

2-(3'-Methylglutarimid-1'-yl)-5-methyl-pyridin (**18**). Eine Lösung von 0,65 g (0,0026 mol) **17** in 12 ml Äthanol und 0,26 g Triäthylamin wird mit 5proz. Pd/C reduziert. Nach Entfernung des Alkohols und Zugabe von 8 ml Wasser werden nach 24 Std. 0,3 g **18** abfiltriert. Smp. 118° (H<sub>2</sub>O). – IR. (KBr): u.a. 1736, 1689, 1592, 1580, 1202, 1179. – NMR. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 8,36 (*d*, *J* = 2, H an C(6)); 7,72 (*d* × *d*, *J* = 8 und 2, H an C(4)); 7,15 (*d*, *J* = 8, H an C(3)); 2,5–3,1 (*m*, H an C(3') und C(5')); 2,35 (*s*, CH<sub>3</sub> an C(5)); 1,6–2,3 (*m*, H an C(4')); 1,25 (*d*, *J* = 7, CH<sub>3</sub> an C(3')).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (218,25) Ber. C 66,03 H 6,47 N 12,83% Gef. C 66,14 H 6,44 N 12,81%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *A. Weissberger & E. C. Taylor*, 'Pyridine and its Derivatives', ed. by *R. A. Abramovitch*, Suppl. Part II, S. 462, John Wiley & Sons, New York 1974.
- [2] *P. T. Sullivan, S. J. Norton & C. B. Sullivan*, *J. medicin. Chemistry* 1971, 211, 557; *W. Kneubühler & W. Jenny*, *Chimia* 27, 277 (1973); *Stauffer Chem. Corp.*, USP. 3704236-S.
- [3] *W. L. F. Armarego, B. A. Molloy & S. C. Sharma*, *J. chem. Soc., Perkin Transactions I*, 1972, 2485; *N. E. Sternstrom*, *Acta pharm. suec.* 1972, 221.
- [4] *J. Bruhin & W. Jenny*, *Chimia* 25, 308 (1971).
- [5] *Merck & Co.*, NLP. 711, 6918 (1970).
- [6] *L. G. Duquette & F. Johnson*, *Tetrahedron* 23, 4517 (1967).
- [7] *A. I. Meyers & J. C. Sircar*, 'Additions to the Cyano Group to form Heterocycles', in *The Chemistry of the Cyano Group*, ed. *Zvi Rapoport*, Interscience, New York 1970, p. 380.
- [8] *W. Arnold, W. Meister & G. Englert*, *Helv.* 57, 1559 (1974).
- [9] *Badische Anilin- und Sodafabrik*, DBP. 220, 6506 (1973).
- [10] *J. J. Plattner, R. D. Gless & H. Rapoport*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 8613 (1972).
- [11] *Merck & Co., Inc.*, USP 364 4380-S.
- [12] *W. Mathes & H. Schuly*, *Angew. Chem.* 75, 235 (1963).
- [13] *R. L. Bixler & C. Niemann*, *J. org. Chemistry* 23, 575 (1958).

## 21. Halogenierte Pyridine II. Reaktionen der 3-Halogenmethyl-pyridine

von **Ulrich Horn, Francis Mutterer** und **Claus D. Weis**

Divisionen Farbstoffe-Chemikalien und Kunststoffe-Additive  
der Ciba-Geigy AG, Basel

(11. VII. 75)

### Halogenated pyridines II. Reactions of 3-halogenomethyl-pyridines. – Summary.

The facile synthesis of 3-halogenomethyl-pyridines provides an easy access to a variety of new 2,6-di- and 2,5,6-trihalogenated pyridines with various functional groups in the 3-position of the pyridine ring. Substitution reactions of the 3-halogenomethyl groups, their *Friedel-Crafts* reactions, and nitrations of the halogenated pyridine ring are reported.

**1. Einleitung.** – In einer vorangehenden Mitteilung [1] wurden neue Synthesen von 2,6-dihalogenierten (**1**) und 2,5,6-trihalogenierten (**2**) 3-Halogenmethyl-pyridinen, die von  $\alpha$ -Methylglutarnitril ausgehen, beschrieben.

Die vorliegende Mitteilung befasst sich insbesondere mit verschiedenartigen Substitutionsreaktionen der 3-Halogenmethylgruppen von **1** und **2**, ihren *Friedel-Crafts*-Reaktionen, der katalytischen Reduktion der 3-Chlormethylgruppen sowie Nitrierungen am Pyridinring.

**2. Die Chlorierung der 3-Chlormethylgruppe in 2,6-Dichlor- und 2,5,6-Trichlor-3-chlormethyl-pyridin.** – Die stufenweise erfolgende Chlorierung der 3-Chlormethylgruppe von **1** und **2** zur 3-Dichlormethyl- und 3-Trichlormethylgruppe kann innerhalb enger Temperaturgrenzen überraschenderweise sehr selektiv ausgeführt werden, wobei die in 5–8% auftretenden Nebenprodukte sich leicht durch Destillation abtrennen lassen. Offenbar bewirkt die Substitution durch Halogenatome in den 2,6-Stellungen des Pyridinkerns eine Stabilisierung bestimmter Reaktionsstufen, die bei den im Kern nicht halogenierten Pyridinen unbekannt ist.

Es ist vergleichsweise nicht möglich, aus 3-Picolin, 3-Methylchinolin usw. durch direkte Halogenierung die entsprechenden 3-Dichlormethylverbindungen herzustellen, während die Seitenkettenhalogenierung der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Methylisomeren ohne Schwierigkeiten vonstatten geht [2].

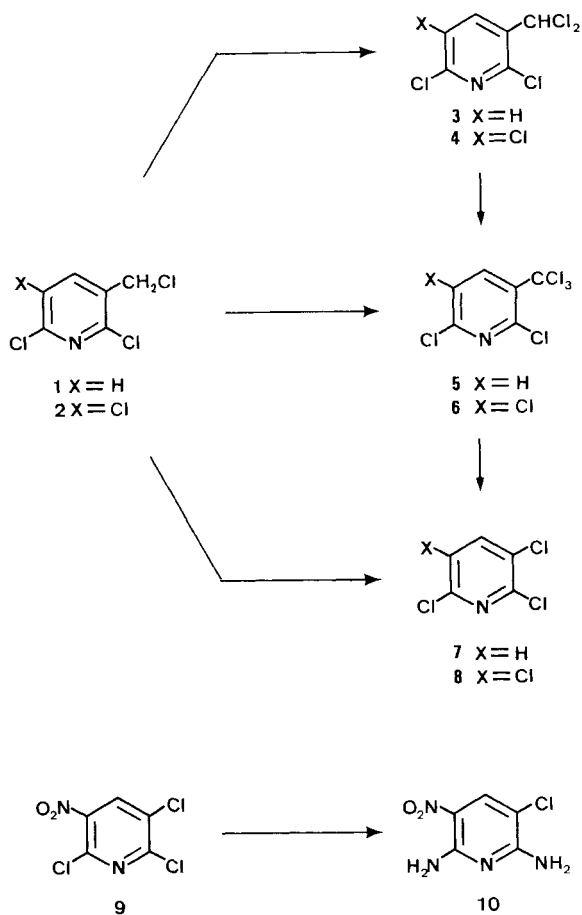
Die Chlorierung von geschmolzenem **1** mit Chlor unter UV.-Bestrahlung verläuft in der ersten Stufe der Chlorierung schwach exotherm. Bei Einhaltung einer Temperatur von 100–105° erhält man in 83% Ausbeute **3**, das sich durch Destillation vom 5% mitgebildeten **5** abtrennen lässt. **1** kann vorteilhaft auch in Gegenwart von Jod als Katalysator, anstatt mittels UV.-Licht, bei 170° zu **3** chloriert werden, wobei ein Gemisch von 93% **3** und 7% **5** gebildet wird. Die weitere Erhöhung der Temperatur auf 125° bei der Bestrahlungs-Chlorierung führt quantitativ zur Trichlormethylverbindung **5**, die jedoch am besten direkt durch Chlorierung einer Schmelze von **1** bei 125–130° hergestellt wird.

Die fortgesetzte Chlorierung von **5** bei 190° führt dann schliesslich, unter Abspaltung der Trichlormethylgruppe als Tetrachlorkohlenstoff [3] [4], zu 2,3,6-Trichlorpyridin (**7**), das auch ohne Isolierung von **5** durch direkte Chlorierung von **1** zugänglich ist. Die Methodik ist daher zur Herstellung grösserer Mengen von isomerenfreiem 2,3,6-Trichlorpyridin (**7**) aus **1** geeignet.

Die 3-Dichlormethylverbindungen **3** und **4** lassen sich, im Gegensatz zu den im Kern halogenfreien Verbindungen [2], ohne Zersetzung aufbewahren.

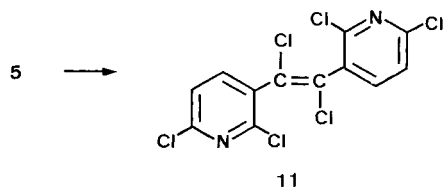
Ähnlich wie sich in einem Gemisch von Salpetersäure/Schwefelsäure 2,6-Dichlorpyridin am C(3) leicht nitrieren lässt [4], kann man auch 2,3,6-Trichlorpyridin (**7**) an C(5) nitrieren. Das Chlor an C(2) des Pyridinringes ist allerdings durch den benachbarten Chlorsubstituenten bereits so stark aktiviert, dass die Nitrierung gerade noch bei 25° mit 60–66% Ausbeute ohne weitergehende Abspaltung des Chlors an C(2) (oder C(6)) erfolgt, und entsprechend hat auch eine Temperaturerhöhung bei der Reaktion eine erhebliche Einbusse der Ausbeute an **9** zur Folge. Das 2,6-Dichlorpyridin kann dagegen ohne weiteres mit einem Nitriersäuregemisch bei 60° nitriert werden, ohne Abspaltung der Chlorsubstituenten in den 2,6-Stellungen [4] [5]. In **9** lassen sich die beiden Chlorsubstituenten leicht mittels wässrigem Ammoniak durch Aminogruppen ersetzen, wobei in guter Ausbeute **10** entsteht.

Die sorgfältige Wahl der Temperatur bei der durch UV.-Bestrahlung aktivierten Chlorierung von **2** erlaubt ebenfalls, jede einzelne Stufe bei der weiteren Chlorierung der 3-Chlormethylgruppe von **2** in Ausbeuten von 90–100% zu isolieren. Die Chlorierung erfolgt bei erheblich niedrigerer Temperatur wie die Chlorierung der entsprechenden Derivate **1**, **3** und **5**, und auch die Temperaturintervalle zwischen den einzelnen Chlorierungsstufen von **2**, **4** und **6** sind kleiner als die, welche bei der Chlorierung von **1**, **3** und **5** beobachtet werden. Es ist daher zweckmässig, den Fortgang der Chlorierung gas-



chromatographisch zu verfolgen. Die Reaktionsdauer hängt stark von der Geschwindigkeit des verwendeten Chlorstromes ab. Auch die symmetrische Tetrachlorverbindung **8** kann auf diese Weise isomerenfrei hergestellt werden. Von besonderem Interesse sind dabei die Verbindungen **3** und **4**, da sie durch saure Hydrolyse ihrer 3-Dichlormethylgruppe die entsprechenden 2,6-Dichlor- und 2,5,6-Trichlorpyridin-3-aldehyde ergeben [6].

Die Trichlormethylgruppe von **5** erfährt bei der Behandlung mit Kupferpulver in Pyridin eine partielle Dechlorierung unter C-C-Verknüpfung, wie das von anderen aromatischen Trichlormethylverbindungen her bekannt ist [7]. Der Vergleich des



UV.-Spektrums ( $\lambda_{max}$ : 274,5 nm,  $\epsilon = 13000$ ) mit den Spektren von vergleichbaren Dipyridyläthylenen [8] bekannter sterischer Anordnung legt es nahe, der dabei entstehenden Verbindung **11** die Struktur mit *trans*-Anordnung der Substituenten zuzuordnen.

**3. Halogenaustausch an den 3-Halogenmethylgruppen von 1 und 2.** – Die 3-Chlormethylgruppe von **1** und **2** lässt sich mit Kaliumbromid oder mit Natriumjodid zur 3-Brommethyl- bzw. 3-Jodmethyl-Gruppe unter Bildung von **12 a, b, d, e** umhalogenieren; die 3-Brommethylgruppe von 2,6-Dibrom-3-brommethyl-pyridin (**1(Br)**) [1] reagiert analog mit Natriumjodid zu **12c** (Tabelle 1).

Der Ersatz des Chloratoms der Seitenkette (Y = Cl) durch Fluor (Z = F) gelang weder mit Kaliumfluorid in Sulfolan noch mit flüssigem Fluorwasserstoff im Autoklaven bei 100°.

