

Verdünnen mit Wasser und Alkalisch-machen wurde abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Beim Ansäuern fiel dann ein flockiger Niederschlag aus, der ausgeäthert wurde. Nach Verdunsten des Äthers und der Essigsäure krystallisierten 0.22 g Benzoesäure heraus, die nach 2-maligem Umlösen aus Wasser bei  $120-121^{\circ}$  schmolz.

0.1120 g Sbst.: 18.5 ccm  $n_{20}$ -Natronlauge. —  $C_7H_6O_2$ . Säurezahl: Ber. 460, gef. 459.

*O-Benzolsulfonyl-benzoin*,  $C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ .

20 g Benzoin wurden in 500 ccm heißem Benzol gelöst und 17 g Benzolsulfochlorid zugegeben; nach dem Abkühlen wurde mit 6 g fein-gepulvertem Ätznatron versetzt und einige Stunden geschüttelt. Nach Zugeben von Wasser wurde dann die obere Schicht abgetrennt und das Benzol abdestilliert. Das noch benzol-haltige Öl schied nach dem Versetzen mit wenig Benzin unverändertes Benzoin aus. Die Mutterlauge gab nach dem Einengen und Versetzen mit Benzin 12 g rohen Ester, der, aus 50 ccm Alkohol umkrystallisiert, noch 9.5 g wog. Schmp.  $99-100^{\circ}$ , scharfer Zers.-Pkt. bei  $160^{\circ}$ . Farblose Nadelchen, die sich mit konz. Schwefelsäure schmutzig-violett färbten.

0.2517 g Sbst.: 0.1702 g  $BaSO_4$ . —  $C_{20}H_{18}O_4S$ . Ber. S 9.10. Gef. S 9.28.

Zersetzung: 3.52 g Benzolsulfonyl-benzoin wurden vorsichtig auf  $150^{\circ}$  erhitzt, wonach die Temperatur durch Wärme-Bildung von selbst auf  $170^{\circ}$  steigt. Der Zerfall war viel weniger heftig, als bei dem Benzylester. Die dunkel-rotlich-braune Masse erstarrte beim Abkühlen krystallinisch (daraus durch Auslaugen mit Wasser 1.21 g Benzol-sulfönsäure extrahierbar, d. h. nur etwa 76% d. Th.). Das andere Spaltprodukt stellte ein graues, amorphes Pulver dar, gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol und Benzin. Aus Aceton mit Wasser umgefällt, wog es 1.68 g und schmolz unscharf um  $80^{\circ}$ . Durch Lösen der Substanz in Aceton und Wiederausfällen mit Alkohol erhöhte sich der noch immer sehr unscharfe Schmelzpunkt auf  $130^{\circ}$ , doch gelang es nicht, das orangefarbene, voluminöse, schwefel-freie Pulver durch weitere Umfällungen in krystallinische Form zu bringen.

## 116. Alfred Kirpal und Ewald Reiter: Über einige Derivate und Oxydationsprodukte von 2-Amino-pyridin.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 27. Januar 1927.)

Von Friedl, Kirpal und Reiter wurde das Reduktions-Schema des 3-Nitro-pyridins festgestellt<sup>1)</sup>. Bei der alkalischen Reduktion entstehen Azoxy-, Azo- und Hydrazo-pyridin, bei Anwendung neutraler Reduktionsmittel 3-Nitroso-pyridin,  $N$ -[3-Pyridyl]-hydroxylamin und 3-Amino-pyridin. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Umkehrung der Reaktion durch Oxydation zu bewerkstelligen. Die Schwierigkeit der Darstellung größerer Mengen von 3-Amino-pyridin veranlaßte uns die Oxydationsversuche mit 2-Amino-pyridin, unter gütiger Einwilligung Prof. Tschitschibabins, nach dessen vortrefflicher Synthese das Präparat dargestellt wurde, zu beginnen. Von allen angewandten Oxydationsmitteln gab bisher nur das Natriumhypochlorit mit 2-Amino-pyridin einen glatten Reaktionsverlauf

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 34, 759 [1913]; B. 58, 699 [1925].

unter Bildung von 2,2'-Azo-pyridin. Der neue Azokörper läßt sich durch saure Reduktionsmittel leicht in 2,2'-Hydrazo-pyridin überführen.

Ferner wurden einige Derivate des 2-Amino-pyridins dargestellt, um auch diese der Oxydation zu unterwerfen, in der Erwartung, auf diesem Wege zu 2-Nitro-pyridin zu gelangen. Nach O. Fischer<sup>2)</sup>, sowie Steinhäuser und Diepolder<sup>3)</sup> kondensieren sich aliphatische Aldehyde mit 2 Mol. 2-Amino-pyridin, aromatische Aldehyde mit 1 Mol. der Base zu Pyridyl-amin-Derivaten; eine Ausnahme bildet Benzaldehyd, der sich gegen 2-Amino-pyridin wie ein aliphatischer Aldehyd verhält. Wir können die Angaben der Genannten in gewisser Beziehung bestätigen. Während nach unseren Beobachtungen 3-Amino-pyridin mit Benzaldehyd unter Bildung von [Benzyliden-3-amino]-pyridin reagiert, wurde unter gleichen Bedingungen aus 2-Amino-pyridin ausschließlich Benzyliden-2,2'-dipyridyl-amin,  $(C_6H_4N \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_5$ , erhalten. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Verbindung 1 Mol. Amino-pyridin ab und geht in [Benzyliden-2-amino]-pyridin,  $C_5H_4N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ , über.

