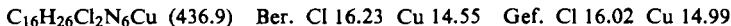
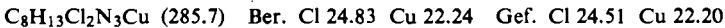


filtriert, wäscht schnell mit Äther und trocknet die blauvioletten Kristalle i. Vak. Der Komplex ist in Wasser und Äthanol sehr gut löslich. Schmp. 173° (Zers., ab 155° Grünfärbung der zunächst blauen Kristalle).



Kupferkomplex [$\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3)\text{Cl}_2$]: Die Lösung von 1.13 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ccm Äthanol lässt man einer Lösung von 1 g *Amin* in 10 ccm Äthanol zutropfen. Aus der tiefblauen Lösung kristallisieren langsam rein blaue Kristalle aus, die i. Vak. getrocknet werden. Schmp. 187° (Zers., ab 180° Grünfärbung).



Die potentiometrische Ermittlung der Basenstärke der Amine und der Stabilität ihrer Cu^{II} -Komplexe erfolgte nach einer früher zitierten Methode¹⁾.

KARLFRIED DICKORÉ und FRITZ KRÖHNKE

Neuartige Cyanine, II¹⁾

**Neuartige Trimethin-cyanine und eine Synthese
von 3-Amino-pyridinen**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 2. Juni 1960)

Herrn Prof. Dr. Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag

Vinyl-pyridiniumsalze (III) aus Acalkyl-pyridiniumsalzen und Methylanilino-propenal lassen sich einerseits in rote Trimethin-cyanine vom Aniono-cyanintyp überführen, andererseits in substituierte 3-Pyridinio-pyridinsalze und weiterhin 3-Amino-pyridine. 2 Moleküle III geben mit 1 Mol. Ammoniak ein Aza-cyanin mit 9 Gliedern zwischen den beiden Pyridinium-N-Atomen.

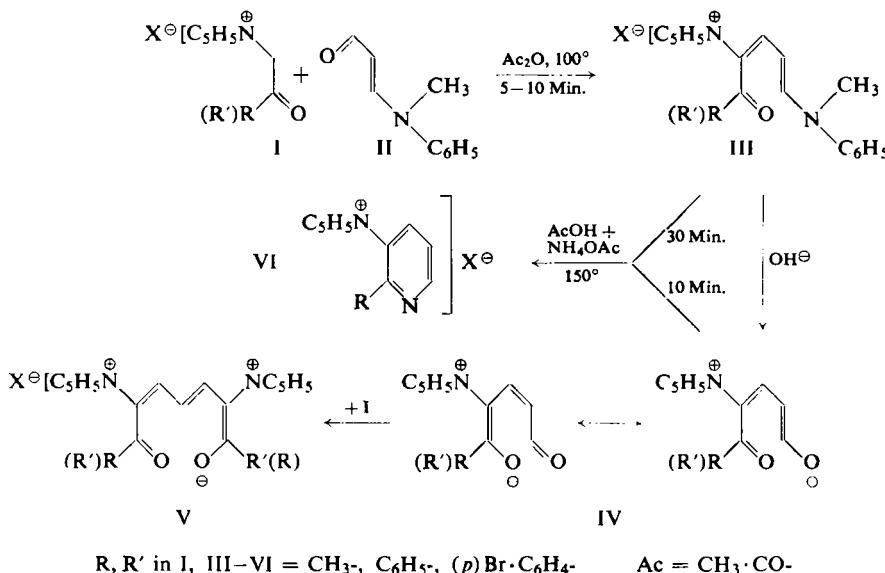
Cyanine des Typus V sind insofern neuartig, als in ihnen die positiven Ladungen fixiert sind, während für eine der beiden negativen Ladungen zwei symmetrisch angeordnete Sauerstoffatome zur Verfügung stehen.

Als vinyliges Formamid reagiert auch Methylanilino-propenal (II) in Acetanhydrid mit Acalkyl-pyridiniumsalzen (I); die orangefebnen Vinyl-pyridiniumsalze III entstehen, falls R in I der Methyl- oder der *p*-Bromphenyl-Rest ist, praktisch quantitativ. Alkali führt auch hier zu den gelbroten Aldehyd-betainen (IV), die sich mit einem weiteren Mol. I in vorzüglicher Ausbeute zu roten Cyaninen (V) umsetzen. Auch in der Reihe dieser *Trimethin-cyanine* entstehen identische, unsymmetrische Cyanine, wenn man bei ihrer Darstellung die Reihenfolge der Salze I mit jeweils verschiedenen Substituenten R vertauscht.