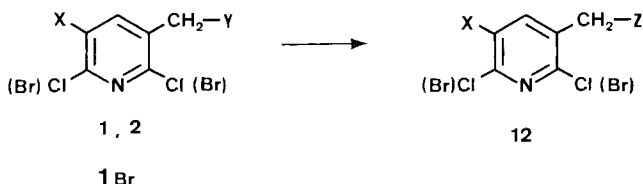


Tabelle 1. Halogenaustausch an den 3-Chlor(brom)methylgruppen von **1** und **2**

	X	Y	Lösungsmittel	Rückfluss	<b>12</b>	X	Z	% Ausbeute
				Std.				
<b>1</b>	H	Cl	CH <sub>3</sub> –COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24	<b>a</b>	H	Br	52,3
<b>1</b>	H	Cl	Aceton	2	<b>b</b>	H	J	87,3
<b>1(Br)</b> <sup>a)</sup>	H	Br	Aceton	20 Min.	<b>c</b>	H	J	51,8
<b>2</b>	Cl	Cl	CH <sub>3</sub> –COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20	<b>d</b>	Cl	Br	81,5
<b>2</b>	Cl	Cl	Aceton	2	<b>e</b>	Cl	J	84,3

a) Darstellung s. [1].

**4. Reaktionen der 3-Halogenmethylgruppe.** – Das Halogenatom der 3-Halogenmethylgruppe lässt sich im allgemeinen durch nucleophile Reagentien ersetzen, obwohl es z.B. bei der Umsetzung von **1** mit Cyanid-Ionen nicht ohne weiteres gelingt, eine Weiterreaktion des primär gebildeten Produktes mit einer zweiten Molekel von **1** zu verhindern. Während der Ersatz von Chlor durch die Nitrilgruppe mit Ammoniumcyanid in Acetonitril als Lösungsmittel gelingt, erhält man mit Kaliumcyanid in verdünnter alkoholischer Lösung das Reaktionsprodukt **13r**, das aus 2 Molekeln **1** und Cyanid-Ion gebildet wird. In Tabelle 2 ist eine Reihe von Derivaten (**13a–t**) aufgeführt, die durch Umsetzung der Halogenmethylgruppe von **1** bzw. **12b** mit Nucleophilen erhalten wurden.

Pyridiniumsalze lassen sich durch Erhitzen der 3-Jodmethyl-pyridine **12b** mit Pyridin bzw. 4-Picolin in benzolischer Lösung darstellen. Dabei bereitete die Reindarstellung von **13s, t** mit Brom oder Chlor als Anionen Schwierigkeiten, hingegen waren die entsprechenden Jodide leicht zu reinigen.

3-Halogenmethyl-pyridine reagieren mit Nickeltetra-carbonyl in verschiedenen Lösungsmitteln entweder unter Dechlorierung und Dimerisierung an der Chlormethyl-

gruppe oder unter Bildung des Bis-(2,6-dichlorpyridyl)-ketons **14** [9]. Da die Umsetzung von **1** mit Nickel-tetracarbonyl zu langsam verläuft (Ausbeute 70% an Keton in 42 Std.), wurde die entsprechende 3-Iodmethylverbindung **12b** (85% Ausbeute an

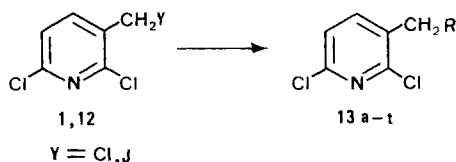
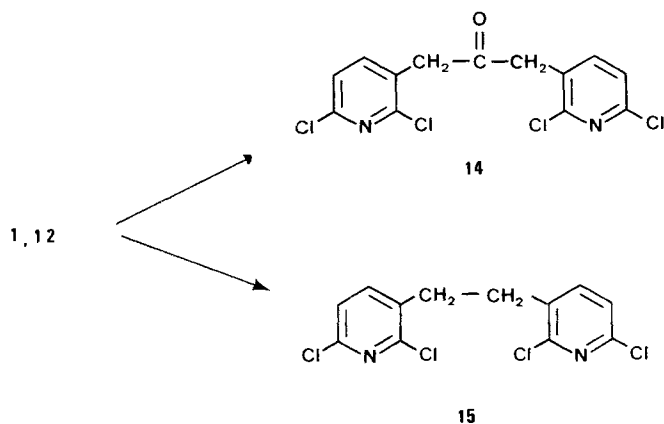


Tabelle 2. Substitutionen an der 3-Halogenmethylgruppe von **1** bzw. **12b**

3-Halogenmethylpyridin	<b>13</b>	R	Ausbeute %
<b>1</b>	<b>a</b>	--CN	79,8
<b>1</b>	<b>b</b>	--NCS	9,6
<b>1</b>	<b>c</b>	--S-C(=NH) (NH <sub>2</sub> · HCl)	81
<b>1</b>	<b>d</b>	--S-CH <sub>3</sub>	96
<b>1</b>	<b>e</b>	--S-S	80,5
<b>1</b>	<b>f</b>	--S-	87
<b>1</b>	<b>g</b>	--NH-NH	49,5
<b>1</b>	<b>h</b>	--N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	86,8
<b>1</b>	<b>i</b>	--N(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	84,9
<b>1</b>	<b>k</b>	--N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	85
<b>1</b>	<b>l</b>	--NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	38,7
<b>1</b>	<b>m</b>	--O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	49,5
<b>1</b>	<b>n</b>	--NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> --COOCH <sub>3</sub>	85,2
<b>1</b>	<b>o</b>	--NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> --COOH	59,6
<b>1</b>	<b>p</b>	C(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (NH--CO--CH <sub>3</sub> )	75,5
<b>1</b>	<b>q</b>	--CH(NH <sub>2</sub> )--COOH	51,2
<b>1</b>	<b>r</b>	--CH(CN)--CH <sub>2</sub> --C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> N	75
<b>12b</b>	<b>s</b>	J <sup>⊖</sup>	87
<b>12b</b>	<b>t</b>	J <sup>⊖</sup>	85



Keton in 1,5 Std.) verwendet. Z.B. setzt sich **12b** mit Nickeltetracarbonyl in Dimethylformamid zum Keton **14** um, während in Methanol **15** erhalten wird. Unter Reaktionsbedingungen, bei denen im allgemeinen aus Chlormethylverbindungen und Nickelcarbonyl mit Natriummethylat in Methanol ein substituierter Essigsäuremethylester gebildet wird, entstanden hier nur Gemische, die neben **14** und **15** keine Anzeichen von Verbindungen mit verlängerter Kette an C(3) des Pyridinringes enthielten [10].

**5. N-Oxydation.** – Die N-Oxydation von **1** und **2** wurde mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Trifluoressigsäure ausgeführt. Die Reaktion verläuft jedoch selbst bei 80 bis 100° sehr langsam (Tabelle 3). 3-Iodmethyl-pyridine zersetzen sich bei diesen Bedingungen unter Iodabspaltung.

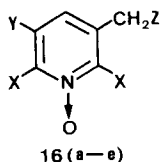
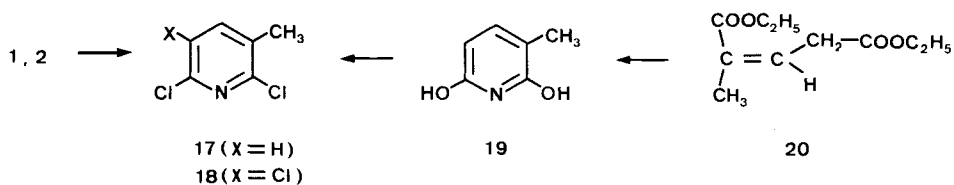


Tabelle 3. Halogenierte Pyridin-N-oxide **16a–e**

<b>16</b>	X	Y	Z	Ausbeute %	Smp. °C	Umkrist. aus	UV. (CH <sub>3</sub> OH) $\lambda_{\max}$ ( $\epsilon$ )
<b>a</b>	Cl	H	Cl	71	162–164	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	268 (9000), 230 (31 000)
<b>b</b>	Cl	H	Br	89,5	175–176	CH <sub>3</sub> CN	270 (8600), 235 (31 400)
<b>c</b>	Br	H	Br	75,7	175 (Zers.)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Äther	271,5 (8200), 240,5 (32 000)
<b>d</b>	Cl	Cl	Cl	22,7	165–166	CH <sub>3</sub> OH	273 (8080), 237 (29 500)
<b>e</b>	Br	Cl	Br	81,6	186–188	CH <sub>3</sub> CN	275 (8000), 236,5 (32 500)

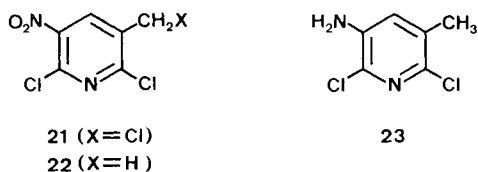
**6. Reduktion der 3-Chlormethylgruppen von 1 und 2.** – Die 3-Chlormethylgruppen der kernhalogenierten Pyridine **1** und **2** werden mit Wasserstoff in alkoholischer Lösung in Gegenwart von *Raney*-Nickel und Triäthylamin zu Methylgruppen enthalogeniert, wobei die kernchlorierten 3-Methylpyridine **17** und **18** entstehen. Diese Darstellungsmethode für die beiden Verbindungen ist besonders einfach und erscheint auch bequemer als z.B. eine Synthese von **17** durch Behandlung von 3-Methyl-2,6-dihydroxy-pyridin (**19**) mit POCl<sub>3</sub>, wobei **19** durch Umsetzung von *cis*, *trans*-2-Methylglutaconsäure-diäthylester (**20**) [11] mit 25proz. wässriger Ammoniaklösung hergestellt wird.



**7. Nitrierung.** – In einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wird **1** bei 90° an C(5) in guter Ausbeute zu **21** nitriert. Vermutlich verläuft auch diese Reak-

tion ähnlich wie die Nitrierung von 2,6-Dichlorpyridin [4] [5] über die freie Base. Auch **17** wird bei den gleichen Bedingungen an C(5) unter Bildung von **22** nitriert.

Der Vergleich der chemischen Verschiebungen der Pyridin-Protonen von **21** ( $\delta = 8,47$ , H-C(4)) mit denen von 2,6-Dichlor-3-nitro-pyridin ( $\delta = 8,23$ , H-C(4)); 7,43, H-C(5),  $J_{4,5} = 8$  Hz) beweist die 5-Stellung der Nitrogruppe in **21**.



Die katalytische Reduktion von **21** mit *Raney*-Nickel führt unter gleichzeitiger Reduktion der 5-Nitrogruppe und der 3-Chlormethylgruppe zu **23** [12].

2,6-Dibrom-3-brommethyl-pyridin hingegen lässt sich nicht nitrieren, da sich die Verbindung während der Reaktion unter Bromabspaltung zersetzt.

**8. Diäthylphosphonsäureester der 3-Halogenmethylpyridine.** – 2,6-Dichlor-(brom)- und 2,5,6-Trichlor-3-chlor(brom)methyl-pyridine reagieren mit Triäthylphosphit beim Erwärmen auf 140° exotherm unter Bildung der Phosphonsäureester **24–26** (Tabelle 4).

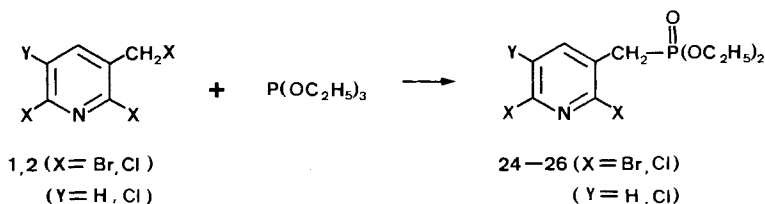


Tabelle 4. Halogen-pyridylphosphonsäureester **24–26**

	Halogenmethyl-pyridine		Reaktionstemp. °C		Pyridyl-phosphonate		Ausbeute %
	X	Y			X	Y	
<b>1</b>	Cl	H	140	<b>24</b>	Cl	H	95
<b>1, Br</b> [1]	Br	H	140	<b>25</b>	Br	H	86
<b>2</b>	Cl	Cl	140	<b>26</b>	Cl	Cl	85,7

**9. (3-Pyridyl)-äthylene und Bis-1,2-(3-pyridyl)-äthylene.** – Die Phosphonat-Carbanionen, die aus den halogenierten Pyridylphosphonsäure-diäthylestern **24–26** durch Deprotonierung entstehen, lassen sich mit Aldehyden nach einer der bekannten Methoden [13] zu *trans*-3-Pyridyläthylenen umsetzen (Tabelle 5). Die Bildung von *cis*-Olefinen dürfte, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Masse stattfinden, denn die NMR.-Spektren der Rohprodukte der Verbindungen **27, 29, 30, 31** (Tabelle 5) zeigten keine Signale, die auf die Gegenwart von *cis*-Olefinen schliessen liessen.

Die umgekehrte Synthesemethode, nämlich die Kondensation von unsubstituierten Pyridinaldehyden mit Alkenyl-phosphonaten ist kürzlich beschrieben worden [14]. Dabei wurden stets all-*trans*-Butadiene erhalten.

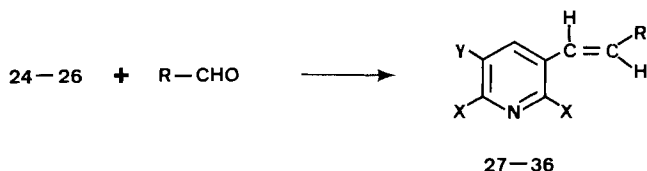


Tabelle 5. Substituierte (3-Pyridyl)-äthylene

Verbindung	X	Y	R	Ausbeute %
27	Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	72
28	Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—	63
29	Cl	H	2-Furyl-	46,9
30	Cl	H	2-(N-Methylpyrryl)	66,8
31	Cl	H	3-Pyridyl-	57,1
32	Br	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	56
33	Br	H	3-Pyridyl-	49
34	Cl	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	38,4
35	Cl	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—	51,5
36	Cl	Cl	3-Pyridyl-	86

**10. Friedel-Crafts-Reaktionen der kernchlorierten 3-Chlormethyl-pyridine.** – Die Verwendung von Chlormethyl-pyridinen als Alkylierungsreagentien in *Friedel-Crafts*-Reaktionen ist nur spärlich erwähnt. Isomerenfreie Benzylpyridine sind beim Umsatz des geeigneten Chlormethyl-pyridin-hydrochlorids mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten worden [15].

