

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
in Prag

Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf α -Methyl-pyridin-carbonsäuren und 2,6-Lutidin¹⁾

Eine neuartige Oxydationswirkung des Thionylchlorids

Von Roderich Graf und Franz Zetzl

(Eingegangen am 1. Oktober 1936)

Während Nicotinsäure unter geeigneten Reaktionsbedingungen ganz leicht in ihr Chlorid überführbar ist, zeigte 6-Methyl-nicotinsäure gelegentlich früherer Vorversuche²⁾ bei der Chloridbildung mittels Thionylchlorid ein durchaus anderes Verhalten, dessen Ursache in einer bisher unbekanntem Reaktionsteilnahme der α -ständigen Methylgruppe zu suchen war.

Ein neuerliches, eingehenderes Studium der Umsetzung von 6-Methyl-nicotinsäure mit Thionylchlorid zeigte zunächst, daß die freie Säure durch kurzdauernde Einwirkung von Thionylchlorid in ihr Chlorid-chlorhydrat übergeführt wird. Der fluoreszierende Farbstoff, der schon früher bei längerem Kochen beobachtet wurde, stellt indessen nicht das Endprodukt der Reaktion dar. Bei der Aufarbeitung des hinreichend lang im offenen Gefäß oder im Druckrohr erhitzten Reaktionsgemisches wurden durch Umsetzung der entstandenen Säurechloride mit Methylalkohol zwei Methylester erhalten, deren einer in heißem Wasser löslich, hochschmelzend, chlorfrei und deren anderer in heißem Wasser unlöslich, tiefschmelzend und chlorhaltig war.

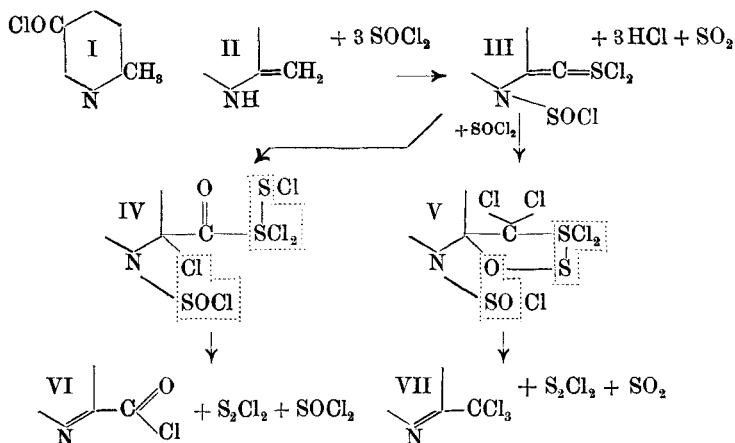
¹⁾ Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Pyridin-monocarbonsäuren vgl. E. Späth und H. Spitzer, Ber. 59, 1477 (1926); H. Meyer u. R. Graf, Ber. 61, 2202 (1928); R. Graf, Ber. 64, 21 (1931); dies. Journ. (2) 133, 36 (1932); 138, 244 (1933).

²⁾ R. Graf, dies. Journ. (2) 133, 19 (1932).

Der höher schmelzende Ester erwies sich als Isocinchomeronsäure-dimethylester. Der tiefer schmelzende Ester gab bei vorsichtiger Verseifung eine Trichlor-methyl-nicotinsäure, die beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Freiwerden von Jod 6-Methyl-nicotinsäure und beim Kochen mit 80%iger Schwefelsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Isocinchomeronsäure lieferte. Die Chloratome sind also wie im Benzotrichlorid an das Kohlenstoffatom der Seitenkette gebunden.

Die zur Klärung des Reaktionsverlaufes angestellten Versuche zeigten, daß die Chlorierung der Seitenkette der Methyl-nicotinsäure zur CCl_3 -Gruppe, sowie die Umwandlung der Methylgruppe in die COCl -Gruppe zwei unabhängig nebeneinander verlaufende Reaktionen darstellen. Die Bildung des Isocinchomeronsäurechlorids ist besonders deswegen bemerkenswert, weil dadurch wieder ein neuer Fall einer im engeren Sinne oxydierenden Wirkung des Thionylchlorids bekannt wurde.