[Benzyliden-2-amino]-pyridin reagiert lebhaft mit Wasser unter Abspaltung von Benzaldehyd und Rückbildung von Benzyliden-2,2'-dipyridylamin.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2,2'-Azo-pyridin.

2 g 2-Amino-pyridin wurden in 40 ccm Wasser gelöst und in 100 ccm 12-proz. Natriumhypochlorit-Lösung bei 10° eingetragen. Nach 2-stdg. Stehen wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung eingeengt; beim Erkalten erstarre der Kolbeninhalt krystallinisch. Aus Petroläther umkrystallisiert, orangerote Blättchen vom Schmp. 81°. Die Substanz ist in Wasser und den meisten organischen Solvenzien leicht löslich. Sie zeigt, wie viele Pyridin-Derivate, die Erscheinung der unteren kritischen Lösungstemperatur, diese liegt bei einer wäßrigen Lösung praktisch bei 46.5°. Die beobachteten Klärungspunkte sind in folgender Tabelle eingetragen:

Temperatur .....	61°	54°	50°	48°	46.5°
Löslichkeit in % Azopyridin .....	{	10	—	15	20
	50	—	40	20	25.

0.1843 g Sbst.: 0.4391 g  $CO_2$ , 0.0740 g  $H_2O$ . — 0.0483 g Sbst.: 13.7 ccm N (24°, 739 mm.).

$C_{10}H_8N_4$ . Ber. C 65.22, H 4.35, N 30.44. Gef. C 64.95, H 4.46, N 30.70.

2,2'-Azo-pyridin-Nitrat: Derbe orangerote Prismen, Schmp. 158° unt. Zers.  
2,2'-Azo-pyridin-Pikrat: Rote Nadeln, Schmp. 180° unter stürmischer Zersetzung.

#### 2,2'-Hydrazo-pyridin.

2 g 2,2'-Azo-pyridin wurden in 20 ccm Wasser gelöst und bei Zimmer-Temperatur so lange mit einer hochkonzentrierten salzsauren Zinchlorür-Lösung versetzt, bis die rote Färbung der Lösung völlig verschwunden war. Aus der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Alkali der Hydrazokörper krystallinisch ab; er muß sogleich mit Äther extrahiert werden, um seine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zu Azo-pyridin zu verhindern. Der Rückstand des ätherischen Extraktes wird mit warmem Petroläther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Kurze, farblose Prismen, Schmp. 168° unter Verfärbung.

<sup>2)</sup> B. 32, 1297 [1899].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 93, 387 [1916].

0.1963 g Sbst.: 0.4536 g CO<sub>2</sub>, 0.0964 g H<sub>2</sub>O. — 0.0470 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 738 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 64.52, H 5.38, N 30.10. Gef. C 64.42, H 5.50, N 30.07.

### Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin.

2-Amino-pyridin vereinigt sich schon bei Zimmer-Temperatur mit Benzaldehyd unter Wasser-Austritt. Wir haben das Gemisch eine Zeitlang gelinde erwärmt, um das entstandene Wasser zu vertreiben; das Reaktionsprodukt erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Verwendet man auf 1 Mol. Benzaldehyd 2 Mol. 2-Amino-pyridin, so ist die Vereinigung beider Stoffe zu Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin restlos. Aus Benzol umkristallisiert, farblose, mikroskopische Prismen, Schmp. 109°. Die Substanz wird beim Reiben elektrisch.

0.1318 g Sbst.: 24.15 ccm N (20°, 734 mm). — C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 20.33. Gef. N 20.15.

Molekulargewichts-Bestimmung durch Siedepunkts-Erhöhung: 0.2456, 0.4526, 0.7661 g Sbst. in 10.4 g Benzol: Δ = 0.432°, 0.753°, 1.229°.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Ber. Mol.-Gew. 276. Gef. Mol.-Gew. 155.

Die Molekulargewichts-Bestimmung zeigt, daß die Substanz schon bei der Temperatur des siedenden Benzols zerfällt, die gefundenen Werte steigen mit zunehmender Konzentration.

### [Benzyliden-2-amino]-pyridin.

Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, spaltet 2-Amino-pyridin ab und geht in [Benzyliden-2-amino]-pyridin über. Wir haben die Reaktion unter stark verminderterem Druck im Wasserstoff-Strom durchgeführt und konnten bei einer Temperatur von 120° die quantitative Abspaltung von 1 Mol. 2-Amino-pyridin bewirken. Das zurückbleibende Öl wurde durch fraktionierte Destillation im Wasserstoff-Strom unter verminderterem Druck gereinigt. Sdp.<sub>18</sub> 200°.

0.1737 g Sbst.: 22.9 ccm N (19°, 744 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 15.39. Gef. N 14.83.

[Benzyliden-2-amino]-pyridin ist ein schwach gefärbtes Öl, das begierig Wasser anzieht. Die Reaktion, die dabei stattfindet, führt zur Rückbildung von Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin: 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:N.C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N + H<sub>2</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(HN.C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CHO. Die wasser-entziehende Kraft des Öles ist so groß, daß ein Fichtenspan, in dasselbe gebracht, nach kurzer Zeit oberflächlich verkohlt.

### [Benzyliden-3-amino]-pyridin.

Gleiche Teile Benzaldehyd und 3-Amino-pyridin wurden bei Wasserbad-Temperatur aufeinander einwirken gelassen; nach kurzer Zeit war die Reaktion unter Abscheidung von Wasser beendet. Das Kondensationsprodukt ist ein Öl, welches unter Atmosphärendruck bei 315° siedet.

0.1595 g Sbst.: 22.15 ccm N (17°, 740 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 15.39. Gef. N 15.60.