

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. (CH₃OH): 247 (16200), 431 (24100). – NMR. (CDCl₃): 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–(CH₃)₂).

61c (X = Cl). Ausbeute 17,5%, Smp. 192–194° (Zers.). – IR. (Nujol): u.a. 1662, 1585, 1163. – UV. (CH₃OH): 297 (5400), 364 (18300), 432 (36500).

C ₁₂ H ₁₅ ClN ₂ S ₂	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. (CH₃OH): 296,5 (5400), 344,5 (18000), 430 (34200).

C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ S ₂	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.

1. Einleitung. – In einer vorangehenden Veröffentlichung wurde die Darstellung von 2,6-Dichlor- und 2,5,6-Trichlor-3-chlormethyl-pyridinen aus α -Methylglutarnitril beschrieben [1]. Im folgenden wird gezeigt, dass zur Umwandlung dieser Pyridine in Pyridin-3-aldehyde drei Methoden zur Verfügung stehen: 1. Solvolyse der 3-Chlormethylgruppe, Verseifung des entstandenen Acetates zum Pyrid-3-yl-methanol und Oxydation des letzteren zu Pyridin-3-aldehyd; 2. Selektive Chlorierung der 3-Chlormethylgruppen von **2** und **3** zu Dichlormethylgruppen [2] (wobei nur wenige Prozente der 3-Trichlormethylverbindungen entstehen), die durch saure Hydrolyse die Aldehydgruppe liefern; 3. Anwendung der *Vilsmeier-Haak*-Reaktion auf 3-Chlor-3-chlormethyl-glutarimid, wobei die α -Stellung der Dicarbonsäureimidgruppe formyliert und gleichzeitig unter Chlorwasserstoffabspaltung die Aromatisierung zum Pyridinsystem erzielt wird.

2. Herstellung der kernchlorierten Pyridin-3-aldehyde. – *Methode 1.* Die Herstellung der Aldehyde aus den 3-Chlor(Brom)methylverbindungen (**1–4**) [1] über die entsprechenden Pyrid-3-yl-methanole und deren Oxydation wird bei milden Bedingungen ausgeführt, so dass keine Hydrolyse der 2,6-ständigen Halogenatome erfolgt. Die Ausbeuten sind in allen Stufen sehr gut und die Produkte fallen im allgemeinen sehr rein an (Tabelle 1).

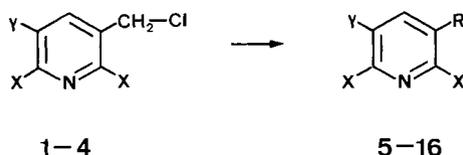
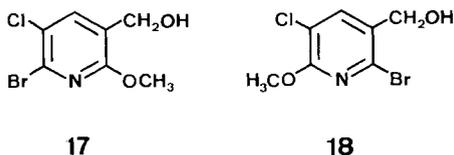


Tabelle 1. Herstellung der kernhalogenierten Pyridin-3-aldehyde

X	Y	3-Halogen- methyl-pyridin	% Ausbeuten an R =			
			–CH ₂ OAc	–CH ₂ OH	–CHO	
Br	H	1	5	94,8	9 84	13 90
Cl	H	2	6	82	10 83	14 90
Cl	Cl	3	7	80	11 85	15 95
Br	Cl	4	8	91	12 88	16 87

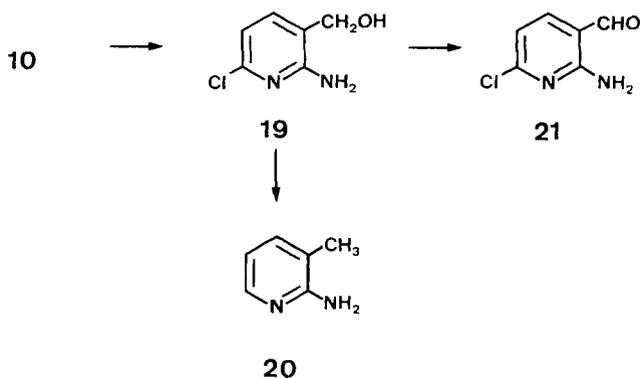
Die Chlormethyl- und die Brommethylverbindungen **1–4** werden mit Kaliumacetat in Essigsäure zu den Pyrid-3-yl-methylacetaten **5–8** umgesetzt, aus denen sich durch alkalische Verseifung die kernhalogenierten Pyrid-3-yl-methanole **9–12** darstellen lassen.

Bei der Verseifung des Acetates **8** in Wasser/Methanol wurde bei grösseren Ansätzen gelegentlich ein teilweiser nucleophiler Ersatz des Bromatoms durch eine



Methoxygruppe beobachtet. Eine NMR.-Analyse der entstehenden Verbindungen zeigte, dass es sich dabei um ein (1:1)-Gemisch von **17** und **18** handelt.

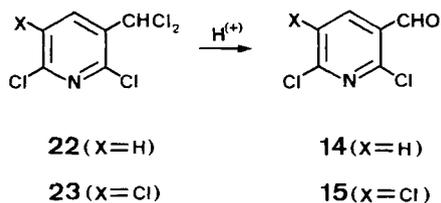
Der Austausch des Chloratoms in 2-Stellung von **10** gegen die Aminogruppe in Gegenwart von katalytischen Mengen von Kupfer bei 110° führt zu **19**, das sich mit Palladiumkohle zu **20** reduzieren lässt, was die Stellung der Aminogruppe am Pyridinring festlegt.



Die Oxydation der 2,6-Dihalogen- und der 2,5,6-Trihalogen-pyrid-3-yl-methanole zu den entsprechenden halogenierten Nicotinaldehyden **13**–**16** erfolgt besonders einfach mit Mangandioxid [3] in siedendem Benzol. Auch der Aminoalkohol **19** lässt sich auf diese Weise leicht zum Aminoaldehyd **21** oxydieren.