Die bekannte Reaktionsfähigkeit α -ständiger Methylgruppen führt zu der Annahme, daß in erster Phase ein labiles Anlagerungsprodukt III von Thionylchlorid an das Methyl-pyridin-carbonsäure-chlorid I, in der Pyridonmethidform II reagierend, entsteht, das in weiterer Reaktionsfolge mit Thionylchlorid über die Zwischenstufen IV und V unter Bildung von Isocinchomeronsäurechlorid VI und 6-(Trichlor-methyl)-nicotinsäure-chlorid VII reagiert:



6-Methyl-picolinsäure lieferte bei kurzdauerndem Kochen mit Thionylchlorid das Chloridchlorhydrat. Das von R. Turnau¹⁾ beschriebene Chlorid vom Schmp. 195° dürfte ähnlich wie die früher beschriebenen, als polymere angesehenen Pyridin-carbonsäurechloride, ein Gemisch von Säurechlorhydrat und etwas Chloridchlorhydrat gewesen sein. Bei anhaltendem Kochen der Säure mit Thionylchlorid erfolgte wie bei der Methylnicotinsäure sowohl Chlorierung als auch Oxydation der Methylgruppe zur CCl₃- und COCl-Gruppe.

Im wesentlichen der gleiche Reaktionsverlauf wurde bei der 6-Methyl-pyridin-2,4-dicarbon-säure (Uvitoninsäure) beobachtet.

Es ist noch hervorzuheben, daß bei den untersuchten methylierten Säuren im Gegensatz zu den nicht substituierten Pyridincarbon-säuren die Bildung kernchlorierter Produkte nicht zu beobachten war.

Nach diesen Erfahrungen schien auch das Verhalten des 2,6-Dimethyl-pyridins von Interesse, in besonderem Hinblick auf die Beobachtung von E. Koenigs und H. Greiner²⁾, die bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Pyridin 4-Pyridyl-pyridinium-chlorid-chlorhydrat erhalten hatten. Die erst bei etwa 180° im Druckrohr hinreichend rasch erfolgende Umsetzung ergab als einziges Reaktionsprodukt ein Hexachlorlutidin, das bei der Hydrolyse Dipicolinsäure lieferte. Daraus geht hervor, daß das Thionylchlorid sämtliche Wasserstoffatome der beiden Methylgruppen des Lutidins durch Chlor substituiert hatte. Das Ausbleiben einer Umsetzung im Sinne der von Koenigs und Greiner beim Pyridin beobachteten Reaktion dürfte durch die sterische Behinderung des Pyridin stickstoffs durch die beiden α -ständigen Methylgruppen bewirkt sein.

Beschreibung der Versuche

6-Methyl-nicotinsäure-chlorid-chlorhydrat

1 g fein gepulverte 6-Methyl-nicotinsäure wurde in 3 ccm Thionylchlorid eingetragen und einige Minuten lang bis zur

¹⁾ Monatsh. Chem. **26**, 537 (1905).

²⁾ Ber. **64**, 1049 (1931).

Lösung erwärmt. Das Thionylchlorid wurde nun im Vakuum vertrieben und der krystalline Rückstand durch Vakuumsublimation gereinigt (12 mm, 100° Badtemp.). Während sich ein Großteil der Substanz unter Dunkelfärbung zersetzte, sublimierten farblose, glänzende Nadelchen, die sich, ohne einen charakterisierten Schmelzpunkt zu zeigen, etwa ab 120° zersetzten.

0,1170 g Subst.: 0,1716 g AgCl.