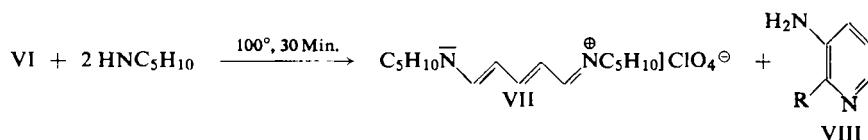
Die Zwischenprodukte III und IV sind brauchbare Substanzen zur Synthese von 2-substituierten 3-Pyridinio-pyridinsalzen: denn in ihnen ist die C_5 -Brücke für die Pyridinsynthese bereits vorhanden. Insbesondere kann man IV als Keto-enolat und

¹⁾ I. Mitteil.: K. DICKORÉ und F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 93, 1068 [1960].

damit als ringoffene Pseudobase eines *Pyryliumsalzes* auffassen, wie sie oft zu Pyridinsynthesen herangezogen worden sind²⁾. In unserem Fall kann man auf die Spaltung von III zu IV verzichten; es genügt, III mit Eisessig/Ammoniumacetat 30 Min. lang auf 150° zu erhitzen³⁾, um Pyridyl-(3)-pyridiniumsalze des Typus VI zu erhalten, die als Perchlorate isoliert werden. Bei Verwendung von IV gelingt der Ringschluß bei 150° noch schneller.



Die Pyridyl-(3)-pyridiniumsalze VI lassen sich durch heißes *Piperidin*⁴⁾ leicht zum *Glutacondialdehyd-dipiperid-perchlorat* (VII bzw. Grenzstruktur mit \ominus -Ladung im links stehenden Piperidin-Kern) und einem 2-substituierten *3-Amino-pyridin* (VIII) aufspalten, wobei man letzteres dem Reaktionsgemisch mit Äther entzieht.



Die derzeit wohl beste Methode zur Darstellung von *4-Amino-pyridin*⁵⁾, bei der man bei höherer Temperatur in eine Mischung von *N*-[Pyridyl-(4)]-pyridiniumchlorid-

²⁾ Zuerst A. v. BAAYER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. **384**, 208 [1911]; vgl. R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds, Vol. 1, S. 474–475, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950.

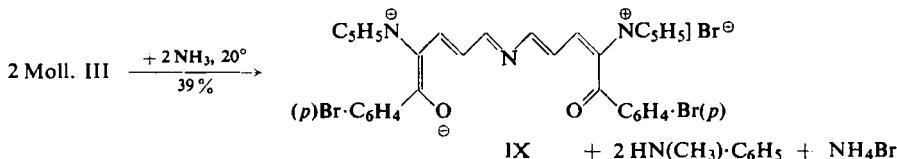
³⁾ Methode: F. KRÖHNKE und W. ZECHER, Chem. Ber., in Vorbereitung.

⁴⁾ Auf gleiche Weise haben wir früher Vinyl-pyridiniumsalze zu Glutacondialdehyd-dipiperid-perchlorat und substit. Desoxybenzoinen bzw. zunächst deren Enaminen, aufgespalten: F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **589**, 26–27, 33 [1954]; schwächer basische Amine, auch Monomethylanilin, eignen sich für die Aufspaltung nicht.

⁵⁾ A. ALBERT, J. chem. Soc. [London] 1951, 1376.

hydrochlorid in Phenol Ammoniak einleitet, versagt bei unseren Salzen des Typus VI. Das ist verständlich, weil diese Methode sicherlich auf einem nucleophilen Austausch des Pyridiniumringes gegen die Aminogruppe beruht. In VI fehlt dafür die Voraussetzung, nämlich die Positivierung der 3-Stellung. — Die theoretisch bemerkenswerten Bildungsweisen von *N*-[Pyridyl-(3)-]pyridiniumsalzen nach P. BAUMGARTEN⁶⁾ dürften kein präparatives Interesse besitzen.