Die Reaktion von 2-Chlormethyl-pyridin mit Chlorbenzol unter ähnlichen Bedingungen führte in guten Ausbeuten zu 2-(*p*-Chlorbenzyl)-pyridin und dem *ortho*-Isomeren [16].

Durch die herabgesetzte Basizität des Ringstickstoffs in 2,6-Dichlorpyridinen bildet sich vermutlich keine koordinative Stickstoff-Metallbindung mehr aus, sondern die Reaktion wird durch ein Zwischenprodukt des Typs [Pyridyl-CH<sub>2</sub>]<sup>⊕</sup> [MeX<sub>n</sub>]<sup>⊖</sup> gesteuert.

Die Chlormethyl-pyridine **1**, **2** und **21** reagieren mit Benzol oder substituierten Benzolen in Gegenwart von 1,1–1,2 Mol-Äquivalenten Aluminiumchlorid bei 80–100° unter der Bildung von 2,6-Dichlor- resp. 2,5,6-Trichlor-3-benzyl-pyridinen **40–50** (X = H, Cl, NO<sub>2</sub>) (Tabelle 6). Mit substituierten Benzolen erhält man Isomerenmische, die sich teilweise durch Umkristallisation in ihre Komponenten trennen lassen. Die Isomerenverhältnisse der rohen Reaktionsgemische wurden durch das NMR.-Spektrum ermittelt. Als Katalysatoren fanden neben Aluminiumchlorid auch Titantetrachlorid und Zinntetrachlorid Verwendung, wobei man ähnliche Resultate, jedoch im allgemeinen geringere Ausbeuten erhielt. Anisol liess sich mit **1** nur in Gegenwart von Zinntetrachlorid als Katalysator umsetzen.



Der Benzolring in der benzylicischen Seitenkette von **40** kann durch die üblichen Methoden weiter substituiert werden, ohne dass gleichzeitig eine Substitution in der 5-Stellung des Pyridinrings eintritt. Nitrierung, Chlorsulfonierung und Acylierung führen hierbei zu einheitlichen Produkten.

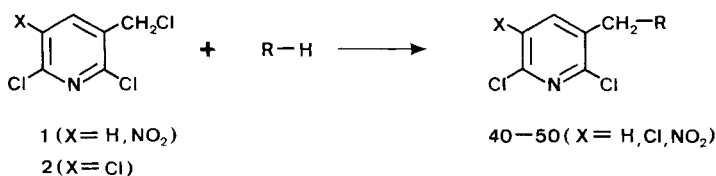


Tabelle 6. Durch Friedel-Crafts-Reaktionen der kernchlorierten 3-Chlormethyl-pyridine erhaltene Verbindungen

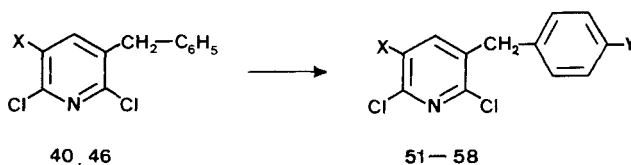
Verbindung	X	R	<i>o:p</i>	% Ausbeute	Katalysator
<b>40</b>	H	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	85,6	AlCl <sub>3</sub>
<b>41</b>	H	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl	1:5,5	66,5	AlCl <sub>3</sub>
<b>42</b>	H	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —F	1:1,5	60,9	AlCl <sub>3</sub>
<b>43</b>	H	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OCH <sub>3</sub>	1:2,5	76,1	SnCl <sub>4</sub>
<b>44</b>	H	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>	2,3:1	82,8	AlCl <sub>3</sub>
<b>45</b>	H	—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>para</i> )	—	91,0	AlCl <sub>3</sub>
<b>46</b>	Cl	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	91,7	AlCl <sub>3</sub>
<b>47</b>	Cl	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl	1:4	81,4	AlCl <sub>3</sub>
<b>48</b>	Cl	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>	1:2	89,5	AlCl <sub>3</sub>
<b>49</b>	Cl	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OCH <sub>3</sub>	1:3,8	56,7	SnCl <sub>4</sub>
<b>50</b>	NO <sub>2</sub>	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	79,6	AlCl <sub>3</sub>

In Tabelle 7 sind die so synthetisierten neuen Verbindungen **51–58** aufgeführt. Es gelang in keinem Falle, den Phenyl- und den Pyridylring gleichzeitig zu nitrieren. Die in 5-Stellung nitrierten Pyridinderivate mit einer benzylicischen Seitenkette in 3-Stellung des Pyridinkerns müssen also stets durch eine *Friedel-Crafts*-Reaktion von **21** mit Benzol bzw. substituierten Benzolen hergestellt werden.

Tabelle 7. 2,6-Dichlor-3-benzyl-5x-pyridine **51–58** mit substituiertem Phenylrest

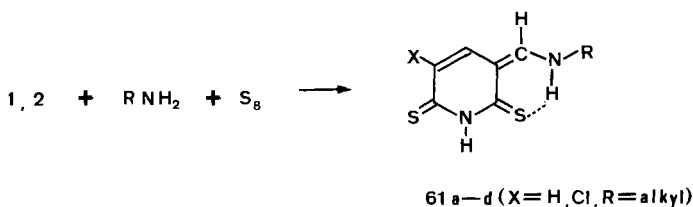
Verbindung	X	Y	% Ausbeute	Reagenz
<b>51</b>	H	4-NO <sub>2</sub>	70,8	HNO <sub>3</sub>
<b>52</b>	H	4-SO <sub>2</sub> Cl	96,8	ClSO <sub>3</sub> H
<b>53</b>	H	4-CO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COOH	41,7	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
<b>54</b>	Cl	4-NO <sub>2</sub>	91,8	HNO <sub>3</sub>
<b>55</b>	Cl	4-SO <sub>2</sub> Cl	89	ClSO <sub>3</sub> H
<b>56</b>	Cl	4-CO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —COOH	28,5	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
<b>57</b>	H	4-Cl + 3-NO <sub>2</sub>	66,3	HNO <sub>3</sub>
<b>58</b>	NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub>	53,4	HNO <sub>3</sub>

Die Stellung der Nitrogruppe in **57** konnte durch den Vergleich ihres NMR.-Spektrums mit den NMR.-Spektren von 4-Chlor-3-nitro-toluol (**59**) und 4-Chlor-2-nitro-toluol (**60**) bestimmt werden (siehe Tabelle 8).


 Tabelle 8. Chemische Verschiebungen der aromatischen Protonen von **57**, **59** und **60**

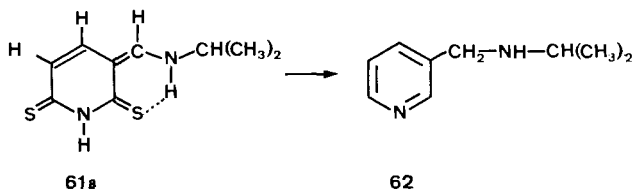
	<b>57</b>	<b>59</b>	<b>60</b>
$\delta(H_A)$	7,64	7,62	7,86
$\delta(H_B)$	7,30	7,25	7,38
$\delta(H_C)$	7,46	7,35	7,20

**11. Derivate des Dithioglutaconsäureimids.** — Beim Erhitzen von **1** und **2** mit Schwefel und primären aliphatischen Aminen in Toluol erhält man in bescheidenen Ausbeuten Verbindungen des Typs **61 a–d** (Tabelle 9). Diese sind als 3-substituierte Derivate des 2,6-Dithioglutaconsäureimids aufzufassen. Aromatische Amine reagieren nicht in dieser Weise.



Das NMR.-Spektrum eines Vertreters (**61 a**) dieser Verbindungsklasse mit X = H, R = Isopropyl zeigt zwei Signale für austauschbare Protonen bei 12,0 und 13,5 ppm, die mit den Protonen H–C(4) ( $J = 1,5$  Hz), H–C(1') ( $J = 1,5$  Hz) und dem CH der Isopropylgruppe ( $J = 7$  Hz) koppeln. Einstrahlung beim Signal bei 12 ppm bewirkt nur eine Aufhebung der kleinen Kopplung zu H–C(4), das Signal bei 12 ppm muss also dem Ring-NH zugeordnet werden. Einstrahlung bei 13,5 ppm ergibt Entkopplung sowohl bei H–C(1') (siehe Formel **61 a**) als auch beim CH der Isopropylgruppe; diese Protonen müssen sich also an C-Atomen in  $\alpha$ -Stellung zur NH-Gruppe befinden, wie es bei der Seitenkette von **61 a** der Fall ist. Von den möglichen Tautomeren von **61 a** (z. B. solche mit SH in 2- oder 6-Stellung) wird der angegebenen Form der Vorzug gegeben, da sie am besten das Auftreten einer weitreichenden Kopplung zum Ring-Proton H–C(4) zu erklären vermag.

Bei der Reduktion von **61 a** mit *Raney*-Nickel in Methanol entsteht 3-(Isopropylaminomethyl)-pyridin (**62**).



Die Verbindungen **61a-d** sind löslich in verdünnten Alkalien und werden beim Ansäuern unverändert zurückerhalten.

Tabelle 9. *Substituierte Dithioglutaconsäureimide*

Verbindung	R	% Ausbeuten für <b>61a-d</b>	
		X = H	X = Cl
<b>61a</b>	Isopropyl	29	33,7
<b>61b</b>	1-Butyl	32,7	—
<b>61c</b>	Cyclohexyl	32,5	17,5
<b>61d</b>	<i>t</i> -Butyl	25,6	24,0

### Experimenteller Teil

Allgemeines, siehe [1].

**2,6-Dichlor-3-dichlormethyl-pyridin (3).** - A. In eine Schmelze von 98 g (0,5 mol) **1** leitet man bei 100–105° unter UV.-Belichtung während 3 Std. Chlor ein, bis das Ausgangsmaterial im GC. (SE-30/140°) nicht mehr nachweisbar ist. Destillation über eine 10-cm-*Vigreux*-Kolonne, 135–138°/12 Torr; 89,8 g (78,1% d. Th.),  $n_D^{20} = 1,5854$ . - IR. (fl.): u.a. 1586, 1556, 1424, 1350, 1062, 863, 776, 758. - UV. (CH<sub>3</sub>OH): 273,5 (4800). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 8,18 (*d*, *J* = 8,5, H-C(4)); 7,39 (*d*+*m*, *J* = 8,5, H-C(5)). Das Destillat enthält noch etwa 3% Trichlorverbindung.

C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> N	Ber. C 31,21	H 1,31	Cl 61,42	N 6,07%
(230,92)	Gef. „ 31,08	„ 1,32	„ 61,41	„ 6,10%

B. Eine Schmelze von 19,6 g (0,1 mol) **1** und 0,2 g Iod wird im Ölbad auf 160° (Innentemperatur) erhitzt. Dann wird in raschem Strom während 4 Std. Chlor eingeleitet und die Reaktion gas-chromatographisch verfolgt. Nach den ersten 2 Std. wird wieder Iod zugegeben, da es langsam wogsublimiert. Zusammensetzung des Rohproduktes: 1,5% **1**, 91% **3**, 8% **5**.

**2,5,6-Trichlor-3-dichlormethyl-pyridin (4).** In eine auf 70° erwärmte Schmelze von 277,5 g (1,2 mol) von **2** leitet man mit einer aussen in 10 cm Abstand angebrachten UV.-Lampe (*Philips* 57205 E/99 HRR, 125 Watt) innerhalb 2,5 Std. 140 g (2 mol) Chlor ein. Dann wird überschüssiges Chlor durch Einleiten von Stickstoff entfernt. Es verbleiben 316 g Rohprodukt, Smp. 53–63°. GC. (SE-30): 92% **4**, 6% **6**, 2% **8**. Umkristallisation aus Pentan liefert reines **4**, Smp. 67–68°. - IR. (KBr): u.a. 1575, 1550, 1387, 1348, 1089, 945, 791, 753. - UV. (CH<sub>3</sub>OH): 230,5 (11350), 285,5 (5280). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 8,30 (*s*, H-C(4)); 6,95 (*s*, CH-Seitenkette).

C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> N	Ber. C 27,15	H 0,76	Cl 66,81	N 5,28%
(265,37)	Gef. „ 27,12	„ 0,80	„ 67,01	„ 5,41%

**2,6-Dichlor-3-trichlormethyl-pyridin (5).** In eine Schmelze von 157 g (0,8 mol) **1** wird während 9,5 Std. unter Bestrahlung mit einer UV.-Lampe Chlor eingeleitet. Die Innentemperatur beträgt während den ersten zwei Std. 112–120° und wird dann weitere 7½ Std. bei 123–127° gehalten. Der Reaktionskolben wird periodisch gewogen und die Reaktion nach Aufnahme von 54 g Chlor abgebrochen. 207 g Rohprodukt, Smp. 80–88°. Umkristallisation aus 200 ml Hexan ergibt 186,4 g (87,7%), Smp. 89–91°, Sdp. 112–114°/12 Torr. - IR. (KBr): u.a. 1575, 1555, 1416, 1342, 1143, 1070, 881, 775, 730. - UV. (CH<sub>3</sub>OH): 229,5 (4400), 272 (9200). - NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 8,50 (*d*, H-C(4), *J* = 8); 7,45 (*d* (5), *J* = 8).

