitro-pyridin mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Man erhielt so das 3-Nitro-pyridin in einer Ausbeute von 2.7 g (20% d. Th.).

Pentachlor-pyridin.

2 g 3-Nitro-pyridin wurden bei 130—150° 2 Stdn. mit Chlor behandelt. Nach dem Erkalten wurde das braune, teils ölige, teils krystalline Produkt in verd. Natronlauge gelöst und die Lösung ausgeäthert. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene dunkelbraune Öl wurde im Vak. destilliert. Bei 70—80°/15 mm sublimierte eine geringe Menge einer halogenhaltigen Substanz, die nicht identifiziert werden konnte. Bei

³⁴⁾ Darstellung nach Chevreul, Gmelin-Kraut, V., S. 826, 7. Aufl. 1909.

90°/15 mm destillierte etwas 3-Nitro-pyridin und bei 150°/3 mm sublimierte eine halogenhaltige Substanz, die, aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 124—125° zeigte und als Pentachlor-pyridin identifiziert wurde.

2.861 mg Sbst.: 0.136 ccm N (28°, 751 mm). — 5.440 mg Sbst.: 15.340 mg AgCl.
C₅NCl₅. Ber. N 5.56, Cl 70.57. Gef. N 5.33, Cl 69.76.

Chlorhydrat des 3-Amino-pyridin-chlor-jodids (XXI).

5 g 3-Amino-pyridin, in 20 ccm konz. Salzsäure gelöst, wurden unter Rühren mit einer Lösung von 8.6 g Chlorjod in 15 ccm konz. Salzsäure versetzt. Es fiel eine gelbe Substanz aus, die, aus verd. Salzsäure umkrystallisiert, in goldgelben, zentimeterlangen Nadeln krystallisierte. Sie sind in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Schmp. 149°. Ausbeute 13.5 g (86% d. Th.).

6.854 mg Sbst.: 0.5694 ccm N₂ (23°, 755 mm). — 0.2994 g Sbst.: 0.3008 g AgCl, 0.2447 g AgJ.

C₅H₆N₂, ClJ, HCl. Ber. N 9.56, Cl 24.23, J 43.33.
Gef. „ 9.52, „ 24.85, „ 44.18.

Einwirkung von nascerendem Jod auf 3-Amino-pyridin: 5 g 3-Amino-pyridin wurden in Jodwasserstoffsäure (75 g, *d* 1.5, + 25 g Wasser) gelöst und bei 70—85° mit 15 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd allmählich versetzt. Das schwarze, krystalline Reaktionsprodukt wurde abgesaugt. Es war in konz. Salzsäure und organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform trat eine schwache Violettfärbung von elementarem Jod auf. Das Reaktionsprodukt wurde in 15-proz. Natronlauge suspendiert, über Nacht stehengelassen und die alkalische Lösung ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers blieb eine rötliche Substanz zurück, die aus wenig Wasser in gelbroten Nadeln vom Schmp. 138° krystallisierte. Ausbeute 1 g. Die Substanz wurde als 3.3'-Azopyridin erkannt.

0.01561 g Sbst.: 0.03740 g CO₂, 0.00582 g H₂O. — 0.01918 g Sbst.: 5.05 ccm N₂ (21°, 759 mm).

C₁₀H₈N₄. Ber. C 65.22, H 4.35, N 30.44.
Gef. „ 65.34, „ 4.17, „ 30.53.

2.6-Dibrom-3-amino-pyridin.

10 g 3-Amino-pyridin wurden in 100 ccm 40-proz. (*d* 1.38) Bromwasserstoffsäure gelöst und unter Rühren bei 80° mit 30 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd tropfenweise versetzt. Die Temperatur wurde durch Regulierung der Wasserstoffperoxyd-Zugabe annähernd konstant gehalten. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde das auskrystallisierte braune Produkt abgesaugt und das Filtrat im Vak. zur Trockne gedampft. Der Filter- und Destillations-Rückstand wurde unter Eiskühlung mit 15-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers erhielt man einen braunen Rückstand, der bei 120—135°/1.5 mm sublimiert wurde. Das gelbe Sublimat krystallisierte aus Benzol in weißen Nadeln vom Schmp. 145°, in einer Ausbeute von 12 g (44.7% d. Th.).

Ferner wurden 4 g 3-Amino-pyridin zurückerhalten. Offenbar kann die Ausbeute an Dibrom-3-amino-pyridin durch genügende Wasserstoffperoxyd-Zugabe erhöht werden. Das nach der angewandten Menge Wasserstoffperoxyd erwartete Monobrom-Produkt war nicht entstanden. Der gleiche Bromierungsversuch, bei Zimmertemperatur vorgenommen, hatte dasselbe Ergebnis.

3.622 mg Sbst.: 3.190 mg CO₂, 0.426 mg H₂O. — 6.622 mg Sbst.: 0.6507 ccm N₂ (21°, 756 mm). — 0.1504 g Sbst.: 0.2260 g AgBr.

C₅H₄N₂Br₂. Ber. C 23.81, H 1.58, N 11.11, Br 63.49.
Gef. „ 24.02, „ 1.31, „ 11.35, „ 63.94.