$C_7H_7ONCl_2$ Ber. Cl 36,94 Gef. Cl 36,28

6-(Trichlor-methyl)-nicotinsäure-methylester

4 g 6-Methylnicotinsäure wurden in 40 ccm Thionylchlorid gelöst, die Lösung auf 4 Druckrohre verteilt und 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Der Inhalt der Rohre, die starken Überdruck zeigten, wurde vereinigt, das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, seine Reste i. V. vertrieben und der dunkelbraune Rückstand in Äther aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von einem ätherunlöslichen, humusartigen Rückstand wurde die rotgelbe Lösung abgedampft und der Rückstand mit 10 ccm Methylalkohol versetzt. Dabei setzten sich die Säurechloride unter lebhaftem Aufsieden zu den Methylestern um. Nach Zusatz von Sodalösung wurde abgesaugt und mit etwas Wasser gewaschen. Das zwischen etwa 70—120° schmelzende Estergemisch wurde mit 150 ccm heißem Wasser einige Zeit lang im Wasserbade digeriert, vom Ungelösten A abfiltriert, das Filtrat mit Tierkohle entfärbt und bis zur Krystallisation eingeengt. Beim Abkühlen schieden sich feine Nadelchen vom Schmp. 158° aus, die nach erneutem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 162° schmolzen und sich als halogenfrei erwiesen. Ausbeute 0,8 g. Durch den Schmelzpunkt und die Analysenwerte erscheint die Substanz hinreichend als Isocinchomeronsäure-dimethylester¹⁾ identifiziert. Ein Mischungsschmelzpunkt mit der Type zeigte keine Depression.

0,0245 g Subst.: 1,61 ccm N (20°, 747 mm). — 0,0577 g Subst.: 0,1385 g AgJ.

$C_9H_9O_4N$ Ber. N 7,18 OCH_3 31,80 Gef. N 7,52 OCH_3 31,72

¹⁾ H. Meyer u. F. Staffen, Monatsh. Chem. **34**, 251 (1913).

Der in Wasser unlösliche, tiefer schmelzende Rückstand A wurde aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und weiter durch Vakuumsublimation gereinigt. Die Substanz bildete dann farblose, kurze Nadelchen vom Schmp. 82—84°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und heißem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser, nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Ausbeute 2,8 g.

0,0345 g Subst.: 1,74 ccm N (21°, 733 mm). — 0,0717 g Subst.: 0,0613 g AgJ. — 0,0884 g Subst.: 0,1477 g AgCl.

| | | | |
|------------------|-------------|------------------------|----------|
| $C_8H_6O_2NCl_3$ | Ber. N 5,51 | OCH ₃ 12,20 | Cl 41,81 |
| | Gef. „ 5,65 | „ 11,30 | „ 41,33 |

Bei der Methoxylbestimmung färbte sich die Lösung der Substanz in Jodwasserstoffsäure durch freiwerdendes Jod tief braunschwarz. Die nach beendeter Analyse im Kochkölbchen verbliebene Lösung wurde durch Erwärmen i. V. von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure befreit und der Rückstand wiederholt am Wasserbade mit konz. Salzsäure abgedampft. Der schließlich jodfreie Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und lieferte beim Erhitzen mit einer Lösung von Kupferacetat einen Niederschlag des charakteristischen, giftgrünen Doppelsalzes, welches das 6-methyl-nicotinsäure Kupfer mit Kupferacetat bildet¹⁾. Durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff wurde eine halogenfreie Säure vom Schmp. 202° erhalten, welche die dem Kupfersalz zugrunde liegende 6-Methylnicotinsäure darstellte.

Zur Sicherstellung der Konstitution wurden 0,3 g des Esters mit 3 ccm 80%iger Schwefelsäure bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung erhitzt. Nach dem Verdünnen wurde die Schwefelsäure mit der eben ausreichenden Menge Bariumchloridlösung gefällt und das Filtrat bis zur Krystallisation eingeengt. Die erhaltene Substanz wurde durch den Schmelzpunkt (242°), Mischungsschmelzpunkt und eine Kontrollanalyse als Isocinchomeronsäure erkannt.

