

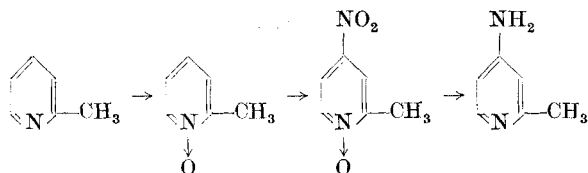
Über die Darstellung der 4-Halogenide des 2-Methylpyridins

VON E. PROFFT UND H. RICHTER

Inhaltsübersicht

Zweck der Arbeit war, die in der Literatur noch nicht beschriebenen 2-Methyl-4-halogenpyridine darzustellen, von denen das 4-Fluor-2-methylpyridin anwendungstechnische Bedeutung haben kann. Die Darstellung eines 4,4'-Dipyridyls gelang aus 2-Methyl-4-jodpyridin nach ULLMANN.

Nach BOEKELHEIDE und LIMM¹⁾ wurde 2-Methylpyridin mit Perhydrol in Eisessig in das N-Oxyd übergeführt; das im Vakuum rektifizierte Produkt wurde anschließend der Nitrierung mit Nitriersäure bei 80—90° unterworfen. Bei Neutralisation des Reaktionsgemisches fielen 80% an 2-Methyl-4-nitro-pyridin-N-oxyd aus, während sich der Rest aus der schwach alkalisch gestellten Lösung extrahieren ließ. Die Nitroverbindung wurde sodann in Eisessig mit Eisenpulver bei 100° reduziert, wobei in recht guter Ausbeute unter Entfernung des am Ring-Stickstoff stehenden Sauerstoffes 2-Methyl-4-aminopyridin gewonnen wurde.



Die sich glatt und in guter Ausbeute vollziehende Darstellung des 2-Methyl-4-aminopyridins erlaubte, eine eingehende Untersuchung des Verlaufes der SANDMEYER-Reaktion an dieser Verbindung vorzunehmen.

Die Diazotierung von 2-Methyl-4-aminopyridin bei Temperaturen von 0° in salzsaurer Lösung führte zu der bekannten 4-Chlorverbindung. Jedoch wurden nur sehr schlechte Ausbeuten erzielt. Ein Zusatz von Kupfer-I-chlorid oder metallischem Kupfer brachte keine Ausbeuteverbesserung. Als Grund für den schlechten Ablauf der Reaktion kann

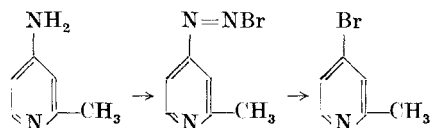
¹⁾ V. BOEKELHEIDE u. W. J. LIMM, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1286 (1954).

der sofortige Zerfall der Diazoniumverbindung bei der Reaktionstemperatur angesehen werden, da während der Diazotierung sehr starke Gasentwicklung zu beobachten war. Erst bei Temperaturen von -12° bis -10° war der Verlauf der Reaktion zufriedenstellend. Die Diazotierung wurde in 30proz. Salzsäure durchgeführt. Die Isolierung des 2-Methyl-4-chlorpyridins gelang am besten durch Wasserdampfdestillation der alkalischen Lösung. Das Endprodukt stimmte in seinen Eigenschaften mit dem in der Literatur angegebenen, aber nach anderen Methoden hergestellten 2-Methyl-4-chlorpyridin überein.

Die Diazotierung des 2-Methyl-4-aminopyridins in 48proz. Bromwasserstoffsäure führte zu 2-Methyl-4-brompyridin. Hier wurde die Temperaturabhängigkeit der Bildung der 4-Brom-Verbindung eingehend untersucht. Nachstehende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute von der Diazotierungstemperatur:

Diazotierungs- temperatur	Diazotierungs- zeit (Min.)	Ausbeute %
0 bis $+5$	30	37
-5 bis 0	30	42
-10 bis -5	30	58
-15 bis -10	30	72

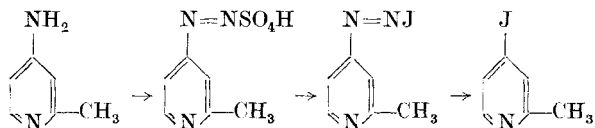
Bei tiefen Temperaturen fiel während der Zugabe der Natriumnitritlösung ein gelber Niederschlag aus, der sich nicht isolieren ließ, sondern beim Absaugen in 2-Methyl-4-brompyridin zerfiel. Es dürfte sich hierbei um das sehr unbeständige Diazoniumsalz handeln. Bei höheren Temperaturen als -10° tritt in der Lösung erst allmähliche, um 0° stürmische Stickstoffentwicklung auf. Oberhalb von $+10^{\circ}$ ist die Zersetzung des Diazoniumsalzes beendet.