Von III aus führt ein interessanter Weg zu dem blauvioletten *Aza-betaincyanin IX*, das man neben IV in 39-proz. Ausbeute erhält, wenn man bei 20° verd. Ammoniaklösung darauf einwirken lässt:



Unsere Synthese 2-substituierter 3-Amino-pyridine zeigt in ihrem Schema Vergleichbarkeit mit der schönen 3-Amino-pyridin-Synthese von BOHLMANN⁷⁾. Indessen verwenden wir statt β -Amino-crotonsäureester usw. die Acalkyl-pyridiniumsalze, d. h. wir aktivieren das Methylen durch das Pyridinium statt durch den Cyan-, Carbäthoxy- usw.-Rest, wobei wieder die Wesensverwandtschaft dieser Pyridiniumsalze mit β -Diketonen u. ä. zum Ausdruck kommt⁸⁾. Statt Propargylaldehyd bei BOHLMANN ziehen wir dessen Additionsprodukt mit Methylanilin (II) heran. Dagegen erscheint das ursprüngliche Aldehyd-C-Atom des Propargylaldehyds bei dem Weg nach BOHLMANN in der 6-, bei dem unseren in der 4-Stellung. Dies könnte bei einer Synthese radioaktiv zu markierender Pyridine von Bedeutung sein.

Den FARBFENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, danken wir für mannigfache Unterstützung, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, für wertvolle Chemikalien, Herrn F. ENNERS für geschickte Mitarbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von I mit 1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3)

1-Methylanilino-4-pyridinio-5-[p-brom-phenyl]-pentadien-(1,3)-on-(5)-bromid (III, R = (p)Br·C₆H₄-): Eine Mischung von 10.7 g (0.03 Mol) I (R = (p)Br·C₆H₄-), 5.3 g (0.033 Mol) 1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3) (II) und 50 ccm Acetanhydrid erwärmt man unter Rühren auf 90°. Die Komponenten lösen sich, aus der orangefarbenen Lösung kristallisieren nach einigen Minuten gelbe Rhomben. Der direkt auskristallisierende Teil, 8.9 g, ist analysenrein, der Rest wird aus der erwärmten Mutterlauge durch Zusatz von Äther gewonnen und aus 6 Tln. absol. Äthanol, dem man beim Abkühlen 10 Tle. Äther hinzufügt, umkristallisiert. Ausb. 12.7 g (85% d. Th.), Schmp. 237–238° (Zers.).

C₂₃H₂₀BrN₂O]Br (500.2) Ber. N 5.61 Gef. N 5.59

⁶⁾ P. BAUMGARTEN und E. DAMMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1633 [1933]; P. BAUMGARTEN, ebenda **65**, 1637 [1932]; **69**, 229, 1938 [1936].

⁷⁾ F. BOHLMANN und D. RAHTZ, Chem. Ber. **90**, 2265 [1957].

⁸⁾ F. KRÖHNKE und W. HEFFE, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 867 [1937].

Ebenso wird aus I ($R = -CH_3$) gewonnen:

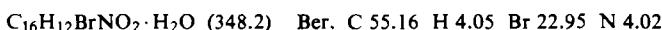
1-Methylanilino-4-pyridinio-hexadien-(1,3)-on-(5)-bromid (III, $R = -CH_3$): Aus der Reaktionslösung kristallisieren 9.4 g (87% d. Th.) gelbrotes, reines Produkt vom Schmp. 248–250°. Die Verbindung kann aus 12.5 Tln. Äthanol umkristallisiert werden zu gelborangen, rechteckigen Stäbchen.



Gef. C 59.81 H 5.30 Br 21.97 N 7.94

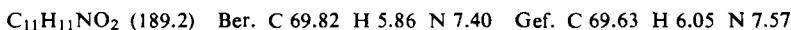
Aldehyd-betaine IV aus III

4-Pyridinio-5-[p-brom-phenyl]-pentadien-(2,4)-al-(1)-hydroxylat-(5) (IV, $R = (p)Br \cdot C_6H_4-$): Man löst 5.0 g (0.01 Mol) III ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$) in 120 ccm heißem Wasser, kühlt auf 50° und gibt 6 ccm 2 n NaOH hinzu. Sofort fällt ein dunkelbraunes, beim Durchröhren des Ansatzes mit Petroläther gelb kristallisierendes Öl: 3.25 g (93% d. Th.). Aus 55 Tln. heißem Wasser (Tierkohle!) kommen gelbe, rechteckige Säulen, die nach Sintern ab 120° bei 132–136° unter Zersetzung schmelzen. — Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol. Wasser, das bei 80° i. Vak. nicht abgegeben wird.