Die gleichen Reaktionsprodukte wurden durch 15-stündiges Kochen von 6-Methylnicotinsäure oder ihres Chlorhydrats mit der 5-fachen Menge Thionylchlorid im offenen Gefäß erhalten, doch war das Reaktionsgemisch weitaus dunkler gefärbt als das im Druckrohr erhaltene und demnach auch die Menge des humusartigen Rückstandes, der beim Aufnehmen der rohen Säurechloride in Äther zurückblieb, erheblich größer. Auffallend war auch, daß das Mengenverhältnis der Ester zu-

¹⁾ E. Benary u. H. Psille, Ber. 57, 833 (1924); R. Graf, dies. Journ. (2) 133, 22 (1932).

gunsten des Isocinchomeronsäure-dimethylesters verschoben war. So wurden aus 3 g der Säure 1,5 g Isocinchomeronsäure-ester und 0,8 g Trichlormethyl-nicotinsäure-ester erhalten.

Die Versuche zur Klärung des Reaktionsverlaufes zeigten, daß die Wege zur Bildung der beiden Ester zwei unabhängig nebeneinander verlaufende Reaktionen darstellen. — Keinesfalls konnte die Bildung des Isocinchomeronsäure-esters von einer immerhin möglichen Verunreinigung des Ausgangsmaterials durch Isocinchomeronsäure herrühren, wie eine peinlich durchgeführte Reinheitsprüfung der angewandten Methyl-nicotinsäure zeigte. — Auch die Möglichkeit der Entstehung von Isocinchomeronsäure-ester aus primär gebildetem Trichlormethylnicotinsäureester wurde ausgeschaltet: 0,4 g Trichlormethylnicotinsäure-ester wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb der Ester unverändert und völlig schmelzpunktrein. — Andererseits erscheint auch die Bildung des Trichlormethylnicotinsäure-chlorids aus primär gebildetem Isocinchomeronsäurechlorid durch weitere Einwirkung von Thionylchlorid ausgeschlossen, da Isocinchomeronsäurechlorid mit Thionylchlorid im Einschlußrohr mehrere Stunden lang auf 180° erhitzt völlig unverändert blieb.

6-(Trichlor-methyl)-nicotinsäure

Eine Lösung von 2,3 g des Esters in 100 ccm Alkohol wurde mit 9,1 ccm alkoholischer n-Kalilauge 2 Stunden lang bei gelinder Wärme verseift. Die Lösung reagierte dann neutral und war nahezu frei von Chlorid-Ion. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Säure mit der berechneten Menge n-Salzsäure ausgefällt. Ausbeute 1,5 g. Bei der Verseifung und namentlich beim Zusatz der Salzsäure trat ein eigenartiger, an faules Obst erinnernder Geruch auf. Die Säure bildete nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 183—184°. Aus heißem Wasser feine, lange Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Löslich in heißem Benzol, leicht löslich in Alkohol und heißem Chloroform, mäßig löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser. Bei anhaltendem Sieden mit Wasser, rascher mit verdünnten Laugen, wird die CCl_3 -Gruppe hydrolysiert.

0,0372 g Subst.: 0,0650 g AgCl . — 0,1063 g Subst. verbrauchten (in alkoholischer Lösung) 4,49 ccm n/10-KOH.

| | | |
|--|---------------|-----------------|
| $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_3$ | Ber. Cl 44,24 | Mol.-Gew. 240,4 |
| | Gef. „ 43,63 | „ 236,7 |

Phenylester. Erhalten aus dem Chlorid (durch 1-stündiges Kochen der Säure mit Thionylchlorid, strahlig-krystalline Masse vom Schmp. 33—35°) mit Phenol in üblicher Weise. Aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle farblose Blättchen vom Schmp. 87—89°.

0,0521 g Subst.: 2,05 ccm N (17°, 739 mm). — 0,0642 g Subst.: 0,0867 g AgCl.