C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> N	Ber. C 27,16	H 0,76	Cl 53,43	N 5,28%
(265,36)	Gef. „ 28,14	„ 0,91	„ 53,18	„ 5,20%

**2,5,6-Trichlor-3-trichlormethyl-pyridin (6).** In eine auf 88–90° erhitzte Schmelze von 92,5 g (0,4 mol) **2** werden unter UV.-Bestrahlung innerhalb 4–4,5 Std. 150 g (2,11 mol) Chlor eingeleitet. Das Produkt erstarrt beim Abkühlen, Roh-Ausbeute 114,8 g (95,6%), Smp. 70–79°. Umkristallisation aus Hexan, Smp. 78–79°. - IR. (KBr): u.a. 1575, 1520, 1389, 1332, 1096, 958, 805, 781.

C <sub>6</sub> HCl <sub>6</sub> N	Ber. C 24,04	H 0,34	Cl 59,13	N 4,67%
(299,80)	Gef. „ 24,00	„ 0,41	„ 59,02	„ 4,63%

**2,3,6-Trichlorpyridin (7).** In eine Schmelze von **5** wird während 11 Std. Chlor eingeleitet. Die Innentemp. beträgt anfangs 180° und wird nach jeweils 1 Std. um etwa 10° erhöht, bis die Endtemp. von 230° erreicht ist. Im angeschlossenen Kühler kondensieren sich 132 g (57%) CCl<sub>4</sub>. Der noch flüssige Kolbeninhalt wird ausgegossen und aus Petroläther umkristallisiert, 231 g (84,6%), Smp. 62–64°. – IR. (Nujol): u.a. 1550, 1412, 1032, 833, 827. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 233,5 (4500), 278,5 (10200). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,70 (*d*, *J* = 8,1, H–C(4)); 7,21 (*d*, *J* = 8,1, H–C(5)).

C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N	Ber. C 32,91	H 1,10	Cl 58,30	N 7,68%
(182,45)	Gef. „ 32,48	„ 1,10	„ 58,35	„ 7,5 %

**2,3,5,6-Tetrachlorpyridin (8).** In eine auf 160° erwärmte Schmelze von 34,8 g (0,15 mol) 2,5,6-Trichlor-3-chlormethyl-pyridin wird unter UV.-Bestrahlung während 4 Std. Chlor eingeleitet bis das Ausgangsmaterial im GC. nicht mehr nachweisbar ist. Das Rohprodukt wird mit Aceton herausgelöst. Nach Eindampfen 32,2 g (99,5%), Smp. 88–89° (Methanol). Vergleich mit authent. Material [13].

C <sub>5</sub> HCl <sub>4</sub> N	Ber. C 27,69	H 0,46	Cl 65,39	N 6,46%
(216,89)	Gef. „ 27,52	„ 0,35	„ 65,59	„ 6,43%

**2,3,6-Trichlor-5-nitro-pyridin (9).** Eine Lösung von 202 g (1,11 mol) **7** in 1,1 l Salpetersäure (*d* = 1,52) und 900 ml konz. Schwefelsäure wird 12 Std. bei 100° gerührt. Man giesst auf Eis und filtriert die hellgelben Kristalle ab, 130 g (57,3%), Smp. 69–71° (subl.). – IR. (KBr): u.a. 1590, 1567, 1537, 1389, 1352. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 294 (4100), 251,5 (4800). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 8,50 (s, H–C(4)).

C <sub>5</sub> HCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 26,40	H 0,44	Cl 46,77	N 12,32%
(227,45)	Gef. „ 26,28	„ 0,50	„ 47,01	„ 12,28%

**2,6-Diamino-5-chlor-3-nitro-pyridin (10).** Eine Lösung von 38,6 g (0,17 mol) **9** in 500 ml mit Ammoniak gesättigtem Äthanol wird 6 Std. auf 100° erhitzt. Das gelbe Produkt wird abfiltriert und mit 50 ml Wasser gewaschen, 27,2 g (85%), Smp. 290° (Zers.). – IR. (KBr): u.a. 3430, 3355, 1636, 1588, 1562. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 416 (16700), 272,5 (8500).

C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ClN <sub>4</sub> O	Ber. C 31,85	H 2,67	Cl 18,80	N 29,71%
(188,57)	Gef. „ 31,92	„ 2,71	„ 19,05	„ 29,83%

**1,2-Bis-(2,6-dichlorpyridyl)-1,2-trans-dichloräthylen (11).** Zu einer Lösung von 39,2 g (0,2 mol) **5**, in 160 ml Pyridin gibt man unter Rühren während 12 Min. 12,6 g (0,2 gat) Kupferpulver so, dass die Temp. 30° nicht übersteigt, und rührt dann noch eine Std. Die Lösung giesst man in verd. Salzsäure, filtriert und wäscht das Produkt mit Wasser aus, 30,9 g. Aus dem Rohprodukt werden bei 180–200°/1 Torr 14,8 g heraussublimiert, die nach Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>CN 3,7 g (13%) **11** liefern, Smp. 245–246°. – IR. (Nujol): u.a. 1552, 1032, 833, 827. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 274,5 (13000).

C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 37,06	H 1,03	Cl 54,70	N 7,20%
(388,91)	Gef. „ 37,03	„ 1,27	„ 55,34	„ 7,25%

**2,6-Dichlor-3-brommethyl-pyridin (12a).** Eine Lösung von 9,8 g (0,05 mol) **1** und 17,4 g (0,2 mol) Lithiumbromid werden in 50 ml Methyläthylketon 24 Std. gekocht. Die Suspension wird in 400 ml Wasser gegossen, nach 20 Min. von den Kristallen abdekantiert und diese nochmals mit dem gleichen Volumen Wasser gewaschen, 6,3 g (52,3%), Smp. 88–90° (CH<sub>3</sub>OH). – IR. (Nujol): u.a. 1588, 1071, 844. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 236 (9400), 279 (5600).

C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrCl <sub>2</sub> N	Ber. „ 29,91	H 1,67	Br 33,17	Cl 29,43	N 5,81%
(240,92)	Gef. „ 30,20	„ 1,78	„ 32,91	„ 29,64	„ 5,81%

**2,6-Dichlor-3-iodmethyl-pyridin (12b).** Eine Lösung von 39,3 g (0,2 mol) **1** und 31,4 g (0,208 mol) Natriumiodid in 800 ml Aceton wird 2 Std. gekocht. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft, 35,9 g (87,3%). Nach Sublimation bei 110°/0,4 Torr, Smp. 89–91°. – IR. (Nujol): u.a. 1585, 1560, 863, 844. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 233 (5720), 280 (9780).

C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> I	Ber. C 25,02	H 1,40	Cl 24,62	J 44,08%
(287,93)	Gef. „ 25,31	„ 1,44	„ 24,92	„ 44,58%

**2,6-Dibrom-3-iodmethyl-pyridin (12c).** Eine Lösung von 33,0 g (0,1 mol) 2,6-Dibrom-3-brommethyl-pyridin (**1, Br**) und 15,7 g (0,105 mol) Natriumiodid in 400 ml Aceton wird 20 Min.

gekocht. Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels gibt nach Sublimation 19,5 g (51,8 Produkt, Smp. 123–126°. – IR. (KBr): u.a. 1565, 1540, 1426, 840, 833, 820.

$C_6H_4Br_2IN$	Ber. C 19,12	H 1,06	Br 42,41	J 33,68	N 3,72%
(376,85)	Gef. ,, 19,20	,, 1,18	,, 42,81	,, 33,98	,, 3,80%

*2,5,6-Trichlor-3-brommethyl-pyridin (12d)*. Eine Lösung von 23,1 g (0,1 mol) **2** und 3- (0,4 mol) Lithiumbromid in 150 ml Methyläthylketon wird 20 Std. gekocht. Die Suspension w. in 600 ml Wasser gegossen und 4mal mit insgesamt 1 l Äther extrahiert. Aufarbeitung u Destillation bei 109–112°/0,3 Torr liefert 22,0 g (81,5%); erstarrt bei längerem Stehen, Smp. 41–4 (Cyclohexan). – IR. (Nujol): u.a. 1575, 1538, 1178, 1135, 1097.

$C_6H_3BrCl_3N$	Ber. C 26,17	H 1,10	Br 29,02	Cl 39,63	N 5,08%
(275,38)	Gef. ,, 26,51	,, 1,03	,, 29,00	,, 39,08	,, 5,20%

*2,5,6-Trichlor-3-iodmethyl-pyridin (12e)*. Eine Lösung von 23,1 g (0,1 mol) **2** und 15,7 (0,105 mol) Natriumjodid wird in 350 ml Aceton 2 Std. gekocht. Filtration, Abdestillation d Acetons und Sublimation ergibt 26,6 g (84,3%), Smp. 67–69°. – IR. (KBr): u.a. 1568, 1538, 139 1389.

$C_6H_3Cl_3IN$	Ber. C 22,35	H 0,94	Cl 32,99	J 39,36	N 4,35%
(322,38)	Gef. ,, 22,31	,, 1,01	,, 32,28	,, 29,18	,, 4,50%

*2,6-Dichlor-3-cyanomethyl-pyridin (13a)*. Eine Lösung von 2,16 g (11 mmol) **1**, 0,54 g (11 mmol) Natriumcyanid und 0,59 g (11 mmol) Ammoniumchlorid in 50 ml Acetonitril wird 30 Std. g. kocht. Dann gibt man nochmals 1,07 g (22 mmol) NaCN und 0,063 g (1,18 mmol)  $NH_4Cl$  hinz und kocht weitere 24 Std. Das Gemisch wird eingeeengt, in  $CHCl_3$  aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Aufarbeitung und Sublimation gibt 1,61 g (79,8%), Smp. 89–91°. – IR. ( $CHCl_3$ ) u.a. 1592, 1564, 1431, 1360, 1155, 1076, 855. – UV. ( $CH_3OH$ ): 216 (2625), 271 (3080).

$C_7H_4Cl_2N_2$	Ber. C 44,95	H 2,16	Cl 37,92	N 14,98%
(187,03)	Gef. ,, 45,05	,, 2,34	,, 37,98	,, 14,81%

*2,6-Dichlor-3-isothiocyanatomethyl-pyridin (13b)*. Eine Lösung von 19,6 g (0,1 mol) **1** und 14,5 g (0,1 mol) Kaliumthiocyanat in 150 ml Äthanol und 100 ml Wasser wird 12 Std. gekocht. Da Lösungsmittel wird entfernt. Nach Zugabe von Wasser werden die Kristalle abfiltriert und bei 120°/1 Torr sublimiert, 19,0 g (86,8%), Smp. 71–73°. – IR. (KBr): u.a. 2160 (NCS), 1584, 1473

$C_7H_4Cl_2N_2S$	Ber. C 38,37	H 1,84	Cl 32,36	N 12,89	S 14,63%
(219,09)	Gef. ,, 38,50	,, 1,95	,, 32,41	,, 12,68	,, 14,72%

*2,6-Dichlor-3-thioamidinomethyl-pyridin-hydrochlorid (13c)*. Eine Lösung von 82,5 g (0,42 mol) **1** und 32,0 g (0,5 mol) Thioharnstoff in 400 ml Äthanol wird 2 Std. gekocht. Dann versetzt man mit 2 l Äther und filtriert das Hydrochlorid ab, 103,4 g (81%). Das Produkt wurde ohne Reinigung zur Herstellung von **13d** verwendet.

$C_7H_8Cl_2N_3S$	Ber. C 30,83	H 2,95	Cl 39,02	N 15,41	S 11,79%
(272,58)	Gef. ,, 30,91	,, 2,96	,, 39,93	,, 15,63	,, 11,79%

*2,6-Dichlor-3-thiomethyl-pyridin (13d)*. Zu einer Suspension von 82 g (0,3 mol) **13c** in 100 ml Wasser gibt man unter Rühren portionenweise 30 ml 50proz. Natronlauge, rührt 30 Min. bei 80°, filtriert, versetzt das Filtrat unter Kühlung mit 100 ml konz. Salzsäure/Wasser 1:1 und rührt noch 1 Std. bei 0°. Filtration ergibt 56,0 g (96%), Smp. 76–79° ( $CH_3OH$ ).

$C_6H_5Cl_2NS$	Ber. C 37,13	H 2,60	Cl 36,54	N 7,22	S 16,52%
(194,08)	Gef. ,, 37,08	,, 2,71	,, 36,41	,, 7,19	,, 16,71%

*Bis-(2,6-dichlor-3-pyridylmethyl)-disulfid (13e)*. Eine Suspension von 29,0 g (0,15 mol) **13d** in 100 ml Wasser wird mit 12 ml 50proz. Natronlauge versetzt. Dann wird die Lösung auf 0° gekühlt und 40 ml 30proz.  $H_2O_2$  zugegeben. Das Disulfid fällt ölig aus und erhärtet beim Rühren. Die wässrige Lösung wird abdekantiert und der Rückstand in 240 ml Acetonitril von 50° gelöst. Diese Lösung wird tropfenweise bei 0° mit 800 ml Wasser versetzt bis kein Produkt mehr ausfällt, 23,3 g (80,5%), Smp. 88–90° ( $CH_3CN$ ).