Das 2-Methyl-4-brompyridin wurde, wie die Chlorverbindung, durch Wasserdampfdestillation aus der alkalischen Lösung isoliert.

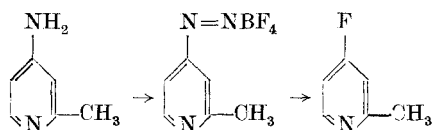
Die angeführten Untersuchungen erwiesen sich als notwendig, um eine Erklärung für die Ergebnisse der Versuche zur Darstellung von 2-Methyl-4-jodpyridin zu finden, das sich nach der Diazotierung bei 0° nicht gebildet hatte. Zur Gewinnung des 2-Methyl-4-jodpyridins ist es erforderlich, das Diazoniumsulfat zu erhalten, da der Jodwasserstoff

erst nach der Diazotierung eingesetzt werden kann. Das Diazoniumsalz ist aber, wie am Beispiel des 2-Methyl-4-brompyridins gezeigt wurde, nur unterhalb -10° beständig. Daher war die Bildung der 4-Jod-Verbindung bei 0° nicht möglich. Durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung bei -10° und nach anschließender Zugabe von Kaliumjodidlösung bei Temperaturen von -15° bis -10° konnte in 52proz. Ausbeute 2-Methyl-4-jodpyridin erhalten werden:



Das 2-Methyl-4-jodpyridin wurde der alkalischen Lösung mit Äther entzogen. Eine Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung ist in diesem Fall unzweckmäßig, da Jod abgespalten wird, was sich in einer starken Herabsetzung der Ausbeute bemerkbar macht.

Die Darstellung von 2-Methyl-4-fluorpyridin wurde in Anlehnung an eine Vorschrift²⁾ aus „Organic Syntheses“³⁾ durchgeführt. Als bestes Verfahren erwies sich die Diazotierung in 48proz. HBF_4 bei -15° . Nach der Diazotierung wurde auf 60° erwärmt, um eine Zersetzung des Komplexes zur freien Fluor-Verbindung zu erreichen. Durch Ausäthern oder Destillation mit Wasserdampf des alkalischen Diazotierungsgemisches wurde 2-Methyl-4-fluorpyridin isoliert:



Zur Charakterisierung des 2-Methyl-4-brompyridins, des 2-Methyl-4-jodpyridins und des 2-Methyl-4-fluorpyridins wurden die Pikrate und Reineckate dargestellt.

Halogenierung durch Austausch eines Substituenten

In einer Arbeit von SUZUKI⁴⁾ wird der Hinweis eines direkten Austausches der Nitrogruppe durch Halogen mittels Halogenwasserstoffsäuren unter Druck gegeben. SUZUKI stellte auf diese Weise die N-oxyde des 2-Methyl-4-chlorpyridins und des 2-Methyl-4-brompyridins aus dem 2-Methyl-4-nitropyridin-N-oxyd dar.

²⁾ Zur Darstellung von 4,4'-Difluordiphenyl.

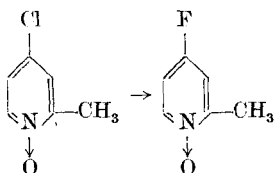
³⁾ Org. Synth., 7. Aufl. Verlag J. Wiley u. S., New York 1955, Coll. Vol. II 188.

⁴⁾ I. SUZUKI, C. A. 47, 8074 (1953).

Es gelang im Verlauf vorliegender Untersuchungen durch Reduktion des von der überschüssigen Halogenwasserstoffsäure befreiten Reaktionsgemisches mit Eisenpulver in Eisessig die freien Halogenverbindungen zu erhalten. So konnte z. B. das 2-Methyl-4-brompyridin durch diese Methode in 55proz. Ausbeute dargestellt werden.