Gef. C 55.12 H 4.39 Br 23.09 N 4.17

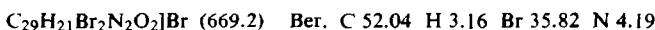
4-Pyridinio-5-methyl-pentadien-(2,4)-al-(1)-hydroxylat-(5) (IV, $R = -CH_3$): Man schüttelt im Scheidetrichter 3.6 g (0.01 Mol) III ($R = -CH_3$) mit 15 ccm 2 n NaOH, bis alles gelöst ist. Das auf der braunroten Lösung abgeschiedene Methylanilin wird durch 2 maliges Ausschütteln mit je 20 ccm Äther entfernt. Etwa in der Ätherschicht suspenzierte feste Anteile werden abfiltriert und zur wäßrigen Phase gegeben, die dann nochmals mit etwas Äther ausgeschüttelt und mit Tierkohle behandelt wird. Nach Übersättigung mit Kochsalz extrahiert man sie erschöpfend mit Chloroform, trocknet die vereinigten Chloroformauszüge mit Natriumsulfat und dampft die rote Lösung zur Trockene ein. Der Rückstand — Ausbeute nahezu quantitativ — wird aus 30 Tln. Chloroform(Tierkohle!)/15 Tln. Petroläther umkristallisiert. Gelborange, kurze Stäbchen vom Schmp. 175–176° (Zers. unter Aufschäumen).



Darstellung der roten Betain-cyanine vom Typ V

Sie erfolgt aus I und IV, entsprechend der allgemeinen Vorschrift⁹⁾, jedoch mit etwas mehr Acetanhydrid als dort angegeben. — In allen Fällen beobachtet man sofort Rotfärbung der Lösung.

Aus I ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$) und IV ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$): *2,6-Dipyridinio-1,7-bis-[p-brom-phenyl]-heptatrien-(1,3,5)-on-(7)-hydroxylat-(1)-bromid (V, $R = R' = (p)Br \cdot C_6H_4-$):* Ausb. 567 mg (85% d. Th.). Zur Reinigung löst man in 40 ccm heißem absol. Äthanol, behandelt mit Tierkohle und engt auf die Hälfte ein. Es kristallisieren rote Nadeln vom Schmp. 232 bis 235° (Zers.). λ_{\max} in Methanol 576 m μ .

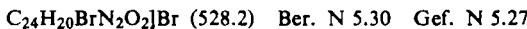


Gef. C 51.95 H 3.29 Br 35.14 N 4.17

Aus I ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$) und IV ($R' = -CH_3$) oder aus I ($R = -CH_3$) und IV ($R' = (p)Br \cdot C_6H_4-$) entsteht ebenso das *2,6-Dipyridinio-1-[p-brom-phenyl]-7-methyl-heptatrien-(1,3,5)-on-(7)-hydroxylat-(1)-bromid (V, $R = (p)Br \cdot C_6H_4-$, $R' = -CH_3$)*. Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen über 90% d. Th.; nach 2maligem Umkristallisieren aus 50 Tln.

⁹⁾ s. Versuchsteil der I. Mitteil.: Chem. Ber. 93, 1073 [1960].

absol. Äthanol/25 Tln. absolut. Äther schmelzen die roten Nadeln bei 209—210° (Zers., Schäumen). λ_{max} in Methanol 457 m μ .

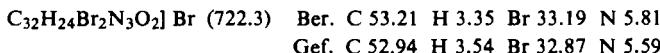


Aus I ($R = -\text{CH}_3$) und IV ($R = -\text{CH}_3$): 2.6-Dipyridinio-1,7-dimethyl-heptatrien-(1,3,5)-on-(7)-hydroxylat-(1)-bromid (V, $R = R' = -\text{CH}_3$). Ausb. 377 mg (97% d. Th.). Aus 19 Tln. absolut. Äthanol kommen rote rautenförmige Blättchen vom Schmp. 206° (Zers., Schäumen). λ_{max} in Methanol 433 m μ . Verlust und Wiederaufnahme 10.3%; ber. auf 2.5 H₂O 10.4%.



