

fällt. Letzterer wird abfiltrirt, gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt. Hellgelbe, äusserst dünne Nadeln oder drusenförmig verwachsene Prismen mit violettem Reflex. Schmelzpunkt $173-174^{\circ}$ unter Gasentwicklung.

Diazoamidopyridin ist löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Aether und Ligroin; entwickelt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nur träge Stickstoff.

$C_{10}H_9N_5$. Ber. N 35.23.

Gef. » 35.07.

Bei mehrstündigem Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin (2 Stunden auf 40° , dann 2 Stunden auf 60° , dann 2 Stunden auf 90°) scheint vorwiegend Amidoazobenzol zu entstehen.

Benzal- β -Pyridylhydrazin, $C_6H_4N.NH.N:CH.C_6H_5$.

Diazopyridinlösungen scheinen auch bei guter Kühlung während der Reduction durch Zinnchlorür und Salzsäure zersetzt zu werden; glatter scheint die Reduction der mittels Natriumsulfit zunächst bereiteten Diazosulfosäure durch Zinkstaub und Eisessig zu verlaufen. Die so gewonnene Lösung von salzsaurem Pyridylhydrazin wurde mit Benzaldehyd unter Zusatz von Natriumacetat ausgeschüttelt. Die flockig ausgefallene Benzalverbindung wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, konnte jedoch wegen Substanzmangel noch nicht vollständig analysirt werden. Benzal- β -Pyridylhydrazin bildet terracottabris fleisch-farbene, pyramidenartig oder sternförmig verwachsene Nadeln vom Schmelzpunkt $163-164^{\circ}$.

$C_{12}H_{11}N_3$. Ber. N 21.36.

Gef. » 20.71.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

428. W. Marckwald: Ueber Hydrazine und Azoverbindungen in der Pyridinreihe.

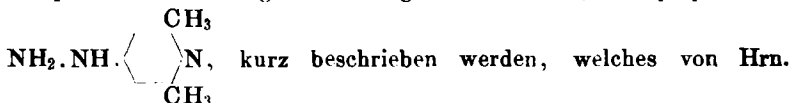
(Vorläufige Mittheilung aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.)
(Eingegangen am 14. October; vorgetragen in der Sitzung vom 25. April.)

Durch frühere Untersuchungen¹⁾ in der Pyridinreihe hatte ich die ersten einfachen Amidopyridine kennen gelehrt, und es ist im Anschluss hieran auch die Einführung der Nitrogruppe in den Pyridinring gelungen. Dagegen hatte das Studium der Amidopyridine gezeigt, dass die Amidogruppe in der α - und γ -Stellung des Pyridins der Diazotirung insofern unzugänglich ist, als die Diazoverbindungen schon im Entstehungszustande weitere Umwandlungen erleiden. Nur die β -Amidopyridine sind zur Bildung von Diazoverbindungen befähigt.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2187; 27, 1317.

Durch diese Beobachtungen schien der in der aromatischen Reihe übliche Weg zur Gewinnung von Hydrazinen und Azoverbindungen in der Pyridinreihe, wenigstens für α - und γ -Verbindungen,geschlossen. Es stand zu erwarten, dass man zu Hydrazinen des Pyridins durch eine ähnliche Umsetzung der α - oder γ -Chlorpyridine mit Hydrazin gelangen würde, wie aus ihnen mit Hilfe von Ammoniak die Amidopyridine entstehen. Der Versuch hat nun gezeigt, dass sich diese Umsetzung sowohl in der Pyridin-, wie in der Chinolinreihe überraschend leicht vollzieht. Während Ammoniak auf α - oder γ -Chlor-Pyridine oder -Chinoline im Allgemeinen erst oberhalb 200° einwirkt, setzt sich Hydrazin mit diesen Körpern schon bei 150° in einigen Stunden quantitativ um.

Da die Einzelheiten dieser Untersuchungen aus äusseren Gründen erst später veröffentlicht werden können, so mögen hier nur als Beispiel die Darstellung und die Eigenschaften des γ -Lutidylhydrazins,



W. Iffland auf meine Veranlassung untersucht worden ist. γ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -lutidin wird mit der dreifachen Menge Hydrazinhydrat zwei Stunden lang auf ca. 150° erhitzt, wobei es in Lösung geht. Aus dem Reactionsproduct wird das überschüssige Hydrazinhydrat im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt, worauf eine weisse Krystallmasse hinterbleibt, welche aus einem Gemenge von salzsaurem Hydrazin und salzsaurem Lutidylhydrazin besteht. Die Salzmasse wird mit Alkohol angerieben, abgesogen, in Wasser gelöst und mit starker Alkalilauge versetzt. Alsbald scheidet sich das Lutidylhydrazin in weissen Krystallen aus. Es ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem, sowie in Alkohol leicht, in Aether, Ligroin und kaltem Benzol schwer, in heissem Benzol leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel wurde es zur Analyse umkrystallisirt und schmolz dann bei 115—116°.

0.1749 g Sbst.: 0.3946 g CO₂, 0.1322 g H₂O.

0.1354 g Sbst.: 36.0 ccm N (22°, 770 mm).

C₇H₁₁N₃. Ber. C 61.3, H 8.0, N 30.6.

Gef. » 61.5, » 8.0, » 30.7.

Ebenso wie Hydrazin setzt sich nun auch Phenylhydrazin mit dem γ -Chlorlutidin unter Bildung einer Hydrazoverbindung um, welche sich weiter zur Azoverbindung oxydiren lässt. Durch analoge Reactionen gelingt es, auch zwei Pyridinringe durch die Azogruppe zu verketten.

Berlin, den 12. October 1898.