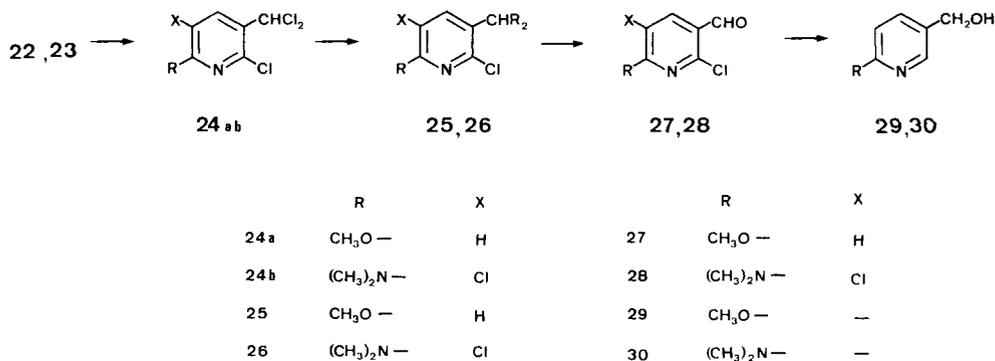
Die halogenierten Nicotinaldehyde fallen nach dem Abfiltrieren der Mangansalze im allgemeinen nahezu quantitativ (siehe Tabelle 1) in hoher Reinheit an. Andere Oxydationsmittel waren weniger wirksam oder führten nicht zum Ziel, da oft gleichzeitig das Chloratom an C(2) in unkontrollierter Weise abgespalten wurde.

Methode 2. Die Herstellung der 2,6-Dichlor- und 2,5,6-Trichlor-3-dichlormethylpyridine **22** und **23** durch selektive, UV.-aktivierte Chlorierung der entsprechenden 3-Chlormethylpyridine **2** bzw. **3** wurde früher beschrieben [2]. Die Hydrolyse von **22** und **23** lässt sich nur unter energischen Bedingungen mit konzentrierter Schwefelsäure bei 145° in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat als Katalysator durchführen. Man erhält dabei in 76% bzw. 58% Ausbeute die chlorierten Pyridin-3-aldehyde **14** bzw. **15**.



Andere Verfahren waren weniger erfolgreich und verliefen unter Austausch des Chlorsubstituenten am Pyridinring. So zeigte es sich beim Versuch aus der 3-Dichlormethylgruppe von **23** durch Umsatz mit Dimethylamin bzw. Natriummethylat das Aminal bzw. das Acetal herzustellen und durch deren milde Hydrolyse eine bessere

Ausbeute an Aldehyd **15** zu erzielen, dass die Aminal- bzw. Acetalbildung an der C(3)-Seitenkette etwa gleich schnell wie der nucleophile Austausch des Chloratoms am C(6) des Pyridinkerns vonstatten geht.



Beim Zusatz von Dimethylamin zu einer Lösung von **23** in Tetrahydrofuran erfolgt ein Ersatz der Chloratome sowohl an C(6) wie auch an der 3-Dichlormethylgruppe durch den Dimethylaminorest. Jedoch wurde keine der bei der Aminolyse primär entstehenden Verbindungen **24b** bzw. **26** isoliert; anstatt dessen wurde die Lösung von **23**, zur präparativen Herstellung von **28**, mit 6 Mol-Äquivalenten Diäthylamin versetzt und anschliessend mit 1N Salzsäure hydrolysiert.

Der Strukturbeweis für **28** beruht auf dem Ergebnis seiner reduktiven Dechlorierung. Bei der Hydrierung von **28** in Gegenwart von Palladiumkohle wird zunächst das Chloratom am C(2) entfernt. Bei der weiteren Reduktion lässt sich ein einheitliches Produkt nur bei gleichzeitiger Reduktion der Aldehydfunktion zum Alkohol **30** gewinnen, dessen NMR.-Spektrum die angenommene Struktur bestätigt und somit zeigt, dass die Aminolyse von **23** nur an C(6) und nicht an C(2) erfolgt ist.

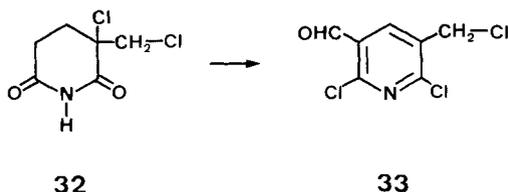
Auch die Umsetzung von **22** mit Natriummethylat in methanolischer Lösung folgt dem gleichen Schema, wobei **25** in sehr guter Ausbeute isoliert wird. Die saure Verseifung von **25** zum Aldehyd **27** mittels Salzsäure verlief mit unbefriedigender Ausbeute. Die Struktur von **27** wurde ebenfalls durch reduktive Dechlorierung zu **29** sichergestellt.

Methode 3. Es ist kürzlich gezeigt worden, dass cyclische Verbindungen, die das Strukturelement –CO–NH– enthalten, wie Lactame [4] oder ungesättigte cyclische Dicarbonsäureimide vom Typ der 2,6-Dihydroxy-3,4-dihydropyridine [5], durch das *Vilsmeier-Haak*-Reagens besonders leicht in α -Stellung zur Carbonylgruppe formyliert werden können.

Die Formylierung nach *Vilsmeier-Haak* lässt sich bei geeigneten Reaktionsbedingungen auch auf die in 3-Stellung disubstituierten Glutarimide übertragen, da die strukturelle Voraussetzung einer reaktionsfähigen Methylengruppe auf einer Seite der Molekel vorhanden ist und sich somit die Formylierung und Aromatisierung zum Pyridinderivat in einer Stufe verwirklichen lassen.

Die Reaktion von **32** [1] mit Dimethylformamid in einem Überschuss von Phosphorychlorid oder Phosgen führte zu **33**, dessen Struktur durch die spektralen Daten bestätigt wurde. Die Reaktion verläuft vermutlich über einen ungesättigten

β -Chloraldehyd, der in der früher beschriebenen Weise [1] durch Chlorwasserstoff-
 abspaltung an C(3)–C(4) zum Pyridinderivat aromatisiert wird.