Für die Fluorierung haben MCBEE und Mitarbeiter⁵⁾ Methoden angegeben, die den Austausch von Chlor gegen Fluor bei Anwesenheit von Antimontrifluorid oder Antimonpentafluorid ermöglichen. Der Austausch kann unter Normaldruck oder Überdruck erfolgen. Die Reaktion wurde von ihnen in der heterocyclischen Reihe an in der Seitenkette mehrfach durch Chlor substituierten Derivaten des 2.4-Dimethylpyridins und des 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazins durchgeführt. So gelang ihnen unter Atmosphärendruck der Austausch von Chlor im 2.4.6-Tris-(trichlor-methyl)-1.3.5-triazin durch Fluor.

Diese Methode wurde auf das 2-Methyl-4-chlor-pyridin übertragen. Da das Halogen am Kern gebunden ist und nicht, wie vorstehend beschrieben, in der Seitenkette, war anzunehmen, daß auf diese Weise kein Austausch erfolgt. Dies wurde durch entsprechende Versuche bestätigt. Jedoch ergab die Umsetzung von 2-Methyl-4-chlorpyridin-N-oxyd mit 100proz. Flußsäure bei Gegenwart von Antimontrifluorid, wenn auch nur in 10proz. Ausbeute, 2-Methyl-4-fluorpyridin-N-oxyd:



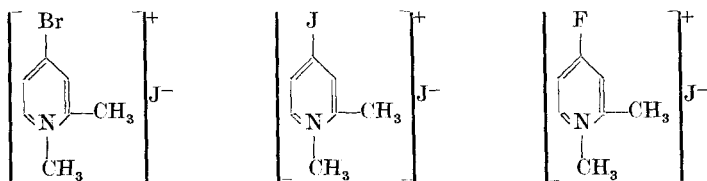
Eine Weiterführung der Versuche erscheint zweckmäßig, wenn der Austausch von Chlor gegen Fluor bei Anwesenheit der angegebenen Katalysatoren unter Überdruck erfolgt.

Durch Reduktion der erhaltenen Substanz mit Eisenpulver in Eisessig wurde 2-Methyl-4-fluorpyridin gewonnen.

Aus einer benzolischen Lösung von 2-Methyl-4-brompyridin und Methyljodid fiel nach kurzer Zeit als weißer Niederschlag das N-Methyl-2-methyl-4-brompyridiniumjodid aus. Auf diese Weise konnten auch das N-Methyl-2-methyl-4-jodpyridiniumjodid und das N-Methyl-2-methyl-4-

⁵⁾ E. T. MCBEE, O. R. PIERCE u. R. O. BOLT, Ind. Engng. Chem. **39**, 391 (1947).

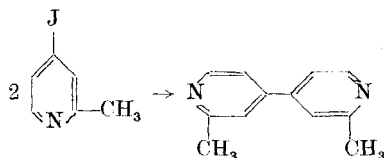
fluorpyridiniumjodid dargestellt werden:



Durch Oxydation der freien Basen mit Perhydrol in Eisessig dargestellt, konnten die N-oxyde in 40–50proz. Ausbeuten erhalten werden.

Diese Verbindungen stellen sehr hygroskopische Substanzen dar, die schwierig einwandfrei zu charakterisieren sind. Das 2-Methyl-4-brompyridin-N-oxyd und das 2-Methyl-4-fluorpyridin-N-oxyd ließen sich auch als Zwischenprodukte bei der Darstellung der Halogenpyridine aus Verbindungen, in denen das N-oxyd bereits vorliegt und nur ein Substituent gegen die Halogene ausgetauscht wurde, isolieren.

Aus 2-Methyl-4-jodpyridin konnte nach ULLMANN durch Erhitzen mit Kupferpulver auf 200–220° 2,2'-Dimethyl-4,4'-dipyridyl in relativ guter Ausbeute synthetisiert werden, das durch das Pikrat charakterisiert wurde.



Experimenteller Teil

2-Methyl-4-brompyridin

15 g 2-Methyl-4-aminopyridin wurden in 90 cm³ 48proz. Bromwasserstoffsäure gelöst und in einem Kältebad auf –15° abgekühlt. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 9,6 g Natriumnitrit in 125 cm³ Wasser derart zugetroft, daß die Diazotierungstemperatur –10° nicht überstieg. Nachdem die Hälfte der Lösung zugegeben worden war, begann sich ein gelber Niederschlag abzuscheiden. Gegen Ende der Reaktion erstarrte die Lösung zu einem gelben Brei. Nach Zugabe der gesamten Natriumnitritlösung wurde das Kältebad entfernt. Das Reaktionsgemisch verflüssigte sich allmählich unter langsamer, bei 0° bereits stürmischer Gasentwicklung. Nach Erreichung der Zimmertemperatur hörte die Gasentwicklung vollständig auf. Nunmehr wurde mit einer Lösung von 30 g Natriumhydroxyd in 75 cm³ Wasser alkalisch gemacht, wobei sich Öltröpfchen abschieden, und anschließend mit Wasserdampf destilliert. Das 2-Methyl-4-brompyridin geht schnell über und setzt sich als ölige Schicht ab. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert und das Destillat nochmals über eine Kolonne rektifiziert.