$C_{13}H_8O_2NCl_3$ Ber. N 4,43 Cl 33,62 Gef. N 4,50 Cl 33,41

6-Methyl-picolinsäure-chlorid-chlorhydrat

2 g fein gepulverte, krystallwasserfreie 6-Methyl-picolinsäure wurden mit 15 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbade bis zur Lösung gelinde erwärmt. Die schwach rötlichbraune Lösung lieferte bei Zusatz von Äther eine reichliche Menge eines feinkrystallinen Niederschlages, der mit etwas Äther gewaschen und in einem trockenen Luftstrom vom Äther befreit wurde. Die Substanz reagiert lebhaft mit Luftfeuchtigkeit unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung von Methylpicolinsäure-chlorhydrat. Die frisch dargestellte Substanz schmolz bei 120° u. Zers.

0,1088 g Subst.: 0,1564 g AgCl.

$C_7H_7ONCl_2$ Ber. Cl 36,94 Gef. Cl 35,56

Die frisch dargestellte Substanz löste sich in konz. Ammoniak unter lebhafter Reaktion. Beim Eindunsten krystallisierten lange, farblose Nadelchen des Amids, die aus heißem Wasser umkrystallisiert bei 113—115° schmolzen. Ein Mischungsschmelzpunkt mit der auf anderem Wege erhaltenen Substanz¹⁾ zeigte keine Depression.

6-(Trichlor-methyl)-picolinsäure-methylester

4 g 6-Methyl-picolinsäure-chlorhydrat wurden mit 40 ccm Thionylchlorid 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, die Lösung auf 4 Druckrohre verteilt und 10 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der vorher rotbraune Inhalt der Rohre, die starken Überdruck zeigten, war dann gelb. Das nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids zurückbleibende ölige Säurechlorid setzte sich mit Methylalkohol unter lebhafter Reaktion zum Ester um, der nach Zusatz von Sodalösung abgesaugt und mit

¹⁾ H. Meyer, Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**, 323 (1925).

etwas Wasser nachgewaschen wurde. Der rohe Ester (6 g) wurde mit 150 ccm heißem Wasser digeriert und dann abfiltriert.

Aus dem stark eingeeengten Filtrat schieden sich beim Abkühlen farblose Nadeln aus, die nochmals aus wenig Wasser umkrystallisiert bei 118—120° schmolzen. Ausbeute 0,3 g. Ein Mischungsschmelzpunkt mit Dipicolinsäure-dimethylester zeigte keine Depression.

Der ungelöste Anteil des Rohesters war nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 108—110° schmelzpunktskonstant. Charakteristisch ist, daß die anschließenden prächtigen, plattenförmigen, spröden Krystallaggregate auf der Flüssigkeitsoberfläche lebhaft rotieren. Ausbeute 4,2 g. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol.

0,0824 g Subst.: 4,13 ccm N (19°, 751 mm). — 0,1404 g Subst.:
0,1293 g AgJ. — 0,1144 g Subst.: 0,1948 g AgCl.

| | | | |
|------------------|-------------|------------------------|----------|
| $C_8H_6O_2NCl_3$ | Ber. N 5,51 | OCH ₃ 12,20 | Cl 41,81 |
| | Gef. „ 5,79 | „ 12,17 | „ 42,12 |

Die Lösung der Substanz in Jodwasserstoffsäure färbte sich beim Kochen durch freierwirdendes Jod tief dunkelbraun, was auf die Resubstitution des Chlors gegen Wasserstoff hinwies. Der Ester lieferte ebenso wie die freie Säure beim Kochen mit 80% iger Schwefelsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Dipicolinsäure.

Zu den gleichen Reaktionsprodukten führte auch andauerndes Kochen von Methylpicolinsäure mit Thionylchlorid im offenen Gefäß, doch war die Ausbeute an Estergemisch wesentlich geringer und auch das Rohprodukt durch dunkelgefärbte Beimengungen stark verunreinigt.