Da sich somit Formylierungsreaktionen nicht nur an substituierten Glutaconsäureimiden (2,6-Dihydroxy-3,4-dihydropyridinen) [5] ausführen, sondern auch auf das früher beschriebene, 3,3-disubstituierte Glutarsäureimid **32** übertragen lassen, sind die 2,6-dichlorierten und an C(3), C(5) auch von verschiedenartigen Substituenten disubstituierten Pyridine leicht zugängliche Verbindungen geworden. Die 3-Chlormethyl- und die Aldehydgruppe von **33** lassen sich zu weiteren funktionellen Derivaten (**46**, **47**, siehe Tabelle 2) abwandeln; ihre selektiven Oxydationen werden in der folgenden Mitteilung [6] beschrieben.

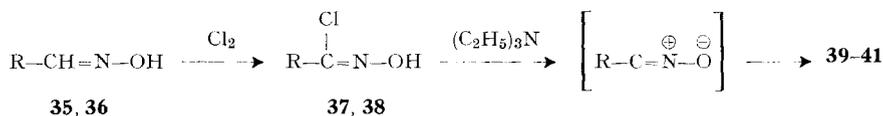
Die hier beschriebenen halogenierten Nicotinaldehyde sind weisse kristalline, sehr beständige Verbindungen und können – ganz im Gegensatz zu halogenfreien Nicotinaldehyden – ohne Veränderung über Jahre hinaus aufbewahrt werden.

Tabelle 2. *Derivate der chlorierten Aldehyde 14, 15 und 33*

Ausgangsprodukt	Verbindung	X	Y	Substituent am Pyridin-C(3)	% Ausbeute
14	34	Cl	H	–CH=N–NH–CS–NH ₂	96
14	35	Cl	H	–CH=NOH	100
15	36	Cl	Cl	–CH=NOH	100
35	37	Cl	H	–C(Cl)=NOH	99
36	38	Cl	Cl	–C(Cl)=NOH	100
37	39	Cl	H		28
37	40	Cl	H		56
37	41	Cl	H		47
37	42	Cl	H	–C(S–CH ₃)=NOH	85
14	43	Cl	H	–CH=CH–COOH	64
14	44	Cl	H	–CH=C(CN)–C ₆ H ₅	81
14	45	Cl	H	–CH(OH)–C ₆ H ₅	69,5
33	46	Cl	CH ₂ Cl	–CH=NOH	76,4
33	47	Cl	CH ₂ NCS	–CHO	49

3. Reaktionen der chlorierten Pyridin-3-aldehyde. – Die Neigung α chlorierten Pyridinaldehyde **14** und **15** zu Kondensationsreaktionen ist merklich geringer als beim unsubstituierten Nicotinaldehyd; im allgemeinen muss eine längere Reaktionsdauer und eine höhere Temperatur als bei dem letzteren angewandt werden. In Tabelle 2 sind die hier beschriebenen Derivate der Aldehyde **14**, **15** und zusammengestellt.

Unter diesen Verbindungen sind wegen ihrer leichten Bildung und ihrer Stabilität die kristallinen Hydroximsäurechloride **37** und **38**, die beim Einleiten von Chlor eine Chloroformlösung der Oxime **35** und **36** entstehen, bemerkenswert. Sie können bei Raumtemperatur ohne Zersetzung aufbewahrt werden und dienen damit als bequeme Ausgangsmaterialien zur *in situ* Herstellung von chlorierten Pyridin-3-nitroxiden. Das aus **37** hergestellte Nitriloxid lagert sich in Ätherlösung bei 25° an Olefine oder Acetylene an unter Bildung der Verbindungen **39–41** (Tabelle 2).



35, 37: R = 2,6-Dichlor-3-pyridyl-

36, 38: R = 2,5,6-Trichlor-3-pyridyl-

Bereits früher wurden Pyridinaldoxime ohne Halogensubstituenten am Kern in methanolischer Lösung zu Pyridinhydroximsäurechloriden chloriert. Sie konnte jedoch in allen Fällen wegen der grösseren Basizität des Ringstickstoffatoms nur als Hydrochloride isoliert werden [7].

Die Konfiguration des Adduktes **40** wurde nicht weiter untersucht. Die angeführten Strukturen **39–41** werden durch die spektralen und die analytischen Daten gestützt und sind nach analogen Umsetzungen [8] formuliert.

Die chlorierten Nicotinaldehyde neigen nur wenig zu Kondensationsreaktionen mit aktiven Methylengruppen. Unter vielen Versuchen lieferte die Umsetzung von **14** mit Malonsäure in 64% Ausbeute die 3-substituierte Acrylsäure **43**, und die Kondensation mit Benzylcyanid führte zu **44**. Mit **15** hingegen als Aldehydkomponente wurden in allen diesen Reaktionen nur schwer aufzutrennende Gemische erhalten.

Experimenteller Teil

Allgemeines, siehe [1].

2,6-Dibrom-3-acetoxymethyl-pyridin (5). Eine Lösung von 3,2 g (9,97 mmol) 2,6-Dibrom-3-brommethyl-pyridin (**1**) [1] und 1,7 g (20 mmol) Natriumacetat in 9 ml Essigsäure wird 3 Std gekocht. Die Suspension wird i.V. eingengt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Aufarbeitung und Destillation des Rohproduktes (2,84 g, 94,8%) im Kugelrohr, Sdp. 80–100°/0,001 Torr. – IR. (fl.): u.a. 1755, 1585. – UV. (CH₃OH): 225 (7030), 275 (5150). – NMR. (CDCl₃): u.a. 5,10 (s, CH₂); 2,17 (s, CH₃).