$C_{12}H_8Cl_4N_2S_2$	Ber. C 37,32	H 2,08	Cl 36,73	N 7,26	S 16,60%
(386,15)	Gef. ,, 37,73	,, 2,11	,, 36,42	,, 7,51	,, 16,91%

*Bis-(2,6-dichlor-3-pyridylmethyl)-sulfid (13f)*. In eine siedende Lösung von 58 g (1,2 mol) Natriumsulfid-nonahydrat in 20 ml Methanol und 50 ml Wasser werden während 1 Std. 39,3 g

(0,2 mol) **1** portionenweise eingetragen, dann wird noch 3,5 Std. gekocht. Das ausgeschiedene Öl erstarrt nach dem Erkalten. Die überstehende Lösung wird abgessen und das Produkt mit 100 ml Wasser unter Rühren erhitzt. Die beim Abkühlen entstehenden Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in 375 ml heissem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 250 ml Wasser und Abkühlen erhält man 30,8 g (87%), Smp. 86–88° (CH<sub>3</sub>CN).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 40,70 H 2,28 Cl 40,05 N 7,91 S 9,05%  
(354,09) Gef. „ 40,56 „ 2,25 „ 39,81 „ 7,83 „ 9,20%

*N,N'*-Bis-(2,6-dichlorpyridylmethyl)-hydrazin (**13g**). In eine Lösung von 45 g (0,9 mol) Hydrazinhydrat in 300 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren innerhalb 30 Min. eine Lösung von 82 g (0,39 mol) 2,6-Dichlor-3-pyridincarbonsäurechlorid [18] in 300 ml Tetrahydrofuran bei 10° getropft. Nach 1 Std. Rühren wird die Suspension auf 500 g Eis gegossen, das Produkt abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen, 57,1 g (77%). Das Produkt wird in 550 ml Dioxan gerührt und abfiltriert, 37,2 g (49,5%), Smp. 307° (Zers.) (Dioxan).

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 37,92 H 1,59 Cl 37,32 N 14,74%  
(380,03) Gef. „ 37,73 „ 1,70 „ 36,83 „ 14,43%

2,6-Dichlor-3-diäthylaminomethyl-pyridin (**13h**). Eine Lösung von 29,4 g (0,15 mol) **1** und 43,8 g (0,6 mol) Diäthylamin in 300 ml Äthanol wird 1,5 Std. gekocht. Im RV. werden flüchtige Produkte entfernt, dann wird Wasser zugegeben. Das ausgefallene Öl wird 3mal mit Äther extrahiert und die Ätherlösung mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Destillation bei 100°/3,5 · 10<sup>-2</sup> Torr gibt 30,4 g (86,8%) Produkt. – IR. (fl.): u.a. 1588, 1563 (Pyridinring). – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 272 (4600).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 51,53 H 6,06 Cl 30,42 N 12,01%  
(233,15) Gef. „ 51,51 „ 6,10 „ 30,38 „ 12,00%

2,6-Dichlor-3-dipropylaminomethyl-pyridin (**13i**). Herstellung analog **13h**. Ausbeute 84,9%, Sdp. 92–94°/0,05 Torr. – IR. (fl.): 1575, 1550 (Pyridinring).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N Ber. C 55,40 H 6,95 Cl 27,15 N 10,72%  
(261,20) Gef. „ 55,38 „ 6,93 „ 27,08 „ 10,65%

2,6-Dichlor-3-di-n-butylaminomethyl-pyridin (**13k**). Herstellung analog **13h**. Ausbeute 85%, Sdp. 122–126°/0,04 Torr. – IR. (fl.): 1575, 1550 (Pyridinring).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 58,13 H 7,67 Cl 24,51 N 9,68%  
(289,25) Gef. „ 58,30 „ 7,90 „ 24,45 „ 9,71%

2,6-Dichlor-3-aminophenylmethyl-pyridin (**13l**). Eine Lösung von 19,6 g (0,1 mol) **1**, 10 g (0,1 mol) Natriumacetat und 9,3 g (0,1 mol) Anilin in 200 ml Essigsäure wird 8 Std. gekocht. Man giesst auf Eis, extrahiert mit Äther und wäscht die Ätherlösung mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser. Destillation bei 170–171°/10<sup>-3</sup> Torr gibt 9,8 g (38,7%), Smp. 70–72°. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 271,5 (5900), 242 (14000).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 56,94 H 3,98 Cl 28,01 N 11,07%  
(253,13) Gef. „ 56,78 „ 4,00 „ 28,00 „ 10,97%

2,6-Dichlor-3-phenoxyethyl-pyridin (**13m**). Eine Lösung von 19,6 g (0,1 mol) **1** und 9,4 g (0,1 mol) Phenol in 60 ml Dimethylformamid wird mit 7,2 g (0,2 mol) Kaliumcarbonat 30 Min. auf 110° erhitzt. Dann wird die Lösung unter Rühren zu 250 ml ges. NaCl-Lösung gegossen und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird mit 2N Natronlauge und mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert, 12,6 g (49,5%), Smp. 37–39°.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>NO Ber. C 56,72 H 3,57 Cl 27,90 N 5,51%  
(254,12) Gef. „ 56,91 „ 3,62 „ 28,01 „ 5,62%

*N*-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl-methyl)-anthranilsäure-methylester (**13n**). Eine Lösung von 19,6 g (0,1 mol) **1**, 15,1 g (0,1 mol) Anthranilsäure-methylester und 10 g (0,10 mol) Kaliumacetat in 80 ml Essigsäure wird 8 Std. gekocht. Man giesst die Lösung in 500 ml Wasser und filtriert nach 48 Std., 29,3 g (94%), Smp. 124–125° (CH<sub>3</sub>OH). – IR. (KBr): u.a. 3376, 1696, 1565, 1528.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 54,03 H 3,89 Cl 22,79 N 9,00%  
(311,17) Gef. „ 53,88 „ 3,91 „ 22,68 „ 9,03%

*N*-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl-methyl)-anthranilsäure (**13o**). Eine Lösung von 22,6 g (0,1 mol) **13n** in 120 ml Methanol und 120 ml 1N NaOH wird 4 Std. gekocht. Die Lösung wird auf die Hälfte

eingengt und mit konz. Salzsäure/Wasser angesäuert, 12,8 g (59,6%) gelbe Kristalle, Smp. 210–211° (CH<sub>3</sub>OH). – IR. (KBr) 3410, 1670, 1563, 1523. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 339,5 (5900), 2675, (5300), 250 (11000).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 52,54 H 3,39 Cl 23,87 N 9,43%  
(297,14) Gef. ,, 52,51 ,, 3,42 ,, 23,77 ,, 9,37%

*Acetamido-(2,6-dichlorpyrid-3-yl-methyl)-malonsäure-diäthylester (13p)*. Zu einer Lösung von 3,9 g (0,17 gat) Natrium in 300 ml Äthanol werden 36,9 g (0,17 mol) Acetamido-malonsäure-diäthylester gegeben [17] gefolgt von einer Lösung von 33,3 g (0,17 mol) **1** in 100 ml Äthanol. Nach 2 Std. Rühren bei 25° wird noch 2 Std. gekocht. Dann wird i. V. zur Hälfte eingengt und die Suspension in 1 l Wasser gegossen. Die Kristalle werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen, 47,7 g (74,5%), Smp. 183,5–184° (CH<sub>3</sub>OH). – IR. (KBr): u.a. 3270, 1757, 1656, 1561, 1537. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 275 (4800), 220,5 (10000).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 47,76 H 4,81 Cl 18,80 N 7,43%  
(377,22) Gef. ,, 47,68 ,, 4,84 ,, 18,81 ,, 7,48%

*2-Amino-3-(2,6-dichlor-3-pyridyl)-propionsäure (13q)*. Eine Lösung von 31,7 g (0,084 mol) **13p** in 500 ml 6N HCl und 1 l konz. Salzsäure wird 7 Std. gekocht (klare farblose Lösung), dann eingedampft und der Rückstand in 100 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 25 g (feucht) Amberlit IR 4B neutralisiert, dann filtriert und mit Aktivkohle entfärbt. Eindampfen i. V. ergibt 16,0 g (80,8%) Rückstand. Dieser wird in heissem Wasser gelöst und mit Aceton ausgefällt, Smp. 221° (Zers.). – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 272,5 (4200), 219,5 (3700).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 40,87 H 3,43 Cl 30,17 N 11,92%  
(235,07) Gef. ,, 40,79 ,, 3,75 ,, 29,85 ,, 11,78%

*1,2-Bis-(2,6-dichlor-3-pyridyl)-1-cyano-äthan (13r)*. Eine Lösung von 19,6 g (0,1 mol) **1**, 10,0 g (0,152 mol) Kaliumcyanid in 200 ml Aceton und 40 ml Wasser wird bei 25° 24 Std. gerührt. Dann wird das Aceton verdampft und Wasser zugegeben, 16,5 g Rohprodukt. Sublimation bei 200°/0,5 Torr, 13,8 g (73,8%), Smp. 166–169° (1-Butanol). – IR. (KBr): u.a. 2263 (CN), 1587, 1562 (Pyridinring).

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 44,99 H 2,03 Cl 40,87 N 12,11%  
(347,04) Gef. ,, 45,01 ,, 2,03 ,, 40,81 ,, 12,29%

*N-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl-methyl)-pyridinium-iodid (13s)*. Eine Lösung von 16 g (0,221 mol) 2,6-Dichlor-3-iodmethyl-pyridin in 520 ml Pyridin wird 1 Std. auf 70° erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Äther gewaschen, 77,7 g (95,5%), Smp. 200–210° (Zers.). – IR. (Nujol): u.a. 1600, 1580, 1550, 1475, 1163, 1070.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>JN<sub>2</sub> Ber. C 35,99 H 2,47 Cl 9,32 I 34,58 N 7,63%  
(367,03) Gef. ,, 36,20 ,, 2,49 ,, 9,80 ,, 34,72 ,, 7,81%

*N-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl-methyl)-picolinium-iodid (13t)*. Herstellung wie **13s**, Ausbeute 82%, Smp. 185–187°. – IR. (Nujol): u.a. 1600, 1585, 1563, 1468, 1077.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>JN<sub>2</sub> Ber. C 37,82 H 2,91 Cl 18,61 I 33,31 N 7,35%  
(381,06) Gef. ,, 37,65 ,, 2,94 ,, 18,48 ,, 34,35 ,, 7,29%

*Bis-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl-methyl)-keton (14)*. Eine Lösung von 14,5 g (0,05 mol) **12b** und 8 ml (0,06 mol) Nickel-tetracarbonyl in 50 ml Dimethylformamid wird bei 50° 1,5 Std. gerührt. Dann giesst man die Lösung in 300 ml Wasser und filtriert 8,2 g Kristalle ab, die nach Sublimation 7,55 g (85,2%) geben, Smp. 184–186° (Dimethylformamid). – IR. (KBr): 1725.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O Ber. C 44,60 H 2,30 Cl 40,52 N 8,00%  
(350,04) Gef. ,, 44,72 ,, 2,28 ,, 40,65 ,, 8,02%

*1,2-Bis-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl)-äthan (15)*. Eine Lösung von 14,5 g (0,05 mol) **12b** und 9 ml (0,07 mol) Nickel-tetracarbonyl in 350 ml Methanol wird 30 Std. auf 50° erwärmt, dann eingedampft und mit 15 ml Methanol versetzt. 7,6 g (94,3%) werden abfiltriert, Smp. 160° (Aceton).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 44,75 H 2,50 Cl 44,04 N 8,70%  
(322,03) Gef. ,, 44,66 ,, 2,61 ,, 43,96 ,, 8,71%

*2,6-Dichlor-3-chlormethyl-pyridin-N-oxid (16a)*. Eine Lösung von 19,7 g (0,1 mol) **1** in 200 ml Trifluoressigsäure und 22,5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid werden 5 Std. auf 100° erwärmt. Dann werden weitere 18 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hinzugegeben. Nach weiteren 5 Std. bei 100° wird das Gemisch auf

500 ml Wasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert, 15,0 g. – IR. (KBr): u.a. 1460, 1447, 1352, 1286 (NO), 834. – UV. s. Tabelle 3.

$C_6H_4Cl_3NO$	Ber. C 33,92	H 1,88	Cl 50,07	N 6,59%
(212,46)	Gef. ,, 33,88	,, 1,94	,, 50,11	,, 6,63%

**2,6-Dichlor-3-brommethyl-pyridin-N-oxid (16b)**. Zu einer Lösung von 2,41 g (0,01 mol) **12a** in 30 ml Trifluoressigsäure werden bei 65° während 20 Std. insgesamt 18 ml 30proz. Wasserstoffperoxid getropft. Die Lösung wird im RV. eingedampft, 2,3 g. – IR. (KBr): u.a. 1350, 1283, 830. – UV. s. Tabelle 3.

$C_6H_5BrCl_2NO$	Ber. C 27,94	H 1,95	Br 30,98	Cl 27,49	N 5,43%
(257,93)	Gef. ,, 28,05	,, 1,05	,, 31,01	,, 27,07	,, 5,08%

**2,6-Dibrom-3-brommethyl-pyridin-N-oxid (16c)**. Eine Lösung von 16,5 g (0,05 mol) 2,6-Dibrom-3-brommethyl-pyridin in 150 ml Trifluoressigsäure wird bei 65° unter Rühren innerhalb 7 Std. portionsweise mit insgesamt 15 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Nach 8 Std. engt man die Lösung auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens ein, giesst auf Eiswasser und filtriert die Kristalle ab, 13,1 g. – IR. (KBr): u.a. 1445, 1344, 1282, 834, 794, 689. – UV. s. Tabelle 3.