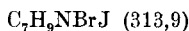
Kp. 74–76°/14 mm; 184°/760 mm. Ausbeute: 17,2 g = 72% d. Th., n_{20}^D 1,5542.

C_6H_8NBr (172,0)

N ber. 8,14%; N gef. 8,17%.

N-Methyl-2-methyl-4-brompyridiniumjodid

1 g 2-Methyl-4-brompyridin wurde in 5 cm³ Benzol gelöst und mit 2 g Methyljodid versetzt. Nach kurzer Zeit trat Trübung ein. Nach 10stündigem Stehen hatte sich ein kristalliner, gelblicher Niederschlag gebildet, der abfiltriert, mit Benzol gewaschen und bei 100° getrocknet wurde; 1,5 g Rohprodukt = 83% der Theorie. Es wurde in wenig Dimethylformamid gelöst und unter vorsichtiger Ätherzugabe ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde ein weißes, kristallines Produkt, das bei 214° unter Dunkelfärbung schmolz, erhalten.



N ber. 4,46%; N gef. 4,40%.

Pikrat des 2-Methyl-4-brom-pyridins

Zu 0,5 g 2-Methyl-4-brompyridin, in 10 ml Äthanol gelöst, wurde unter Rühren eine 2,5proz. alkoholische Pikrinsäurelösung gegeben. Es fiel sofort ein gelber Niederschlag aus, der viermal aus Äthanol umkristallisiert wurde.

Gelbe Nadeln, F. 186°.

2-Methyl-4-brompyridin-N-oxyd

a) 10 g 2-Methyl-4-nitropyridin-N-oxyd wurden im Glasautoklaven mit 110 cm³ 48proz. Bromwasserstoffsäure 7 Stunden auf 160° erwärmt. Nach Abkühlen und Öffnung des Autoklaven konnte die Bildung nitroser Gase beobachtet werden. Nach Abdestillieren der Bromwasserstoffsäure im Vakuum auf dem Wasserbad wurde der Rückstand alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform ist durch restliches, nicht umgesetztes 2-Methyl-4-nitropyridin-N-oxyd gelb bis orange gefärbt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde nach Abdampfen des Chloroforms im Vakuum bei 14 mm fraktioniert. 2-Methyl-4-brompyridin-N-oxyd ging als ölige, lichtbrechende Flüssigkeit zwischen 178° und 182° über. Nach völligem Erkalten erstarrte das Destillat, doch genügte schon die Feuchtigkeit der Luft, um in Kürze die feste Substanz zum Zerfließen zu bringen. Die Ausbeute betrug 7,7 g Rohprodukt = 63% der Theorie.

Zum Beweis des Charakters eines N-oxys wurden 5 g des Rohproduktes in 50 cm³ Eisessig gelöst und unter Rühren mit 12 g Eisenpulver bei 100° reduziert. Unter starkem Aufschäumen trat Reaktion ein. Nach einstündigem Nachrühren wurde der graue Brei mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Es wurden 4 g (= 88,8% d. Th.) eines Produktes vom Kp. 184°/760 mm erhalten, das das 2-Methyl-4-brompyridin darstellte. Dieses Reduktionsverfahren kann auch zur Darstellung von 2-Methyl-4-brompyridin aus dem Rückstand nach Abdestillieren der Bromwasserstoffsäure dienen. Er wird in Eisessig gelöst und, wie oben angegeben, reduziert. Die Ausbeute beträgt dann 55% d. Th.

b) 10 g 2-Methyl-4-brompyridin wurden in 120 cm³ Eisessig gelöst und danach mit 5 cm³ 30proz. Perhydrol 3 Stunden auf 80° erwärmt. Nach nochmaligem Zusatz von 5 cm³ Perhydrol wurde die Mischung wiederum 5 Stunden bei 80° auf dem Wasserbad gehalten. Der Eisessig wurde danach im Vakuum abgedampft, die Lösung mit Natronlauge schwach alkalisiert und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Chloroform verdampft und anschließend im Vakuum zunächst nicht umgesetztes 2-Methyl-4-brompyridin, sodann das gebildete 2-Methyl-4-brompyridin-N-oxyd abdestilliert.