C ₈ H ₇ Br ₂ NO ₂	Ber. C 31,10	H 2,28	Br 51,73	N 4,53%
(308,96)	Gef. „ 30,68	„ 2,29	„ 51,03	„ 4,73%

2,6-Dibrom-3-hydroxymethyl-pyridin (9). Eine Lösung von 7,7 g (25 mmol) **5** in 25 ml Methanol und 25 ml 2N Natronlauge wird 2,5 Std. gekocht. Dann wird das Methanol abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Trocknen mit MgSO₄ und Aufarbeitung liefert 6,4 g (96%) Rohprodukt. Durch Umkristallisation aus Cyclohexan und Chromatographieren der Mutterlauge

an Kieselgel mit CHCl_3 /Essigester erhält man 5,6 g (84%) reines **9**, Smp. 84–86°. – IR. (CHCl_3): u.a. 1580, 1550, 1425, 1115. – UV. (CH_3OH): 220 (8620), 274 (5530).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO}$	Ber. C 27,00	H 1,89	Br 59,87	N 5,25%
(266,93)	Gef. ,, 27,39	,, 1,99	,, 59,90	,, 5,41%

2,6-Dibrompyridin-3-aldehyd (13). Eine Lösung von 180 g (1,01 mol) **9** in 4 l Benzol wird mit 600 g (6,9 mol) Mangandioxid (gefällt, aktiv zur Synthese, *Merck*) 2 Std. gekocht. Aufarbeitung analog **14**, Ausbeute 160 g (90%), Smp. 112–114°. – IR. (CHCl_3): u.a. 1705, 1570, 1330, 115. – UV. (CH_3OH): 220,5 (5750), 272 (10200). – NMR. (CDCl_3): u.a. 10,30 (s, CHO).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO}$	Ber. C 27,20	H 1,14	Br 60,33	N 5,29%
(264,91)	Gef. ,, 27,71	,, 1,31	,, 59,94	,, 5,40%

2,6-Dichlor-3-acetoxymethyl-pyridin (6). Eine Lösung von 840 g (4,28 mol) 2,6-Dichlor-3-chlormethyl-pyridin (**2**) [1] und 700 g (8,5 mol) Natriumacetat in 1600 ml Eisessig wird 4 Std. gekocht. Nach Abdampfen der Hauptmenge Essigsäure wird mit Natronlauge schwach alkalisch gestellt und mit Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wird mit insgesamt 11 l Äther extrahiert und die Ätherlösung getrocknet (MgSO_4). Abdampfen des Äthers und Destillation, Sdp. 105–110°/0,1 Torr, geben 772 g (82%) Acetat. – IR. (CHCl_3): u.a. 1750, 1595, 1565. – NMR. (CDCl_3): u.a. 5,22 (s, CH_2), 2,17 (s, CH_3).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}$	Ber. C 43,66	H 3,21	Cl 32,22	N 6,36%
(220,04)	Gef. ,, 43,38	,, 3,26	,, 32,06	,, 6,44%

2,6-Dichlor-3-hydroxymethyl-pyridin (10). Eine Lösung von 260 g (1,18 mol) **6** in 520 ml Methanol und 520 ml 2N Natronlauge wird 2 Std. gekocht. Das Methanol wird im RV. entfernt und die wässrige Phase mit Äther extrahiert. Eindampfen der getrockneten (MgSO_4) Lösung ergibt 175 g (83%) kristallinen Rückstand, der nach Verreiben mit Cyclohexan/Äther ca. 1:1 bei 62–65° schmilzt. – IR. (CHCl_3): u.a. 1600, 1560, 1430. – UV. (CH_3OH): 220 (9350), 271,5 (4720). – NMR. (CDCl_3): 4,80 (s, CH_2), 2,49 (s, OH).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$	Ber. C 40,48	H 2,83	Cl 39,83	N 7,87%
(178,01)	Gef. ,, 40,89	,, 2,84	,, 39,69	,, 8,26%

Bei höherer Temp. und Basenkonzentration kann als Nebenprodukt der symmetrische Äther gebildet werden, der bei der Reaktion als ein feiner weisser Niederschlag ausfällt und vor der Aufarbeitung abfiltriert wird, Smp. 143°.

2,6-Dichlorpyridin-3-aldehyd (14). A. Eine Lösung von 180 g (1,01 mol) **10** in 4 l Benzol wird mit 600 g (6,9 mol) Mangandioxid 2 Std. gekocht. Dann wird heiss filtriert und eingedampft. 160 g (90%), Smp. 80–83°. – IR. (CHCl_3): u.a. 1705, 1590, 1425. – UV. (CH_3OH): 269,5 (4500), 220 (8450). – NMR. (CDCl_3): u.a. 10,13 (s, CHO).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}$	Ber. C 40,95	H 1,72	Cl 40,29	N 7,96%
(175,99)	Gef. ,, 40,84	,, 1,79	,, 40,16	,, 8,15%

B. Eine Lösung von 9,2 g (0,04 mol) **22** [2] in 30 ml 97proz. Schwefelsäure wird unter Zusatz von 0,1 g wasserfreiem Eisen(II)-sulfat auf 145° erhitzt, unter Durchleiten von Stickstoff zur Entfernung des sich bildenden HCl. Das Gemisch wird 6 Std. bei 145° gerührt, wobei man jede halbe Stunde 0,1 g FeSO_4 zugibt, und dann auf Eis gegossen. Das ausgefallene dunkle Produkt wird abfiltriert und getrocknet. Sublimation bei 80–120°/0,5 Torr gibt 5,4 g (76%). – IR.-Spektrum identisch mit demjenigen der nach A hergestellten Verbindung.

2,5,6-Trichlor-3-acetoxymethyl-pyridin (7). Eine Lösung von 9,25 g (40 mmol) 2,5,6-Trichlor-3-chlormethyl-pyridin (**3**) [1] und 6,6 g (80 mmol) Natriumacetat in 15 ml Essigsäure wird 6 Std. gekocht. Dann wird das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wird mit NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Aufarbeitung und Destillation bei 82°/0,04 Torr liefert 8,12 g (80%). – IR. (fl.): u.a. 1760, 1585, 1505. – UV. (CH_3OH): 281 (5260), 226 (10810). – NMR. (CDCl_3): 7,82 (s, H–C(4)); 5,14 (s, CH_2); 2,20 (s, CH_3).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_2$	Ber. C 37,75	H 2,37	Cl 41,79	N 5,50%
(254,49)	Gef. ,, 37,97	,, 2,36	,, 41,45	,, 5,68%

2,5,6-Trichlor-3-hydroxymethyl-pyridin (11). Eine Lösung von 7,04 g (28 mmol) **7** in 15 ml Methanol wird innerhalb 80 Min. in ein siedendes Gemisch von 31 ml 1N Natronlauge und 40 ml

Methanol getropft. Nach 2 Std. Erhitzen auf *ca.* 55° wird filtriert und das Filtrat eingeeert. Beim Abkühlen fallen 5,03 g (85%) an, Smp. 118–120°. – IR. (CHCl₃): u.a. 1590, 1550, 131335. – UV. (CH₃OH): 225 (9890), 280 (5340). – NMR. (CDCl₃): 8,00 (s, H–C(4)); 5,33 (s, O) 4,5 (s, CH₂).