$C_6H_4Br_3NO$	Ber. C 20,83	H 1,16	Br 69,32	N 4,05%
(345,84)	Gef. ,, 20,91	,, 1,20	,, 68,92	,, 4,02%

**2,5,6-Trichlor-3-chlormethyl-pyridin-N-oxid (16d)**. Herstellung analog **16b**. – IR. (KBr): u.a. 1543, 1527, 1420, 1325, 1299. – UV. s. Tabelle 3.

$C_6H_3Cl_4NO$	Ber. C 29,18	H 1,22	Cl 57,43	N 5,67%
(246,92)	Gef. ,, 29,33	,, 1,30	,, 57,71	,, 5,77%

**2,6-Dibrom-3-brommethyl-5-chlor-pyridin-N-oxid (16e)**. Herstellung analog **16b**. – IR. (KBr): u.a. 1408, 1318, 1285, 1098, 927. – UV. s. Tabelle 3.

$C_6H_3Br_3ClNO$	Ber. C 18,85	H 0,80	Br 63,04	Cl 9,32	N 3,68%
(380,29)	Gef. ,, 19,30	,, 0,91	,, 62,78	,, 9,51	,, 3,90%

**2,6-Dichlor-3-methyl-pyridin (17)**. – A. Eine Lösung von 40 g (0,2 mol) *cis,trans*-2-Methylglutaconsäure-diäthylester (**20**) in 20 ml Äthanol und 120 ml 25proz. wässrigem Ammoniak wird 3 Std. auf 120° erhitzt. Dann wird die Lösung im RV. eingedampft, 30 g 2,6-Dihydroxy-3-methylpyridin (**19**).

25 g rohes **19** wird mit 80 ml Phosphoroxychlorid 3 Std. auf 160° erhitzt. Die dunkelgefärbte Lösung wird im RV. eingedampft, der Rückstand auf Wasser gegossen, das Produkt mit Äther extrahiert und mit Wasser gewaschen. Aufarbeitung und Destillation bei 110–116°/12 Torr ergibt 15,4 g (47,4%) **17**, Smp. 51,5–52,5°. – IR. (Nujol): u.a. 1588, 1553, 1076, 840, 827, 700. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 273 (4900).

$C_6H_5Cl_2N$	Ber. C 44,48	H 3,11	Cl 43,77	N 8,64%
(162,02)	Gef. ,, 44,41	,, 3,08	,, 43,80	,, 8,66%

**B. Raney-Nickel-Reduktion**. Eine Lösung von 19,6 g (0,1 mol) **1** und 10,1 g (0,1 mol) Triäthylamin in 200 ml Äthanol wird in Gegenwart von 2 g Raney-Nickel bis zum Ende der H<sub>2</sub>-Aufnahme hydriert. Die Lösung wird erwärmt und filtriert. Verdampfen des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes gibt 12,6 g (77,2%) **17**. IR.-Spektrum und Smp. sind mit denjenigen des nach A hergestellten Produktes identisch.

**2,5,6-Trichlor-2-methyl-pyridin (18, X = Cl)**. Eine Lösung von 23,1 g (0,1 mol) **2** und 10,12 g (0,1 mol) Triäthylamin in 100 ml Äthanol wird in Gegenwart von 2 g Raney-Nickel hydriert, bis sich die H<sub>2</sub>-Aufnahme nach 1 Std. deutlich verlangsamt. Dann wird mit 200 ml heissem Äthanol versetzt, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird sublimiert (100°/12 Torr), 16,8 g (86%), Smp. 90–92°. – IR. (KBr): u.a. 1531, 1333, 1100, 928, 909, 722, 708. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 282 (5200). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 2,20 (s, CH<sub>3</sub>); 6,20 (s, H–C(4)).

$C_6H_4Cl_3N$	Ber. C 36,68	H 2,05	Cl 54,14	N 7,13%
(196,46)	Gef. ,, 37,01	,, 2,02	,, 54,18	,, 7,32%

**2,6-Dichlor-3-chlormethyl-5-nitro-pyridin (21)**. Zu einer Mischung von 360 ml konz. Schwefelsäure und 400 ml Salpetersäure (*d* = 1,52) werden 78,4 g (0,4 mol) **1** gegeben. Die Kristalle lösen sich beim Erwärmen nach einigen Min. auf. Die Lösung wird 6,5 Std. im Ölbad von 110° erwärmt.



Dann wird die abgekühlte gelbe Lösung unter Rühren auf Eis gegossen. Nach 1 Std. Rühren werden die Kristalle abfiltriert, in einer Reibschale mit Wasser zerrieben, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, 70,0 g (72,8%). Aus 70 g Rohmaterial werden 58 g Reinprodukt erhalten, Smp. 32–34° (CH<sub>3</sub>OH). – IR. (KBr): u.a. 1600, 1563, 1533, 1336. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 28 (4100), 250 (4600). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 8,47 (s, H–C(4)); 4,75 (s, CH<sub>2</sub>Cl).

C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber.	C 29,84	H 1,25	Cl 44,05	N 11,60%
(241,47)	Gef.	., 30,20	., 1,21	., 44,33	., 11,38%

*2,6-Dichlor-3-methyl-5-nitro-pyridin (22)*. Eine Lösung von 1,6 g (0,01 mol) **17** in 8,5 ml ko Schwefelsäure und 5 ml Salpetersäure ( $d = 1,52$ ) wird 1 Std. auf 110° erhitzt. Dann giesst man die Lösung auf Eis und filtriert die Kristalle ab, 1,4 g (67,7%), Smp. 70–71° (Cyclohexan). – IR. (KBr): u.a. 1588, 1559, 1517, 1333.

C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber.	C 34,81	H 1,95	Cl 34,25	N 13,53%
(207,02)	Gef.	., 34,92	., 2,01	., 34,09	., 13,51%

*2,6-Dichlor-3-methyl-5-amino-pyridin (23)*. Eine Lösung von 48,2 g (0,2 mol) **21** in 1 l Äther wird in Gegenwart von 50 g Raney-Nickel bei 25° in 3 Std. hydriert. Aufarbeitung und Sublimation bei 130°/0,05 Torr gibt 26,5 g (74,9%), Smp. 133–135° (Äther). – IR. (KBr): u.a. 3510, 3343, 3311, 1626, 1566, 1560, 1470. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 313 (5400), 247 (11000).

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	C 40,47	H 3,39	Cl 39,83	N 15,73%
(177,04)	Gef.	., 40,80	., 3,40	., 39,09	., 16,01%

*Diäthyl-(2,6-dichlorpyrid-3-yl-methyl)-phosphonat (24)*. Eine Suspension von 196 g (1 mol) in 170 g (1 mol) Triäthylphosphit wird unter Rühren 2 Std. im Ölbad von 150–155° erhitzt. Bei 140–145° (Innentemp.) entwickelt sich Äthylchlorid. Destillation bei 130°/0,03 Torr gibt 283,4 g (95%). – IR. (fl.): u.a. 1598, 1562.

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NP	Ber.	C 40,57	H 4,09	Cl 23,94	N 4,73	P 10,46%
(296,10)	Gef.	., 40,09	., 4,10	., 24,10	., 4,81	., 10,28%

*Diäthyl-(2,5,6-trichlorpyrid-3-yl-methyl)-phosphonat (25)*. Herstellung analog **24** aus **2** und Triäthylphosphit, Ausbeute 86%. Sdp. 141–144°/0,1 Torr. – IR. (fl.): 1582.

C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> NP	Ber.	C 36,11	H 3,95	Cl 31,98	N 4,21	P 9,32%
(332,55)	Gef.	., 36,05	., 3,87	., 32,10	., 4,25	., 9,21%

*Diäthyl-(2,6-dibrompyrid-3-yl-methyl)-phosphonat (26)*. Herstellung analog **24** aus 2,6-Dibrom-3-brommethyl-pyridin und Triäthylphosphit. Exotherme Reaktion mit Temp.-Anstieg bis 160° 30 Min. nachgerührt, Destillation 148–151°/0,03 Torr, Ausbeute 85,7%. – IR. (fl.): 1584, 1541. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 226,5 (10700), 227 (5200).

C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	Ber.	C 31,04	H 3,65	Br 41,30	N 3,62	P 8,00%
(387,10)	Gef.	., 30,95	., 3,71	., 41,52	., 3,65	., 7,94%

*trans-1-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl)-2-phenyl-äthylen (27)*. Zu einer Suspension von 2,4 g Natriumhydrid (50proz., 0,05 mol) und 14,9 g (0,05 mol) **24** in 100 ml Dimethoxyäthan werden bei 20–40° 5,3 g (0,05 mol) Benzaldehyd gegeben. Dann wird langsam auf 100° erwärmt, 25 Min. gekocht und dann auf 1 l Eiswasser gegossen. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit 160 ml Petroläther übergossen, 11,1 g (72,7%), Smp. 111,5–112° (Hexan). – IR. (Nujol): 1642, 1550. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 258 (22000). NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,95 (d,  $J = 8$ , H–C(4)); 7,2–7,7 (m, arom. H + 1 olef. H); 7,08 (d,  $J = 16,5$ , olef. H, trans).

C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N	Ber.	C 62,43	H 3,63	Cl 28,35	N 5,60%
(250,13)	Gef.	., 62,41	., 3,64	., 28,40	., 5,61%

*1-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl)-4-phenyl-1,3-butadien (28)*. Herstellung analog **27** aus **24** und Zimtaldehyd, Ausbeute 63%, Smp. 120–122° (Hexan). – IR. (Nujol): 1638, 1615, 1548. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 341 (45100). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,78 (d,  $J = 8$  H–C(4)); 7,2–7,5 (m, Phenyl); 7,18 (d,  $J = 8$ , H–C(5)); 6,56–7,06 (m, CH=CH–CH=CH).

C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N	Ber.	C 65,23	H 4,02	Cl 25,67	N 5,07%
(276,17)	Gef.	., 65,31	., 4,04	., 25,41	., 5,11%

*1-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl)-2-(2-furyl)-äthylen (29)*. Herstellung aus **24** und Furfural, Ausbeute 46,9%, Smp. 99–100° (Hexan). – IR. (Nujol): u.a. 1642, 1540. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 335 (26000). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,21 (*d*, *b*, *J* = 16) und 6,83 (*d*, *J* = 16, olef. H, *trans*).

C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> NO	Ber. C 55,03	H 2,94	Cl 29,53	N 5,84%
(240,09)	Gef. „ 55,10	„ 3,01	„ 29,08	„ 6,00%

*trans-1-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl)-2-(N-methylpyrr-2-yl)-äthylen (30)*. Herstellung aus **24** und N-Methylpyrrol-2-aldehyd. Das Rohprodukt wird bei 150°/0,03 Torr sublimiert, Ausbeute 66,8%, hellgelbe Kristalle, Smp. 130–132°. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 265 (11000).

C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 56,94	H 3,98	Cl 28,02	N 11,07%
(253,14)	Gef. „ 57,10	„ 4,21	„ 27,88	„ 11,12%

*trans-1-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl)-2-(3-pyridyl)-äthylen (31)*. Herstellung aus **24** und Pyridin-3-aldehyd, Ausbeute 57,1%, ölige Bestandteile mit Hexan extrahiert und den Rückstand sublimiert, Smp. 126–128°. – IR. (Nujol): u.a. 1642, 1586, 1558. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 308 (22000). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,35 (*d*, *J* = 16,5) und 7,10 (*d*, *J* = 16,5 olef. H, *trans*).

C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 57,40	H 3,21	Cl 28,24	N 11,16%
(251,12)	Gef. „ 57,44	„ 3,22	„ 28,30	„ 11,21%

*trans-1-(2,6-Dibrompyrid-3-yl)-2-phenyl-äthylen (32)*. Herstellung aus **26** und Benzaldehyd, Ausbeute 56%, Smp. 113–115° (Cyclohexan/Tierkohle). – IR. (Nujol): u.a. 1636, 1565, 1528. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 301 (24800).

C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> N	Ber. C 46,06	H 2,68	Br 47,14	N 4,13%
(339,04)	Gef. „ 46,20	„ 2,21	„ 47,31	„ 4,31%

*trans-1-(2,6-Dibrompyrid-3-yl)-2-(3-pyridyl)-äthylen (33)*. Herstellung aus **26** und Pyridin-3-aldehyd, Ausbeute 49%, Smp. 138–139° (Cyclohexan). – IR. (Nujol): u.a. 1640, 1567, 1535. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 310 (23000).

C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 42,39	H 2,37	Br 47,01	N 8,24%
(340,03)	Gef. „ 42,50	„ 2,52	„ 47,10	„ 8,32%

*1-(2,5,6-Trichlorpyrid-3-yl)-2-phenyl-äthylen (34)*. Herstellung aus **25** und Benzaldehyd, Ausbeute 38,4%, Smp. 98–100°. (Hexan). – IR. (KBr): u.a. 1620, 1513, 1490. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 296 (21600), 325 (19400).

