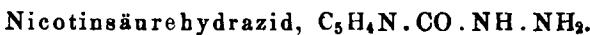


**426. Th. Curtius und E. Mohr: Ueberführung von Nicotinsäure in  $\beta$ -Amidopyridin.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]  
(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)



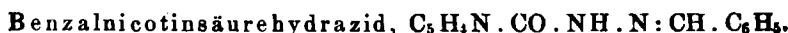
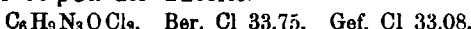
Aequimolekulare Mengen Nicotinsäureester und Hydrazinhydrat werden unter Umschütteln gelinde erwärmt (2—5 Minuten), bis die anfangs sich nicht mischenden Flüssigkeiten plötzlich eine klare Lösung bilden. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Kry stallbrei. Letzterer bildet nach dem Absaugen und Auswaschen Nadeln, welche aus wenig verdünntem Alkohol oder viel Benzol umkrystallisiert werden; Ausbeute quantitativ. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol. Schmp. 158—159°. Reducirt in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur Fehling'sche Lösung.



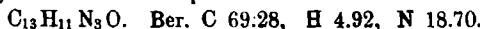
Gef. » 52.83, 52.92, » 5.28, 5.14, » 31.13, 30.59.



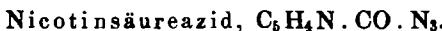
Nicotinsäurehydrazid wird in möglichst wenig eiskaltem Wasser gelöst und mit 2 Mol.-Gew. rauchender, alkoholischer Salzsäure unter Abköhlung versetzt; aus der Lösung wird das Salz durch Zusatz von Äther in schneeweissen, verfilzten Nadelchen gefällt. Schmp. 227°; Ausbente über 90 pCt. der Theorie.



Nicotinsäurehydrazid wird in kaltem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd durchgeschüttelt; der weisse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 149—152°.



Gef. » 69.41, » 4.89, » 18.49.



Zu einer Lösung von Nicotinsäurehydrazidchlorhydrat in wenig Wasser lässt man unter Umrühren und guter Kühlung langsam eine eiskalte, wässrige Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit fliessen; man äthert die wässrige Lösung mehrere Male aus, schüttelt den Gesamtauszug mit Sodalösung bis zur bleibenden alkalischen Reaction, wascht mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Azid als eine weisse, stechend riechende Krystallmasse, die bei 47—48° schmilzt. Auf dem Platinblech über freier Flamme erhitzt, schmilzt es unter starker Gasentwickelung und verbrennt schliesslich mit langer, helleuchtender Flamme ohne Knall.

$\beta$ -Pyridylurethan,  $C_6H_4N \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$ .

Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Nicotinsäureazidlösung wird mit reichlich absolutem Alkohol gemischt und am Rückflusskübler gekocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht; nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel erstarrt der Rückstand in sternförmig oder kugelig verwachsenen Nadelbüscheln, welche aus Ligroin umkrystallisiert werden.  $\beta$ -Pyridylurethan ist leicht löslich in heissem und kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser; aus Ligroin krystallisiert es in Büscheln von langen, äusserst dünnen Nadeln. Es ist schwer löslich in kalter, verdünnter Natronlauge, leicht löslich in kalter, verdünnter Salzsäure. Schmp. 86—87°.

$C_8H_{10}N_2O_2$ . Ber. C 57.78, H 6.06, N 16.90.

Gef. » 57.76, » 5.32, » 17.62, 17.50, 17.56.

Di- $\beta$ -pyridylharnstoff,  $(C_6H_4N \cdot NH)_2CO$ .

Nicotinsäureazid wird unter Umschütteln in heißes Wasser eingesetzt und erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nach dem Erkalten krystallisiert der Harnstoff in Büscheln von langen, äusserst dünnen Nadeln aus. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; leicht löslich in kaltem und siedendem absolutem Alkohol; krystallisiert aus der verdunstenden alkoholischen Lösung in Drusen von kurzen, dicken, vierseitigen, meist schief abgeschnittenen Prismen; schwer löslich in kaltem und siedendem Aether und Benzol; leicht löslich in kalter, verdünnter Salzsäure und in kaltem Eisessig; aus der sauren Lösung fällbar durch Natronlauge und Ammoniak in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln. Schmp. 217° unter Bräunung und Gasentwicklung.