C ₆ H ₄ Cl ₃ NO	Ber. C 33,92	H 1,90	Cl 50,06	N 6,59%
(212,45)	Gef. „ 33,94	„ 1,93	„ 50,00	„ 6,47%

2,5,6-Trichlorpyridin-3-aldehyd (**15**). – A. Eine Lösung von 28 g (0,13 mol) **11** in 900 Benzol wird mit 120 g (1,38 mol) Mangandioxid 4 Std. gekocht. Aufarbeitung analog **14**, Methode A, Ausbeute 26 g (95%), Smp. 100–102°. – IR. (CHCl₃): u.a. 3000, 1700, 1576, 1530, 1345, 1100 UV. (CH₃OH): 225 (2775), 280 (6780). – NMR. (CDCl₃): 10,27 (s, CHO); 8,20 (s, H–C(4)).

C ₆ H ₂ Cl ₃ NO	Ber. C 34,24	H 0,95	Cl 50,54	N 6,65%
(210,43)	Gef. „ 34,46	„ 1,00	„ 50,25	„ 6,71%

B. Eine Lösung von 66,5 g (0,25 mol) von rohem **23** [2] und 0,5 g FeSO₄ in 100 ml 97pro H₂SO₄ werden unter N₂-Durchleiten in einem 250-ml-Kolben 5 Std. auf 140–145° erhitzt. Das giesst man das auf 50° abgekühlte Gemisch auf 200 g Eis. Nach 1 Std. Rühren wird der braunro Niederschlag abfiltriert, nochmals in Eiswasser suspendiert, abfiltriert und getrocknet. Destillat bei 130°/0,05 Torr, 31 g (58,5%), Smp. 98–101°.

C ₆ H ₂ Cl ₃ NO	Ber. C 34,24	H 0,96	Cl 50,53	N 6,66%
(210,44)	Gef. „ 33,90	„ 1,02	„ 50,90	„ 6,48%

2,6-Dibrom-3-acetoxymethyl-5-chlor-pyridin (**8**). Eine Lösung von 3,64 g (10 mmol) 2,6-Dibromchlor-3-brommethyl-pyridin (durch Umhalogenierung von **3** mit Bromwasserstoff in Essigsäure hergestellt [9]) und 1,64 g (20 mmol) Natriumacetat werden in 10 ml Essigsäure 4,75 Std. gekocht. Aufarbeitung wie bei **5**, 3,15 g (91%), Smp. 70–71°. – IR. (CHCl₃): u.a. 1760, 1400, 1345, 124.

C ₈ H ₆ Br ₂ ClNO ₂	Ber. C 27,98	H 1,76	Br 46,54	Cl 10,32	N 4,08%
(343,41)	Gef. „ 27,81	„ 1,68	„ 46,17	„ 10,15	„ 4,28%

2,6-Dibrom-3-hydroxymethyl-5-chlor-pyridin (**12**). Eine Lösung von 2,75 g (8 mmol) **8** in 25 ml Äthanol wird bei 65–70° unter Rühren innerhalb 80 Min. zu 9 ml 1N Natronlauge getropft und dann noch 50 Min. bei dieser Temp. belassen. Die Lösung wird filtriert, eingengt und mit Äther extrahiert. Aufarbeitung liefert 2,13 g (88%), Smp. 116–119°. – IR. (CHCl₃): u.a. 1380, 1160, 108:

C ₆ H ₄ Br ₂ ClNO	Ber. C 23,91	H 1,34	Br 53,03	Cl 11,76	N 4,65%
(301,37)	Gef. „ 24,30	„ 1,37	„ 52,89	„ 11,67	„ 4,84%

2,6-Dibrom-5-chlor-pyridin-3-aldehyd (**16**). Eine Lösung von 1,80 g (6 mmol) **12** in 30 ml Benzol wird mit 5,2 g (0,06 mol) MnO₂ 2 Std. gekocht. Aufarbeitung analog **14**, Methode A. Ausbeute: 1,56 g (87%). Smp. 112–114°. – IR. (CHCl₃): u.a. 1710, 1600, 1570, 1370.

C ₆ H ₂ Br ₂ ClNO	Ber. C 24,07	H 0,67	Br 53,39	Cl 11,84	N 4,68%
(299,36)	Gef. „ 24,25	„ 0,76	„ 53,02	„ 11,77	„ 4,83%

2-Amino-3-hydroxymethyl-6-chlor-pyridin (**19**). Eine Lösung von 2 g (0,011 mol) **10** in 50 ml Äthanol, das 7% NH₃ (0,2 mol) enthält, wird mit 0,7 g Kupferpulver im Autoklaven 6 Std. auf 120° erhitzt. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand in Chloroform/Essigester 1:1 erhitzt. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert beim Abkühlen 1 g (56%) aus, Smp. 154–156° (CHCl₃/Essigester). – IR. (Dioxan): u.a. 3460, 2358, 1736, 1633, 1602, 1576. – UV. (CH₃OH): 238,5, 298.

C ₆ H ₇ ClN ₂ O	Ber. C 45,44	H 4,45	Cl 22,35	N 17,67%
(158,58)	Gef. „ 45,38	„ 4,35	„ 22,51	„ 17,76%

2-Amino-3-methyl-pyridin (**20**). Eine Lösung von 1 g (0,63 mmol) **19** in 40 ml Äthanol wird in Gegenwart von 0,1 g 5proz. Pd/C entchlort. Aufarbeitung und Destillation: 70°/0,02 Torr, Identifizierung durch Vergleich der IR.-Spektren mit einer authentischen Probe [10].