C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> N	Ber. C 54,87	H 2,83	Cl 37,37	N 4,92%
(284,6)	Gef. „ 55,30	„ 3,01	„ 37,51	„ 5,32%

*1-(2,5,6-Trichlorpyrid-3-yl)-4-phenyl-1,3-butadien (35)*. Herstellung aus **25** und Zimtaldehyd, Ausbeute 51,5%, Smp. 133–135° (Cyclohexan/Aktivkohle). – IR. (KBr): u.a. 1609, 1517, 1390, 1085, 978, 748, 688. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 345 (31530).

C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> N	Ber. C 57,99	H 3,25	Cl 34,23	N 4,51%
(310,7)	Gef. „ 58,52	„ 3,51	„ 33,98	„ 4,60%

*1-(2,5,6-Trichlorpyrid-3-yl)-2-(3-pyridyl)-äthylen (36)*. Herstellung aus **25** und Pyridin-3-aldehyd. Es wird 24 Std. bei 25° gerührt und anschließend 10 Min. gekocht. Ausbeute 86%, Smp. 127–130° (Cyclohexan). – IR. (KBr): u.a. 1634, 1567, 1517. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 290 (19100).

C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 50,47	H 2,45	Cl 37,24	N 9,81%
(285,56)	Gef. „ 50,28	„ 2,61	„ 37,31	„ 9,68%

*2,6-Dichlor-3-benzyl-pyridin (40)*. Zu einer Lösung von 98 g (0,5 mol) **1** in 700 ml Benzol werden unter starkem Rühren 80 g (0,6 mol) gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben. Es bilden sich zwei Schichten, die durch kräftiges Rühren homogenisiert werden. Nach 1,5 Std. werden weitere 5 g AlCl<sub>3</sub> zugegeben, es wird noch 1 Std. gerührt, dann in 200 ml kalte konz. Salzsäure/Wasser (1:1) gegossen. Nach Trennung der Schichten wird die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Benzols wird der Rückstand destilliert, Sdp. 119–121°/0,05 Torr, 102,3 g (85,6%),  $n_D^{20} = 1,6001$ . Nach 10 Tagen kristallisiert das Produkt, Smp. 36–38°. – IR. (fl.): u.a. 1610, 1586. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 273 (5400).

C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N	Ber. C 60,53	H 3,81	Cl 29,78	N 5,89%
(238,12)	Gef. „ 60,09	„ 3,82	„ 30,10	„ 5,81%

**2,6-Dichlor-3-(4-chlorbenzyl)-pyridin (41).** Eine Lösung von 98 g (0,5 mol) **1** in 700 ml Chlorbenzol wird unter Eiskühlung und Rühren innerhalb 5 Min. mit 80 g (0,6 mol)  $\text{AlCl}_3$  versetzt, 20 Min. weiter gerührt und dann 45 Min. bei  $90^\circ$  gehalten. Aufarbeitung wie für **40**. Destillat bei  $136^\circ/0,05$  Torr, 90,3 g (66,5%) Isomerengemisch, das aus 85–90% 4-Chlorbenzyl- und 10–15% 2-Chlorbenzylprodukt besteht, von denen das letztere bei der Umkristallisation entfernt wird. Smp.  $84\text{--}85^\circ$  (3mal aus Cyclohexan). – IR. (Nujol): u.a. 1585, 1563. – UV. ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 27 (5230). – NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,35 (*d*, H–C(4), *J* = 8); 7,12 (*d*, H–C(5), *J* = 8); 7,25–7,02 (*m*, *J* = *AA'BB'*-Spektrum für *p*-disubstituiertes Aromat); 3,96 (*s*, CH).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}$	Ber. C 52,89	H 2,96	Cl 39,03	N 5,14%
(272,56)	Gef. „ 52,91	„ 2,82	„ 38,85	„ 5,40%

**2,6-Dichlor-3-(4-fluorbenzyl)-pyridin (42)** (Gemisch von 4- und 2-Fluorbenzyl-Derivat). Eine Lösung von 19,6 g (0,1 mol) **1** in 50 ml Fluorbenzol wird mit 16 g (0,12 mol) Aluminiumchlorid versetzt und 45 Min. gekocht. Aufarbeitung und Destillation, Sdp.  $120^\circ/0,1$  Torr, 17,9 g (69,9%) Zusammensetzung (GC./NMR.): *o/p* 1:1,5. – IR. (fl.): 1585, 1561, 1515. – UV. ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 2 (5300).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{FN}$	Ber. C 56,27	H 3,15	Cl 27,69	F 7,42	N 5,47%
(256,11)	Gef. „ 56,18	„ 3,22	„ 27,55	„ 7,43	„ 5,40%

**2,6-Dichlor-3-(*x*-methoxybenzyl)-pyridin (43)** (Gemisch von 4- und 2-Methoxybenzyl-Derivat). Eine Lösung von 9,8 g (0,05 mol) **1** in 21 g (0,2 mol) Anisol und 39 g (0,15 mol)  $\text{SnCl}_4$  wird unter Rühren im Bad von  $110^\circ$  erhitzt. Nach 2 Std. wird auf Eiswasser gegossen, mit Äther extrahiert und letzterer mit Wasser und NaCl-Lösung gewaschen. Aufarbeitung und Destillation, Sdp.  $151\text{--}152^\circ/0,2$  Torr, 10,2 g (76,1%). Zusammensetzung: *o/p* 1:2,5. – IR. (fl.): u.a. 1628, 1581, 1561, 1515, 1495. – UV. ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 272,5 (6900).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}$	Ber. C 58,24	H 4,14	Cl 26,45	N 5,23%
(268,15)	Gef. „ 58,21	„ 4,31	„ 26,35	„ 5,60%

**2,6-Dichlor-3-(*x*-methylbenzyl)-pyridin (44)** (Gemisch von 2- und 4-Methylbenzyl-Derivat). Eine Lösung von 19,6 g (0,1 mol) **1** in 150 ml Toluol wird mit 16 g (0,12 mol)  $\text{AlCl}_3$  versetzt und 1 Std. bei  $90^\circ$  gerührt. Aufarbeitung und Destillation, Sdp.  $123^\circ/0,1$  Torr, 20,9 g (82,8%). Zusammensetzung: *o/p* 2,3:1. – IR. (fl.): u.a. 1585, 1551. – UV. ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 272,5 (5000).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}$	Ber. C 61,93	H 4,40	Cl 28,12	N 5,56%
(252,10)	Gef. „ 61,88	„ 4,51	„ 28,18	„ 5,62%

**2,6-Dichlor-3-(2,5-dimethylbenzyl)-pyridin (45).** Eine Lösung von 98 g (0,5 mol) **1** in 700 ml *p*-Xylol wird mit 80 g (0,6 mol)  $\text{AlCl}_3$  versetzt, 15 Min. gerührt, dann 30 Min. auf  $90^\circ$  erwärmt. Aufarbeitung und Destillation, Sdp.  $136\text{--}138^\circ/0,2$  Torr, 121,4 g (91%). – IR. (fl.): u.a. 1577, 1549. – UV. ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 279 (5200). – NMR. ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ): 7,69 (*d*, br., *J* = 8, H–C(4)); 7,51 (*d*, *J* = 8, H–C(5)); 7,10 (*AB*, H–C(3'), H–C(4')); 6,89 (*s*, br., H–C(6')); 4,09 (*s*, *J* = 2,  $\text{CH}_2$ ); 2,13 (*s*,  $\text{H}_3\text{C}\text{--C}(2')$ ); 2,27 (*s*, *J* = 6,  $\text{H}_3\text{C}\text{--C}(5')$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}$	Ber. C 63,17	H 4,92	Cl 26,64	N 5,26%
(266,17)	Gef. „ 63,21	„ 4,88	„ 26,71	„ 5,23%

**2,5,6-Trichlor-3-benzyl-pyridin (46).** Eine Lösung von 46,2 g (0,2 mol) **2** in 220 ml Benzol wird portionsweise innerhalb 10 Min. mit 32 g (0,24 mol)  $\text{AlCl}_3$  versetzt und dann 1 Std. gekocht. Aufarbeitung wie für **40**, Sdp.  $123^\circ/0,08$  Torr, 50 g (91,7%).  $n_D^{25} = 1,6131$ . – IR. (fl.): u.a. 1535, 1493, 1389, 1177, 1088. – UV. ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 282 (5200).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}$	Ber. C 52,88	H 2,96	Cl 39,02	N 5,14%
(272,56)	Gef. „ 52,90	„ 3,11	„ 38,78	„ 5,30%

**2,5,6-Trichlor-3-(*x*-chlorbenzyl)-pyridin (47)** (Gemisch von 4- und 2-Chlorbenzyl-Derivat). Aus 23,1 g (0,1 mol) **2**, 150 ml Chlorbenzol und 16,0 g (0,12 mol)  $\text{AlCl}_3$  analog **46**, Sdp.  $151\text{--}153^\circ/0,05$  Torr. Zusammensetzung (NMR.): *o/p* 1:4. – IR. (Nujol): u.a. 1535 (Pyridin). – UV. ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 282 (5700). – NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,40 (*s*, H–C(4) + H–C(4')); 7,25 (*m*, *AA'BB'* für 4-Chlorphenyl); 7,06 (*m* + Multipllett für 2-Chlorphenyl); 4,08/3,95 (2*s*,  $\text{CH}_2$ ). – NMR. ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ): 7,65–7,49 (2*s*, H–C(4) + H–C(4')); 7,28 (*d* + *m*); 7,08 (*d*); 4,16–4,05 (2*s*,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}$	Ber. C 46,95	H 2,30	Cl 46,19	N 4,56%
(307,00)	Gef. „ 47,02	„ 2,41	„ 46,52	„ 4,71%

*2,5,6-Trichlor-3-(*x*-methylbenzyl)-pyridin (48)* (Gemisch von 4- und 2-Methylbenzyl-Derivat), Aus 11,6 g (0,05 mol) **2**, 70 ml Toluol und 8 g (0,06 mol) AlCl<sub>3</sub> analog **46**, Sdp. 122°/0,06 Torr. 12,8 g (89,5%). Zusammensetzung: *o/p* 1:2. – IR. (fl.): u.a. 1538, 1517. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 282 (5600).

C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> N	Ber. C 54,49	H 3,52	Cl 37,11	N 4,89%
(286,59)	Gef. ,, 54,50	,, 3,55	,, 37,08	,, 5,01%

*2,5,6-Trichlor-3-(*x*-methoxy)-benzylpyridin (49)* (Gemisch von 4- und 2-Methoxybenzyl-Derivat). Eine Lösung von 11,5 g (0,05 mol) in 21 g Anisol und 39 g (0,15 mol) Zinntetrachlorid wird 7 Std. bei 100–110° und 2 Std. bei 140° gerührt. Aufarbeitung wie für **46**. Destillation, Sdp. 153–154°/0,08 Torr, 8,5 g (56,7%). Zusammensetzung: *o/p* 1:3,8. – IR. (fl.): u.a. 1537, 1520. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 281 (6900).

C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> NO	Ber. C 51,63	H 3,33	Cl 35,15	N 4,63%
(302,86)	Gef. ,, 51,71	,, 3,42	,, 35,32	,, 4,84%

*2,6-Dichlor-3-benzyl-5-nitro-pyridin (50)*. Aus 12,1 g (0,05 mol) 2,6-Dichlor-3-chlormethyl-5-nitro-pyridin, 70 ml Benzol und 8 g (0,06 mol) AlCl<sub>3</sub>, 1 Std. gekocht und analog **40** aufgearbeitet, Sdp. 140–142°/0,001 Torr, 11,8 g (83,1%).  $n_D^{25} = 1,6115$ . – IR. (fl.): u.a. 1588, 1558. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 287 (4300).

C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 50,91	H 2,85	Cl 25,05	N 9,90%
(283,12)	Gef. ,, 50,95	,, 2,92	,, 25,42	,, 10,21%

*2,6-Dichlor-3-(4-nitrobenzyl)-pyridin (51)*. In 150 ml Salpetersäure ( $d = 1,52$ ) werden unter Eiskühlung innerhalb 5 Min. 23,8 g (0,1 mol) **40** bei 15–20° eingetropft. Nach 10 Min. giesst man auf Eis und filtriert die Kristalle ab. Umkristallisation aus Äthanol 20,1 g (70,8%), Smp. 129–131°. – IR. (KBr): u.a. 1575, 1560, 1516 (NO<sub>2</sub>), 1346 (NO<sub>2</sub>). – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 272 (15700). – NMR. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 8,10 ( $d$ ,  $J = 9$ , H–C(3')); 7,68 ( $d$ ,  $J = 8$ , H–C(4)); 7,40 ( $d$ ,  $J = 9$ , H–C(2')); 7,30 ( $d$ ,  $J = 8$ , H–C(5)); 4,17 ( $s$ , CH<sub>2</sub>).

C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 50,91	H 2,85	Cl 25,05	N 9,90%
(283,12)	Gef. ,, 51,01	,, 2,83	,, 25,21	,, 10,03%

*2,6-Dichlor-3-(4-chlorsulfonylbenzyl)-pyridin (52)*. In 50 ml Chlorsulfonsäure werden bei 15–20° in 15 Min. 14,3 g (0,06 mol) **40** eingetragen. Nach 15 Min. Erwärmen auf 40° wird auf 700 g Eis gegossen und nach 2 Std. filtriert, 19,5 g (96,8%), Smp. 89–91° (Cyclohexan). – IR. (Nujol): u.a. 1584, 1560.