6-(Trichlor-methyl)-picolinsäure

Erhalten aus dem Ester analog wie die Trichlormethylnicotinsäure. Bei der Verseifung des Esters trat angenehmer Pfirsichgeruch auf. Die Säure bildete, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, kurze, farblose Nadelchen vom Schmp. 140—143°. Leicht löslich in heißem Methylalkohol, löslich in heißem Chloroform, Benzol, Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

0,1213 g Subst.: 0,2079 g AgCl. — 0,1283 g Subst. verbrauchten (in alkoholischer Lösung) 5,48 ccm n/10-KOH.

| | | |
|------------------|---------------|-----------------|
| $C_7H_4O_2NCl_3$ | Ber. Cl 44,24 | Mol.-Gew. 240,4 |
| | Gef. „ 42,40 | „ 234,3 |

Hydrolyse: 1,4 g der Säure wurden mit 10 ccm 80%iger Schwefelsäure knapp zum Sieden erhitzt bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachließ. Nach dem Verdünnen schieden sich reichlich farblose Krystallnadeln aus, die nochmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert bei 239° (Zers.) schmolzen. Aus der schwefelsauren Mutterlauge ließ sich nach Ausfällen mit der eben ausreichenden Menge Bariumchloridlösung durch Einengen eine weitere Menge der Substanz gewinnen. Der Schmelzpunkt und eine Kontrollanalyse charakterisierten die Substanz als Pyridin-2,6-dicarbonssäure.

0,1186 g Subst. verbrauchten 14,28 ccm n/10-KOH.

$C_7H_5O_4N$ Ber. Mol.-Gew. 167,0 Gef. Mol.-Gew. 166,1

Amid: Erhalten über das Chlorid (aus der Säure mittels Thionylchlorid, ölig) durch Umsetzung mit konz. Ammoniak. Aus verdünntem Methylalkohol derbe Kryställchen vom Schmp. 119—122°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, etwas löslich in heißem, nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

0,0331 g Subst.: 3,35 ccm N (22°, 739 mm). — 0,0514 g Subst.: 0,0934 g AgCl.

$C_7H_5ON_2Cl_3$ Ber. N 11,70 Cl 44,43 Gef. N 11,39 Cl 44,95

Die Umsetzung des Methylesters mit alkoholischem Ammoniak erfolgte träge und selbst bei längerem Stehen nur unvollständig, während sich Pyridin-2-carbonsäure-ester sonst im allgemeinen mit Ammoniak glatt zum Amid umsetzen lassen.

6-(Trichlor-methyl)-pyridin-2,4-dicarbonssäure-dimethylester

4 g 6-Methyl-pyridin-2,4-dicarbonssäure (Uvitoninsäure) wurden in 40 ccm Thionylchlorid durch 8-stündiges Kochen gelöst, die Lösung auf 4 Druckrohre verteilt und 10 Stunden lang auf 180° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung zum Ester erfolgte in der oben beschriebenen Weise.

Ein Auszug des Rohesters mit heißem Wasser lieferte ein Filtrat, aus dem sich nach dem Einengen zarte, lange, farblose Nadeln abschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser bei 148—150° schmolzen. Ausbeute 0,2 g. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem bisher nicht beschriebenen Pyridin-2,4,6-tricarbonssäure-trimethylester. Ein Mischungsschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat (erhalten durch Veresterung von Pyridin-2,4,6-tricarbonssäure mit Methylalkohol-Schwefelsäure) vom Schmp. 150—152° zeigte keine Depression. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, löslich in heißem Wasser, mäßig löslich in kaltem Wasser.

0,0583 g Subst.: 2,91 ccm N (23°, 746 mm). — 0,0501 g Subst.: 0,1332 g AgJ.

$C_{11}H_{11}O_6N$ Ber. N 5,53 OCH_3 36,77 Gef. N 5,65 OCH_3 35,14

Der durch Extrahieren mit heißem Wasser vorgereinigte Ester wurde aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, weiter durch Vakuumsublimation gereinigt und durch nochmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol in Form kurzer, schwach gelblicher Nadelchen vom Schmp. 114—116° erhalten. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Ausbeute 2 g.