2-Amino-6-chlor-pyridin-3-aldehyd (**21**). Eine Lösung von 9 g (56,2 mmol) **19** in 250 ml Benzol wird mit 25 g MnO₂ 1,5 Std. gekocht. Aufarbeitung wie bei **14**, Methode A, 8 g (91%), Smp. 160° (CHCl₃/Äthylacetat). – IR. (Dioxan): u.a. 3458, 3340, 1690, 1627, 1598, 1540.

C ₆ H ₅ ClN ₂ O	Ber. C 46,02	H 3,22	Cl 22,64	N 17,89%
(156,56)	Gef. „ 45,81	„ 3,20	„ 22,88	„ 17,76%

2,5-Dichlor-6-methoxy-pyridin-3-aldehyd-dimethylacetal (**25**). Zu einer siedenden Lösung von 58,0 g (1,07 mol) Natriummethylat in 400 ml Methanol tropft man innerhalb 15 Min. eine Lösung

von 54 g (0,2 mol) **23** [2] in 300 ml Methanol und erhitzt weitere 8 Min. Dann wird das Gemisch eingedampft und mit Wasser und Äther versetzt. Die Ätherlösung wird getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft: 48,2 g (98%) Rohprodukt. Umkristallisation aus Pentan bei -50° , 5,8 g, Smp. 50–52°.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_3$	Ber. C 42,88	H 4,39	Cl 28,12	N 5,56%
(252,09)	Gef. ,, 42,75	,, 4,37	,, 28,24	,, 5,49%

2,5-Dichlor-6-methoxy-pyridin-3-aldehyd (**27**). Zu einer Lösung von 72,5 g (0,298 mol) **25** in 290 ml Acetonitril werden innerhalb 10 Min. 72,5 ml konz. Salzsäure getropft. Nach Kühlen auf 0° werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert, 12,8 g (21,6%), Smp. 109,5–110,5° (CH_3CN).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_2$	Ber. C 40,81	H 2,45	Cl 34,41	N 6,80%
(206,02)	Gef. ,, 40,71	,, 2,61	,, 34,51	,, 6,94%

2,5-Dichlor-6-dimethylamino-pyridin-3-aldehyd (**28**). Zu einer Lösung von 53,1 g (0,2 mol) 2,5,6-Trichlor-3-dichlormethyl-pyridin (**23**) [2] in 500 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 25° innerhalb 1 Std. die Lösung von 180 g 40proz. wässrigem Dimethylamin in 100 ml Tetrahydrofuran, rührt 25 Std. und giesst dann auf 2 l 1N HCl und Eis. Nach 1 Std. Rühren wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen, 32,5 g (72%), Smp. 110–111° (CH_3CN). – IR. (KBr): u.a. 1668, 1584, 1537, 1493, 1220, 1087.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$	Ber. C 43,86	H 3,68	Cl 32,37	N 12,79%
(219,06)	Gef. ,, 43,75	,, 3,70	,, 32,43	,, 12,93%

2-Methoxy-5-hydroxymethyl-pyridin (**29**). Eine Lösung von 5 g (0,0242 mol) **27** in 45 ml Tetrahydrofuran, 45 ml Wasser und 5,5 g Triäthylamin wird in Gegenwart von 3 g 5proz. Pd/C bei 60° hydriert. Aufarbeitung und Destillation, Sdp. $105^\circ/0,01$ Torr, 2,9 g (85%). – NMR. (CDCl_3): 8,03 (*d*, *J* = 2,25, H–C(6)); 7,50 (*q*, *J* = 2,25 und 8,5, H–C(4)); 6,70 (*d*, *J* = 8,5, H–C(5)); 4,55 (*s*, CH_2); 3,90 (*s*, CH_3); 3,75 (*s*, HO).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$ (139,15)	Ber. C 60,42	H 6,52	N 10,07%	Gef. C 60,51	H 6,72	N 10,01%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

2-Dimethylamino-5-hydroxymethyl-pyridin (**30**). Eine Lösung von 1,9 g (0,0087 mol) **28** in 20 ml Tetrahydrofuran, 20 ml Wasser und 1,9 g Triäthylamin wird in Gegenwart von 0,5 g 5proz. Pd/C hydriert. Aufarbeitung und Destillation bei $120^\circ/0,05$ Torr, 1,0 g (75,8%). – NMR. (CDCl_3): 8,0 (*d*, *J* = 2,5, H–C(6)); 7,46 (*q*, *J* = 2,5 und 9, H–C(4)); 6,50 (*d*, *J* = 9, H–C(5)); 4,47 (*s*, CH_2); 3,55 (*s*, H–O); 3,05 (*s*, CH_3).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (152,19)	Ber. C 63,13	H 7,94	N 18,41%	Gef. C 62,88	H 8,12	N 18,38%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

2,6-Dichlor-5-chlormethyl-pyridin-3-aldehyd (**33**). – 1. Eine Mischung von 98 g (0,5 mol) 3-Chlor-3-chlormethyl-glutarimid (**32**) [1], 500 ml (5,45 mol) Phosphoroxychlorid und 60 ml (0,82 mol) Dimethylformamid wird im Autoklaven 4 Std. auf 160° erhitzt. Dann werden 300 ml POCl_3 aus dem Gemisch abdestilliert und das Gemisch unter Rühren auf 1,5 l Wasser/Eis gegossen. Das abgeschiedene Öl wird mit 5×500 ml Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird entfernt und der Rückstand destilliert, Sdp. $105\text{--}107^\circ/0,2$ Torr, 80,2 g (65,5%), Smp. $60\text{--}62^\circ$ (CCl_4). – IR. (Nujol): u.a. 1740, 1600, 1562. – UV. (CH_3OH): 224 (9980), 274,5 (46100). – NMR. (CDCl_3): 10,30 (*s*, CHO); 8,29 (*s*, H); 4,63 (*s*, CH_2Cl).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}$	Ber. C 37,45	H 1,80	Cl 47,38	N 6,24%
(224,46)	Gef. ,, 37,26	,, 1,82	,, 47,51	,, 6,31%

2. Eine Mischung von 19,6 g (0,1 mol) 3-Chlor-3-chlormethyl-glutarimid (**32**) [1], 10 g (0,137 mol) Dimethylformamid und 42 ml (0,6 mol) Phosgen wird im Autoklaven 5 Std. auf 150° erhitzt, dann auf 100 ml Eis/Wasser gegossen, gerührt, das Öl abgetrennt und die wässrige Phase erneuert. Dann extrahiert man das Produkt 4mal mit je 50 ml Äther, wäscht die vereinigten ätherischen Extrakte mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 , verdampft den Äther und destilliert, Sdp. $93\text{--}95^\circ/0,06$ Torr, 14,6 g (65,2%). – IR.-Spektrum identisch mit dem des unter 1 erhaltenen Produktes.