C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> S	Ber. C 42,82	H 2,40	Cl 31,60	N 4,16	S 9,52%
(336,62)	Gef. ,, 43,10	,, 2,52	,, 31,80	,, 4,22	,, 9,41%

*[4-(2,6-Dichlorpyrid-3-yl-methyl)-phenyl]-4-oxo-buttersäure (53)*. Eine Suspension von 10 g (0,1 mol) Bernsteinsäureanhydrid und 23,8 g (0,1 mol) **40** in 100 ml Tetrachloräthan wird bei 25° mit 30 g (0,226 mol) AlCl<sub>3</sub> versetzt, 25 Std. gerührt, mit Eis/konz. Salzsäure 1:1 zersetzt und zur Phasentrennung mit Äther versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 2N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert. Diese wird mit Äther gewaschen, dann wird unter Rühren konz. Salzsäure/Wasser 1:1 eingetropft. Das ausfallende Öl kristallisiert nach kurzer Zeit. Die Kristalle werden mit Wasser, dann mit 20 ml Äther gewaschen, 14,1 g (41,7%), Smp. 157–160° (CH<sub>3</sub>OH). – IR. (Nujol): u.a. 1718, 1692. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 248,5 (22200).

C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	Ber. C 56,83	H 3,88	Cl 20,97	N 4,14%
(338,20)	Gef. ,, 56,75	,, 3,67	,, 21,08	,, 4,12%

*2,5,6-Trichlor-3-(4-nitrobenzyl)-pyridin (54)*. Innerhalb 15 Min. bei 5° werden unter Rühren 21,8 g (0,08 mol) **46** zu 100 ml Salpetersäure ( $d = 1,52$ ) getropft. Nach 5 Min. Rühren wird die Lösung auf Eis gegossen. Die Kristalle werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen, 29,1 g (91,8%), Smp. 122–123° (Äthanol). – IR. (Nujol): u.a. 156 (NO<sub>2</sub>), 1350 (NO<sub>2</sub>). – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 279 (14200).

C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 45,39	H 2,22	Cl 33,49	N 8,83%
(317,56)	Gef. ,, 45,32	,, 2,32	,, 33,28	,, 8,91%

*2,5,6-Trichlor-3-(4-chlorsulfonylbenzyl)-pyridin (55)*. In 25 ml Chlorsulfonsäure werden bei 15° innerhalb 15 Min. 8,2 g (0,03 mol) **46** eingetragen. Dann wird die Lösung 15 Min. auf 40° erwärmt, auf Eis gegossen und die Suspension 12 Std. gerührt, 9,9 g (89%), Smp. 121–124° (Cyclohexan/Benzol, 6:1). – IR. (KBr): u.a. 1532, 1370 (SO<sub>2</sub>Cl), 1168 (SO<sub>2</sub>Cl).

C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> S	Ber. C 38,84	H 1,90	Cl 38,20	N 3,78	S 8,64%
(371,07)	Gef. ,, 39,41	,, 1,91	,, 37,88	,, 4,00	,, 8,61%

[4-(2,5,6-Trichlorpyrid-3-yl-methyl)-phenyl]-4-oxo-buttersäure (**56**). Darstellung, wie für aus **46**, Ausbeute 28,5%, Smp. 149–151° (CH<sub>3</sub>OH). – IR. (KBr): u.a. 1719, 1692, 1538.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> Ber. C 51,58 H 3,24 Cl 28,54 N 3,76%  
(372,64) Gef. ,, 51,80 ,, 3,31 ,, 28,49 ,, 3,88%

2,6-Dichlor-3-(3-nitro-4-chlor-benzyl)-pyridin (**57**). In 15 ml Salpetersäure (*d* = 1,52) wird 10° 2,72 g (0,01 mol) **41** innerhalb 7 Min. eingetragen. Nach 10 Min. zersetzt man die Lösung n Eis, rührt 4 Std. und filtriert die Kristalle ab, 2,1 g (66,3%), Smp. 91–92,5° (Äthanol). – IR. (KB u.a. 1613, 1538, 1355, 1062, 1050. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 271,5 (6500). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,46 (*d*, *J* = H–C(4)); 7,20 (*d*, *J* = 8, H–C(5)); 7,64 (*d*, *J* = 2, H–C(3′)); 7,46 (*d*, *J* = 8,5, H–C(5′)); 7, (*d* × *d*, *J* = 8,5, 2 H–C(6′)); 4,08 (*s*, CH<sub>2</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 45,39 H 2,22 Cl 33,49 N 8,83%  
(317,56) Gef. ,, 45,41 ,, 2,31 ,, 33,65 ,, 8,90%

2,6-Dichlor-5-nitro-3-(4-nitrobenzyl)-pyridin (**58**). Zu 15 ml HN<sub>3</sub> (*d* = 1,52) werden unter Rühren bei 5–10° 2,83 g (0,01 mol) **50** gegeben. Nach 10 Min. wird auf Eis gegossen und d klebrige Masse verrührt. Das Wasser wird abgegossen, der Rückstand mit 25 ml Äther verrührt und 1,75 g (53,4%) kristallines Produkt abfiltriert, Smp. 142–144° (Äthanol). – IR. (KBr): u. 1560, 1516, 1342.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 43,93 H 2,15 Cl 21,61 N 12,81%  
(328,11) Gef. ,, 43,78 ,, 2,21 ,, 21,49 ,, 12,84%

### 2,6-Dithio-3-methylaminomethyliden-1,2,3,6-tetrahydropyridine.

A. Allgemeines Herstellungsverfahren für **61a–d**, **X** = **H**. 9,8 g (0,05 mol) **1**, 0,2 mol Amin un 3,2 g (0,1 mol) Schwefel werden in 50 ml Toluol unter Rühren 15 Min. (45 Min. für R = Isopropyl) gekocht. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, mit 150 ml Aceton verrührt, abgetrennt 2mal mit je 50 ml Aceton nachgewaschen und aus Toluol umkristallisiert, gelbe Kristalle.

**61a** (**X** = **H**). Ausbeute 29,6%, Smp. 173–174°. – IR. (Nujol): u.a. 1659, 1591, 1578, 1250 1142, 1075, 793. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 338 (19200), 419 (37800), 288 (4800). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,1 (br., SH); 11,5 (br., NH); 8,15 (*d*, *J* = 15, C=C–H); 7,00 (*d*, *J* = 8,0, H–C(4)); 6,65 (2 × *d* *J* = 8,0/1,0 H–C(5)); 3,90 (Oktett, *J* = 7, CH); 1,44 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 50,89 H 5,70 N 13,19 S 30,19%  
(212,34) Gef. ,, 50,91 ,, 5,72 ,, 13,15 ,, 30,30%

3-Isopropylaminomethyl-pyridin (**62**). In eine Suspension von 2,12 g (0,01 mol) **61a** (**X** = **H**) in 100 ml Äthanol wird portionsweise Raney-Nickel eingetragen, bis die Lösung farblos ist (30 Min.). Dann wird die Lösung filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit Äther verdünnt. Nach Filtrieren und Eindampfen wird das Öl (0,8 g, 53,4%) bei 64°/0,5 Torr destilliert. – IR. (fl.): 3315, 1610, 1588 (Pyridinring). – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 259 (2360). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,46 (*s*, NH); 8,52 (*d*, *J* = 2,5, H–C(2)); 8,45 (2 × *d*, *J* = 2/5, H–C(6)); 7,64 (3 × *d*, *J* = 2/2 und 5/8, H–C(4)); 7,19 (2 × *d*, *J* = 5/8, H–C(5)); 3,73 (*s*, br., 2,80/sept, *J* = 7); 1,05 (*d*, *J* = 7, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–CH<sub>2</sub>–N–CH–(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (150,22) Ber. C 71,96 H 9,40 N 18,65% Gef. C 71,38 H 9,45 N 18,48%

**61b** (**X** = **H**). Ausbeute 26,5%, Smp. 158–160°. – IR. (Nujol): u.a. 1659, 1571, 1248, 1138, 1072, 814. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 225 (15800); 292,5 (3950); 341,5 (19000); 420 (35500).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 53,05 H 6,23 N 12,38 S 28,33%  
(226,36) Gef. ,, 53,51 ,, 6,31 ,, 12,34 ,, 28,28%

**61c** (**X** = **H**). Ausbeute 32,5%, Smp. 171°. – IR. (Nujol): u.a. 1665, 1576, 1246, 1138, 793. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 225,5 (16300); 250,5 (2930); 291 (4090); 340,5 (18400); 421 (40700).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 57,11 H 6,39 N 11,10 S 25,40%  
(252,40) Gef. ,, 56,98 ,, 6,28 ,, 11,14 ,, 25,37%

**61d** (**X** = **H**). Ausbeute 25,6%, Smp. 191–192°. – IR. (Nujol): u.a. 1667, 1590, 1236, 1136, 1085, 794. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 226 (15400); 250 (3830); 290,5 (4040); 340,5 (17800); 421 (39700).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 53,05 H 6,23 N 12,38 S 28,33%  
(226,36) Gef. ,, 53,04 ,, 6,24 ,, 12,44 ,, 28,09%

*B. Allgemeines Herstellungsverfahren für 61a, c, d (X = Cl).* 0,05 mol **2**, 0,2 mol Amin, 2,56 g (0,8 mol) Schwefel in 50 ml Toluol werden 25 Min. gekocht. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig Toluol, dann mit Äther und mit Wasser gewaschen und aus Toluol umkristallisiert, gelbe Kristalle.

**61a (X = Cl).** Ausbeute 33,7%, Smp. 230° (Zers.). – IR. (Nujol): u.a. 1610, 1582, 1162. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 247 (16200), 431 (24100). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 13,5 (br., SH); 12,7 (br., NH); 8,50 (*d*, br., *J* = 15, H–C(3') der enolisierten Thioaldehydgruppe); 7,60 (*s*, H–C(4)); 3,45 (Oktett, *J* = 7); 1,38 (*d*, *J* = 7, CH–(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**61c (X = Cl).** Ausbeute 17,5%, Smp. 192–194° (Zers.). – IR. (Nujol): u.a. 1662, 1585, 1163. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 297 (5400), 364 (18300), 432 (36500).

C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ber.	C 50,25	H 5,27	Cl 12,36	N 9,77	S 22,36%
(286,85)	Gef.	„ 50,51	„ 5,31	„ 12,62	„ 9,81	„ 22,43%

**61d (X = Cl).** Ausbeute 25,3%, Smp. 260° (Zers.). – IR. (Nujol): 1663, 1575, 1157, 1123, 744. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 296,5 (5400), 344,5 (18000), 430 (34200).

C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ber.	C 46,06	H 5,02	Cl 13,59	N 10,74	S 24,61%
(260,80)	Gef.	„ 46,11	„ 5,08	„ 13,72	„ 10,72	„ 24,73%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Fritz, C. D. Weis & T. Winkler*, Teil I, *Helv. 59*, 179 (1976).
- [2] *B. R. Brown, D. L. Hammick & F. H. Thewlis*, *J. chem. Soc. 1951*, 1145.
- [3] *Dow*, US. Pat. 2679453 (1954); US. Pat. 3420833 (1969).
- [4] *Dow*, Brit. Pat. 991 526.
- [5] *Degussa*, Belg. Pat. 4787 85-BE.
- [6] *U. Horn, F. Mutterer & C. D. Weis*, Teil III, *Helv. 59*, 211 (1976).
- [7] *C. D. Johnson, A. R. Katritzky, B. J. Ridgewell & M. Viney*, *J. chem. Soc. B 1967*, 1204.
- [8] *D. Jerchel & W. Melloh*, *Liebigs Ann. Chem. 622*, 53 (1953).
- [9] *E. Yoshisato & S. Tsutsumi*, *J. org. Chemistry 33*, 869 (1968).
- [10] *G. P. Chiusoli & L. Cassar*, *Angew. Chem. 79*, 177 (1967).
- [11] *C. D. Weis & T. Winkler*, *Helv. 57*, 856 (1974).
- [12] *R. J. Rousseau & R. K. Robins*, *J. heterocycl. Chemistry 2*, 196 (1965).
- [13] *W. S. Wadsworth & W. D. Emmons*, *J. Amer. chem. Soc. 83*, 1733 (1961).
- [14] *H. Jahns & J. Müller*, *Z. Chem. 14* (2), 55 (1974).
- [15] *D. Jerchel, S. Noetzel & K. Thomas*, *Chem. Ber. 93*, 2966 (1960).
- [16] Firmenschrift der *Research Organic/Inorganic Chem. Corp.*, 11686 Sheldon, Sunway, Calif.
- [17] *P. T. Sullivan & S. J. Norton*, *J. medicin. Chemistry 14*, 557 (1971).
- [18] *F. Mutterer & C. D. Weis*, Teil IV, *Helv. 59*, 222 (1976).

## 22. Halogenierte Pyridine III. Di- und trihalogenierte Pyridin-3-aldehyde

von **Ulrich Horn, Francis Mutterer** und **Claus D. Weis**

Divisionen Farbstoffe-Chemikalien und Kunststoffe-Additive  
der *Ciba-Geigy AG.*, Basel

(11. VII. 75)

**Halogenated pyridines III. Di- and trihalogenated pyridine-3-aldehydes.** – *Summary.* Three methods for the preparation of new ring chlorinated pyridine-3-aldehydes are investigated. Reactions of the new aldehydes are reported.