$C_{11}H_{10}N_4O$ . Ber. N 26.21. Gef. N 26.49.

 $\beta$ -Amidopyridinchlorhydrat,  $C_5H_4N \cdot NH_3 + 2HCl$ .

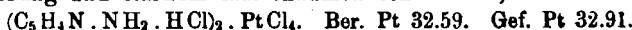
$\beta$ -Pyridylurethan wird mit rauchender Salzsäure am Rückflusskübler gekocht, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Di- $\beta$ -pyridylharnstoff wird mit rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr auf 125° erhitzt. Die farblosen Flüssigkeiten werden im Vacuum zur Trockne eingedampft; das Salz ist sofort rein. Der Körper zeigt die schon früher beschriebenen Eigenschaften<sup>1)</sup>; der Schmelzpunkt wurde bei 173.5—174.5° gefunden.

Platindoppelsalze des  $\beta$ -Amidopyridins,  
 $(C_5H_4N \cdot NH_3 + HCl)_2 \cdot PtCl_4$  und  $(C_5H_4N \cdot NH_3 + 2HCl)_2 \cdot PtCl_4$ .

Salzaures  $\beta$ -Amidopyridin wird in schwach salzaurer Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Der gelbe Niederschlag wird aus salzaurehaltigem Wasser umkrystallisiert; compakte orange-

<sup>1)</sup> Pollak, Monatsh. f. Chem. 16, 56.

rothe Prismen oder Tafeln von anscheinend monoklinem Habitus, welche bei etwa  $210^{\circ}$  sich zu bräunen begannen und bei  $223^{\circ}$  unter Schwärzung und starkem Aufschäumen schmolzen<sup>1)</sup>.



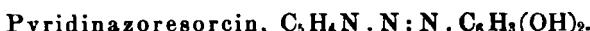
Dieses Salz verliert beim Liegen an der Luft oder im Vacuum-exsiccator Chlorwasserstoff. Krystallisiert man es jedoch aus rauchender Salzsäure um, so erhält man ein Salz, welches 2 Moleküle Chlorwasserstoff mehr enthält als das bei  $223^{\circ}$  schmelzende. Gelbe, schiefwinkelige Tafeln, welche erst bei  $239^{\circ}$  unter Schwärzung und starkem Aufschäumen schmelzen.



#### 427. E. Mohr: Ueber $\beta$ -Diazopyridin und $\beta$ -Diazoamidopyridin.

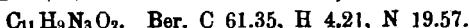
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)



Salzaures  $\beta$ -Amidopyridin lässt sich in ganz normaler Weise in die Diazochloridlösung überführen; dieselbe wurde in alkalischer Lösung mit Resorcin gekuppelt; aus der rothbraunen Flüssigkeit wurde der Farbstoff durch Kohlensäure gefällt, in Ammoniakwasser gelöst, durch Kohlensäure wieder gefällt und aus 25-procentiger Essigsäure umkrystallisiert.

Pyridinazoresorcin bildet braune, durchsichtige, schiefwinkelige Tafeln oder Prismen mit deutlich violettem Reflex, welche bei  $190^{\circ}$  dunkler werden und bei etwa  $218^{\circ}$  unter Schwärzung und starkem Aufschäumen schmelzen. Pyridinazoresorcin löst sich in verdünnter, kalter Salzsäure mit gelb- bis oliv-brauner Farbe, in kalter, verdünnter Natronlauge oder Ammoniak mit dunkelrothbrauner Farbe. Ueberschüssige kalte Essigsäure fällt den Farbstoff aus der alkalischen Lösung als gelbes Pulver, welches in Alkohol leicht löslich, schwerlöslich in Benzol, Chloroform und Aether, unlöslich in Wasser ist.



Gef. • 61.68, » 4.53, • 19.82.

Wolle und Seide werden im sauren und alkalischen Bade schön goldig gelbbraun gefärbt.



2 Mol.-Gew. salzaures  $\beta$ -Amidopyridin werden in verdünnter, gut gekühlter Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und dann mit Natriumacetatlösung versetzt, so lange noch ein gelbbrauner Niederschlag auf-

<sup>1)</sup> Pollak, Monatsh. f. Chem. 16, 56.