Kp. 178°/14 mm; Ausbeute: 6 g = 54,5% d. Th.

Reineckat des 2-Methyl-4-brompyridins

0,5 g 2-Methyl-4-brompyridinhydrochlorid wurden in 5 cm³ Wasser gelöst und mit 30 cm³ einer 1proz. Lösung von Reineckesalz versetzt. Sofort fiel als rosa gefärbter Niederschlag das Reineckat des 2-Methyl-4-brompyridins aus. Nach 6stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und mit viel Wasser nachgewaschen. F. 152 bis 153°.

2-Methyl-4-jodpyridin

Zu einer auf -15° abgekühlten Lösung von 5 g 2-Methyl-4-aminopyridin in 50 cm³ 2 n-Schwefelsäure wurde langsam unter Rühren eine Lösung von 3,2 g Natriumnitrit in 40 cm³ Wasser getropft. Die Temperatur darf -10° nicht übersteigen. Zu dem entstandenen gelben Brei wurde nach beendigter Diazotierung langsam unter starker Kühlung eine Lösung von 9 g Kaliumjodid in 50 cm³ Wasser gegeben. Das Kühlbad wurde sodann entfernt. Während der freiwilligen Erwärmung trat lebhaftere Stickstoffentwicklung ein. Bei Zimmertemperatur hatte sich das gebildete Diazoniumsalz vollends zersetzt. Die Lösung wurde mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Nach längerem Stehen kristallisierte das zunächst flüssige Destillat. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin wurden weiße Kristalle des 2-Methyl-4-jodpyridins erhalten.

Ausbeute: 5,3 g = 52% d. Th.; Kp. 84—86°/14 mm F. 42°

C₆H₆NJ (219,0)

N ber. 6,40%; N gef. 6,49%.

N-Methyl-2-methyl-4-jodpyridiniumjodid

0,5 g 2-Methyl-4-jodpyridin wurden in 5 cm³ Benzol gelöst und mit 1 g Methyljodid versetzt. Sofort trat Trübung ein. Nach längerem Stehen wurde ein gelblicher Niederschlag abfiltriert, der durch wiederholte Fällung aus Dimethylformamid mit Äther gereinigt wurde.

Weißer Kristalle: F. 238° (Zers.). Ausbeute: 0,75 g = 91% d. Th.

C₇H₉NJ₂ (361,0)

N ber. 3,89%; N gef. 3,92%.

2-Methyl-4-jodpyridin-N-oxyd

5 g 2-Methyl-4-jodpyridin wurden in 60 cm³ Eisessig gelöst. Die Lösung wurde mit 2 cm³ 30proz. Perhydrol versetzt und 3 Stunden auf 70° erwärmt. Sodann wurden erneut 3 cm³ 30proz. Perhydrol zugegeben und weitere 6 Stunden auf 80° erhitzt. Der Eisessig wurde im Vakuum abdestilliert, der sirupöse Rückstand mit verdünnter Natronlauge alkalisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Chloroform abgetrieben und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 14 mm und 192—194° ging ein gelbliches Destillat über, das nach dem Erkalten fest wurde. Die erhaltene Substanz ist stark hygroskopisch und zeigt ähnliche Eigenschaften wie das 2-Methyl-4-brompyridin-N-oxyd. Durch Reduktion konnte es wieder in die freie Base überführt werden. Bei längerem Stehen zersetzte sich das 2-Methyl-4-jodpyridin-N-oxyd.

Pikrat und Reineckat des 2-Methyl-4-jodpyridins

Das Pikrat des 2-Methyl-4-jodpyridins wurde nach der auf Seite 169 gegebenen Vorschrift dargestellt:

Gelbe Nadeln, die sich bei 209° zersetzen.

Nach der auf Seite 170 angegebenen Vorschrift wurde das bei 156–157° schmelzende Reineckat des 2-Methyl-4-jodpyridins gewonnen.