2,6-Dichlor-pyridin-3-aldehyd-thiosemicarbazid (**34**). Eine Lösung von 0,9 g (0,005 mol) **14** und 0,65 g Thiosemicarbazid in 10 ml Wasser und 20 ml Äthanol wird 1 Std. gekocht, 1,18 g (95,5%), Smp. $260\text{--}262^\circ$ (Äthanol).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$	Ber. C 33,75	H 2,43	Cl 28,46	N 22,49%
(249,11)	Gef. ,, 33,73	,, 2,48	,, 28,42	,, 22,55%

2,6-Dichlor-pyridin-3-aldoxim (**35**). Eine Lösung von 17,6 g (0,1 mol) **14**, 7 g (0,1 mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 14 g Natriumacetat in 50 ml Wasser und 90 ml Äthanol wird 1 Std.

gekocht und dann eingengt. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, 18,9 g (99,5%), Smp. 212–215° (CCl₄). – UV. (CH₃OH): 254 (1070), 293 (3370).

C ₆ H ₄ Cl ₂ N ₂ O	Ber. C 37,73	H 2,11	Cl 37,12	N 7,33%
(191,02)	Gef. ,, 37,81	,, 2,08	,, 37,18	,, 7,31%

2,5,6-Trichlor-pyridin-3-aldoxim (**36**). Darstellung analog **35** aus **15**. Reaktionsdauer 2,5 Std., Smp. 177° (CCl₄).

C ₆ H ₃ Cl ₃ N ₂ O	Ber. C 26,63	H 1,34	Cl 51,76	N 12,43%
(225,46)	Gef. ,, 26,55	,, 1,35	,, 51,44	,, 12,51%

2,6-Dichlor-pyridin-3-carbhydroximsäurechlorid (**37**). In eine Suspension von 7,71 g (0,031 mol) **35** in 100 ml Chloroform wird bei 0–5° 30 Min. Chlor eingeleitet. Man erhält eine klare Lösung. Das überschüssige Chlor wird durch Stickstoff verdrängt, das CHCl₃ entfernt und der Rückstand (9 g; 99%) aus Ligroin umkristallisiert, Smp. 120°. – IR. (CHCl₃): u.a. 3572, 1588, 1550, 1428, 1337, 1151, 1092, 938. – UV. (CH₃OH) 217,5 (3590), 266 (4170).

C ₆ H ₃ Cl ₂ N ₂ O	Ber. C 32,96	H 1,36	Cl 47,31	N 12,42%
(225,46)	Gef. ,, 32,61	,, 1,51	,, 46,87	,, 12,22%

2,5,6-Trichlor-pyridin-3-carbhydroximsäurechlorid (**38**). In eine Suspension von 0,68 g (3,03 mmol) **36** in 25 ml Chloroform wird bei 0° während 20 Min. Chlor eingeleitet. Aufarbeitung wie bei **37**, 0,78 g (100%), Smp. 134° (CCl₄). – IR. (CHCl₃): u.a. 3570, 1520, 1122, 992.

C ₆ H ₂ Cl ₄ N ₂ O	Ber. C 27,73	H 0,78	Cl 54,54	N 10,77%
(259,89)	Gef. ,, 27,71	,, 0,81	,, 54,60	,, 10,38%

3-(2,6-Dichlorpyridin-3-yl)-5-phenyl-4,5-dihydro-1,2-oxazol (**39**). Eine Lösung von 0,51 g (5 mmol) Triäthylamin in 5 ml Äther wird innerhalb 1 Std. bei –20° zu einer Lösung von 1,1 g (5 mmol) **37** und 0,6 g (5 mmol) Styrol in 3 ml Äther getropft. Nach 2 Std. Rühren wird die Lösung filtriert und eingedampft, 1 g, Smp. 72–74° (Hexan). – IR. (CHCl₃): u.a. 1575, 1535, 1360, 1350.

C₁₅H₁₂N₂O (236,26) Ber. C 76,25 H 5,12 N 11,86% Gef. C 76,13 H 5,15 N 11,98%

3-(2,6-Dichlorpyridin-3-yl)-(bicyclo[2,2,1]heptano)[4,5-b]-4,5-dihydro-1,2-oxazol (**40**). Zu einer Lösung von 1,1 g (5 mmol) **37** und 0,46 g (5 mmol) Norbornen in 10 ml Äther gibt man innerhalb 2 Std. eine Lösung von 0,7 ml Triäthylamin in 8 ml Äther. Nach 1 Std. wird der Äther verdampft, Wasser zugegeben und das Produkt mit Äther extrahiert, 0,66 g (47%), Smp. 73–75° (Hexan). – IR. (CHCl₃): u.a. 1583, 1538, 1352.

C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	Ber. C 55,13	H 4,27	Cl 25,04	N 9,90%
(283,16)	Gef. ,, 55,20	,, 4,18	,, 23,89	,, 9,88%

3-(2,6-Dichlorpyridin-3-yl)-5-phenyl-1,2-oxazol (**41**). Herstellung analog **39** aus **37** und Phenylacetylen. Ausbeute: 28,6%, Smp. 158–160° (aus CHCl₃/Äther 1:1). – IR. (CHCl₃): u.a. 1595, 1543, 1393, 1152, 1139, 948.