0,0872 g Subst.: 3,53 ccm N (22°, 748 mm). — 0,0640 g Subst.: 0,0932 g AgJ. — 0,1098 g Subst.: 0,1543 g AgCl.

| | | | |
|---------------------|-------------|------------------------|----------|
| $C_{10}H_8O_4NCl_3$ | Ber. N 4,48 | OCH ₃ 19,86 | Cl 34,05 |
| | Gef. „ 4,60 | „ 19,24 | „ 34,77 |

Versuche, die freie Säure durch Verseifen des Esters darzustellen, mißlingen. Nach dem Ansäuern der Lösung des verseiften Esters, die stark faulig roch, mit der berechneten Menge Salzsäure ließ sich aus der ölig-trüb gewordenen Lösung keine charakterisierbare Substanz isolieren.

2,6-Di-(trichlor-methyl)-pyridin

Eine Lösung von 10 g 2,6-Lutidin-chlorhydrat in 100 ccm Thionylchlorid wurde auf 10 Druckrohre verteilt und 20 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids erhaltene rotgelbe, ölige Rückstand wurde in Äther aufgenommen, von geringen Mengen unveränderten Lutidin-chlorhydrats abfiltriert und das ätherische Filtrat wiederholt mit Sodalösung geschüttelt. Die ätherische Lösung lieferte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen strahligkrystallinen Rückstand, der bei der Vakuumdestillation nahezu vollständig zwischen 165—175° (bei 12 mm Hg) als schwach gelbes, bald grobkrystallin erstarrendes Öl überging. Ausbeute 12 g. Das zwischen 70—80° schmelzende Produkt wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und bildete weiter durch Vakuumsublimation gereinigt farblose, geschmeidige, flache Nadeln vom Schmp. 86—87°, der auch nach nochmaligem Umkrystallisieren der Substanz aus verdünntem Methylalkohol, aus dem die Substanz in prächtigen, silberig-glänzenden Bändern erscheint, unverändert blieb. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol, Äther, nahezu unlöslich in Wasser.

0,0682 g Subst.: 2,67 ccm N (18°, 745 mm). — 0,0802 g Subst.:
0,2227 g AgCl.

$C_7H_3NCl_6$ Ber. N 4,46 Cl 67,80 Gef. N 4,50 Cl 68,69

Die Umsetzung der freien Base mit Thionylchlorid unter den gleichen Bedingungen führte im wesentlichen zum gleichen Ergebnis, doch war die Ausbeute an Hexachlorlutidin infolge teilweiser Verharzung der Base geringer und das Reaktionsprodukt unreiner.

Die Hydrolyse des Hexachlorlutidins mit 80%iger Schwefelsäure führte zu Dipicolinsäure, die, wie der Schmelzpunkt (236—237°) und eine Kontrollanalyse zeigte, einheitlich zusammengesetzt und frei von chlorhaltigen Nebenprodukten war.

Durch Erhitzen des Hexachlorlutidins mit Methylalkohol-Schwefelsäure gelang es, je nach Wahl der Reaktionsbedingungen, nur die eine oder beide CCl_3 -Gruppen in die Carbo-methoxylgruppe überzuführen.

2 g Hexachlorlutidin, 15 ccm konz. Schwefelsäure, 4 ccm Methylalkohol, 130°, 2 Stunden. Nach dem Eintragen in Sodalösung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verbliebene Rückstand aus verdünntem Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die erhaltene Substanz vom Schmp. 108—111° wurde durch den Krystallhabitus, Mischungsschmelzpunkt und eine Kontrollanalyse als identisch mit dem oben beschriebenen 6-(Trichlor-methyl)-picolinsäure-methylester erkannt. Ausbeute 0,5 g.

1 g Hexachlorlutidin, 15 ccm konz. Schwefelsäure, 1 ccm Methylalkohol, 220°, 2 Stunden. Aus dem stark dunkelgefärbten Reaktionsgemisch ließen sich 0,05 g Dipicolinsäure-dimethylester vom Schmp. 120 bis 122° isolieren.