2-Methyl-4-fluorpyridin

Es wurden 5 g 2-Methyl-4-aminopyridin in 20 cm³ 48proz. HBF₄ gelöst und auf –15° abgekühlt. Langsam wurde hierzu unter Rühren eine Lösung von 3,2 g Natriumnitrit in 40 cm³ Wasser derart zugetropft, daß die Reaktionstemperatur –10° nicht überschritt. Sodann wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und zur vollständigen Zersetzung des Diazoniumsalzes die Mischung eine Stunde auf 60° gehalten. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, dieser mit Natriumsulfat getrocknet, wonach das Extraktionsmittel verdampft wurde. Der Rückstand siedete bei Normaldruck zwischen 128° und 132° und stellte das 2-Methyl-4-fluorpyridin dar. Diese Substanz ist bedeutend leichter als die entsprechende Brom- oder Jodverbindung in Wasser löslich.

Ausbeute: 2,2 g = 43% d. Th.; n_{20}^D 1,4713.

C₆H₆NF (111,1)

N ber. 12,61%; N gef. 12,68%.

Das Pikrat des 2-Methyl-4-fluorpyridins hat einen Schmelzpunkt von 152°. Das Reineckat schmilzt bei 158–159°.

N-Methyl-2-methyl-4-fluorpyridiniumjodid

Zu einer Lösung von 1 g 2-Methyl-4-fluorpyridin in 5 cm³ Benzol wurden 2 g Methyljodid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich ein weißer flockiger Niederschlag bildete. Nach Absaugen und Trocknen wurden 1,6 g Rohprodukt = 69% d. Th. erhalten. Das N-Methyl-2-methyl-4-fluorpyridiniumjodid wurde aus einer Lösung in Dimethylformamid mit einem großen Überschuß an Äther ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurden weiße Kristalle F. 191°, erhalten.

C₇H₉NFJ (253,1)

N ber. 5,53%; N gef. 5,32%.

2-Methyl-4-fluorpyridin-N-oxyd

a) 5 g 2-Methyl-4-fluorpyridin wurden mit 2 cm³ 30proz. Perhydrol in 60 cm³ Eisessig versetzt. Die Mischung wurde zunächst 3 Stunden, dann nach nochmaliger Zugabe von 3 cm³ Perhydrol weitere 6 Stunden auf 80° erwärmt. Danach wurde der Eisessig abdestilliert, die Lösung schwach alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das 2-Methyl-4-fluorpyridin-N-oxyd ging als dickflüssiges Öl über, das nach längerem Stehen dünnflüssiger wurde und sich über braun nach schwarz verfärbte.

Kp. 136–138°/14 mm. Ausbeute: 2,1 g = 38% d. Th.

b) Das gleiche Produkt wurde erhalten, wenn 10 g 2-Methyl-4-chlorpyridin-N-oxyl und 5 g Antimontrifluorid in einem Kupfergefäß 12 Stunden auf 120° erwärmt und während dieser Zeit in einem gleichmäßigen Strom 50 g 100proz. Flußsäure durchgeleitet wurden. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten schwach alkalisiert und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der Extraktionslösung mit Natriumsulfat wurde das Chloroform abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Es wurde eine mengenmäßig kleine Fraktion des 2-Methyl-4-fluorpyridin-N-oxyls aufgefangen.

Ausbeute: 0,9 g = 10% d. Th.; Kp. 137–138°/14 mm.

Reduktion mit Eisen und Eisessig ergab 2-Methyl-4-fluorpyridin.

2,2'-Dimethyl-4,4'-dipyridyl

5 g 2-Methyl-4-jodpyridin wurden mit 10 g Kupferpulver vermischt und unter Rückfluß auf 210° erhitzt. Danach war das Reaktionsgemisch zu einer festen Masse erstarrt, die in einer Reibschale gepulvert und anschließend mit 2 n-Salzsäure ausgekocht wurde. Die salzsaure Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein festes gelbliches Produkt zurück, das dreimal aus Ligroin umkristallisiert wurde. Ausbeute an 2,2'-Dimethyl-4,4'-dipyridyl 1,1 g = 52% d. Th., F. 83°.

$C_{12}H_{12}N_2$ Molgew. ber. 184,2, gef. 166 und 174

N ber. 15,20%; N gef. 15,10%.

Aus einer alkoholischen Lösung dieser Verbindung wurde mit Pikrinsäure das Pikrat dargestellt. Gelbe Nadeln: F. 237° (Zers.)

*Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Leuna-Merseburg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juni 1959.