C ₁₄ H ₈ Cl ₂ N ₂ O	Ber. C 57,76	H 2,77	Cl 24,36	N 9,62%
(291,12)	Gef. ,, 57,41	,, 2,75	,, 25,09	,, 9,80%

2,6-Dichlor-pyridin-3-thiocarbhydroximsäure-S-methylester (**42**). Zu einer Lösung von 22,5 g (0,1 mol) **37** in 500 ml Dioxan tropft man bei 25° innerhalb 30 Min. 110 ml 1N NaOH ein, das ca. 1M an CH₃SH ist. Dann dampft man ein, gibt Wasser hinzu und extrahiert mit Äther, Aufarbeitung liefert 20,2 g (85,2%), Smp. 151–153° (CH₃CN). – IR. (CHCl₃) u.a. 1588, 1551 (Pyridin).

C ₇ H ₆ Cl ₂ N ₂ OS	Ber. C 35,46	H 2,55	Cl 29,91	N 11,82	S 13,52%
(237,11)	Gef. ,, 35,65	,, 2,52	,, 29,74	,, 11,73	,, 13,59%

3-(2,6-Dichlorpyridin-3-yl)-acrylsäure (**43**). Eine Lösung von 70,4 g (0,4 mol) **14** und 41,62 g (0,4 mol) Malonsäure in 80 ml Pyridin wird unter Stickstoffatmosphäre 25 Min. auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen fällt eine gelbgrüne Suspension aus, die durch Zugabe von 83 ml konz. Ammoniaklösung aufgelöst wird. Dann giesst man auf 1 l Eiswasser, stellt mit Salzsäure auf pH 2, filtriert die grüne Suspension ab und wäscht sie auf der Nutsche mit ca. 1 l Wasser. Die Lösung des Rückstandes in ca. 300 ml Aceton wird mit Aktivkohle entfärbt, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird mit Äther verrieben und abfiltriert: 15,1 g. Durch kontinuierliche Extraktion

des wässrigen Filtrates mit CHCl_3 erhält man weitere 12,2 g; Gesamtausbeute: 27,3 g (64%), Smp. 189–192°. – IR. (CHCl_3): u.a. 1713, 1653, 1588, 1558.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_2$	Ber. C 44,08	H 2,31	Cl 32,53	N 6,43%
(218,05)	Gef. ,, 44,20	,, 2,29	,, 32,61	,, 6,46%

1-(2,6-Dichlor-pyrid-3-yl)-2-cyano-2-phenyl-äthylen (**44**). Zu einer Lösung von 17,6 g (0,1 mol) **14** und 11,7 g (0,1 mol) Benzylcyanid in 100 ml Äthanol tropft man eine Lösung von 5,4 g (0,1 mol) Natriummethylat in 60 ml Methanol. Nach 60 Min. wird mit Äthanol/Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen, 22,3 g (81%), Smp. 106–109° (subl.). – IR. (CHCl_3): u.a. 2260, 1587, 1560, 1513. – UV. (CH_3OH): 309,5 (19900).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2$	Ber. C 61,13	H 2,93	Cl 25,77	N 10,19%
(275,14)	Gef. ,, 61,10	,, 2,98	,, 25,81	,, 10,21%

(2,6-Dichlor-pyrid-3-yl)-phenyl-methanol (**45**). Zu einer Grignard-Lösung aus 0,8 g Brombenzol und 0,12 g (5 at-mg) Magnesium in 7 ml Äther gibt man 0,9 g (5 mmol) **14** in 15 ml Äther und erhitzt 1 Std. Zersetzung mit Wasser und Aufarbeitung gibt 1,79 g (69,5%), Smp. 79–82° (Cyclohexan). – IR. (CHCl_3): u.a. 3638, 1585, 1564 (Pyridinring).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{NO}$	Ber. C 56,73	H 3,57	Cl 27,92	N 5,51%
(254,12)	Gef. ,, 56,75	,, 3,58	,, 27,81	,, 5,48%

2,6-Dichlor-5-chlormethyl-pyridin-3-aldoxim (**46**). Eine Lösung von 22,4 g (0,1 mol) **33**, 7 g (0,1 mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 15 g Natriumacetat in 100 ml Äthanol und 50 ml Wasser wird 1 Std. unter Rühren gekocht, das Produkt abfiltriert und mit Äthanol/Wasser (1:1) gewaschen, 18,5 g (76,4%), Smp. 183–183,5° (CH_3OH).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}$	Ber. C 35,11	H 2,10	Cl 44,41	N 11,70%
(239,47)	Gef. ,, 35,07	,, 2,12	,, 44,52	,, 11,81%

2,6-Dichlor-5-isocyanatomethyl-pyridin-3-aldehyd (**47**). Eine Lösung von 33,6 g (0,15 mol) **33** und 21,7 g (0,15 mol) KSCN in 220 ml Äthanol und 150 ml Wasser wird 1,5 Std. gekocht. Die Lösung wird eingedampft und das verbleibende Öl in Äther aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und auf etwa 50 ml eingedampft; es kristallisieren 18,1 g (48,8%) aus, Smp. 81° (CH_3OH).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OS}$	Ber. C 38,89	H 1,63	Cl 28,69	N 11,34	S 12,98%
(247,09)	Gef. ,, 39,21	,, 1,72	,, 28,38	,, 11,52	,, 13,10%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Fritz, C. D. Weis & T. Winkler, Teil I, Helv. 59, 179 (1976).
- [2] U. Horn, F. Mutterer & C. D. Weis, Teil II, Helv. 59, 190 (1976).
- [3] E. P. Papadopoulos, A. Jarrar & C. H. Issidorides, J. org. Chemistry 31, 614 (1966).
- [4] O. Aki & Y. Nakajawa, Chem. pharm. Bull. 20, 1325 (1972).
- [5] BASF, DOS 2025427 (1971) und DOS 2127521 (1971).
- [6] F. Mutterer & C. D. Weis, Teil IV, Helv. 59, 222 (1976).
- [7] M. S. Chang & A. J. Matuszko, J. org. Chemistry 28, 2260 (1963).
- [8] C. Grundmann in Houben-Weyl, Bd. 10/3, S. 858, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- [9] F. Mutterer & C. D. Weis, Teil V, Helv. 59, 229 (1976).
- [10] R. Seide, Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 1803 (1924).