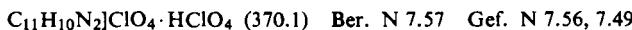
Aza-cyanin IX = 2,10-Dipyridinio-1,11-bis-[*p*-brom-phenyl]-6-aza-ennea-pentaen-(1,3,5,7,9)-on-(11)-hydroxylat-(1)-bromid: 5.0 g (10.01 Mol) fein verriebenes Salz III ($R = (p)\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4-$) werden mit 50 ccm 2*n* Ammoniak 10 Min. lang mit dem Vibromischer gemischt. Es scheiden sich blauschwarze Blättchen aus. Nach Entfernung der überstehenden Lösung durch Zentrifugieren und nach Waschen mit Äther wiederholt man die Behandlung mit Ammoniak. Man wäscht in der Zentrifuge 2 mal mit Wasser, saugt den Rückstand ab, deckt mit Tetrahydrofuran und wäscht solange mit Methylenechlorid nach, bis der Ablauf rein blau aussieht. Ausb. 1.40 g (39% d. Th.). Aus viel Methylenchlorid — in höher siedenden Lösungsmitteln zersetzt sich die Substanz — mit anschließender Tiefkühlung erhält man blaurote Nadeln vom Schmp. 197° (Zers.).

An der Luft nimmt IX reversibel 4 Moll. Wasser auf: ber. 9.1% Verlust, gef. 9.2%.



Beim Einengen der vereinigten wäßrig-ammoniakalischen Lösungen kristallisieren 1.45 g (42% d. Th.) der Verbindung IV ($R = (p)\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4-$).

N-(2-Methyl-pyridyl-(3)-pyridinium-perchlorat-hydropiperchlorat (VI, $R = -\text{CH}_3$, $X^\ominus = \text{ClO}_4^\ominus$, + 1 Mol. HClO_4): Eine Mischung von 3.59 g (0.01 Mol) 1-Methylanilino-4-pyridinio-hexadien-(1,3)-on-(5)-bromid (III, $R = -\text{CH}_3$), 6 g Ammoniumacetat und 8 ccm Essigsäure erhitzt man 30 Min. lang in einem 150° warmen Ölbad, läßt etwas abkühlen, gibt zur orange gefärbten Lösung 14 ccm 70-proz. Perchlorsäure und engt bei 130° vorsichtig ein, bis zum Aufhören des Geruchs nach Essigsäure. Man läßt abkühlen, saugt das ausgefallene Ammoniumperchlorat durch eine Fritte ab, deckt mit wenig 70-proz. Perchlorsäure und dann mit etwas Äthanol. Eine Probe des zurückbleibenden Ammoniumperchlorats muß, mit Natronlauge erhitzt, farblos bleiben oder darf höchstens schwach gelb werden. Andernfalls muß man das Perchlorat-Gemisch nochmals mit etwas starker Perchlorsäure anteigen und wie oben waschen. — Zum braunen Filtrat gibt man viel Äther, saugt das ausgefallene rohe Perchlorat (3.5 g) ab und kristallisiert es mehrmals, zum Schluß mit etwas Tierkohle, aus 2 Tln. Wasser um. Durch gleiche Aufarbeitung der eingedampften Mutterlaugen erhält man insgesamt 2.38 g (65% d. Th.) farblose Rhomben vom Schmp. 241—242° (Zers.).



N-(2-(*p*-Brom-phenyl)-pyridyl-(3)-pyridinium-perchlorat (VI, $R = (p)\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4-$): Eine Mischung von 1.5 g (0.003 Mol) 1-Methylanilino-4-pyridinio-5-[*p*-brom-phenyl]-pentadien-(1,3)-on-(5)-bromid (III, $R = (p)\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4-$), 3 g Ammoniumacetat und 4 ccm Eisessig erhitzt man während 30 Min. auf 150°. Die orangegelbe Lösung gießt man in ein Gemisch aus 20 ccm Wasser und 5 ccm 2*n* HCl, schüttelt mit Tierkohle, filtriert und gibt 15 ccm einer *n* NaClO₄-Lösung zu. Sofort kristallisieren farblose, oft gekreuzte, lange Nadeln. Ausb. 1.02 g (83% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus 35 Tln. Wasser (Tierkohle!) schmilzt das Produkt bei 225—227°.

Die gleiche Ausbeute an *VI* ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$) erhält man, wenn man statt *III* ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$) dessen Spaltungsprodukt mit verd. Natronlauge, das *4-Pyridinio-5-[p-brom-phenyl]-pentadien-(2,4)-al-(1)-hydroxylat-(5)* (*IV*, $R = (p)Br \cdot C_6H_4-$) einsetzt, 10 Min. lang auf 150° erhitzt und sonst wie oben aufarbeitet.

$C_{16}H_{12}BrN_2ClO_4$ (411.6) Ber. C 46.68 H 3.21 Br 19.42 Cl 8.61 N 6.81
Gef. C 46.69 H 2.97 Br 19.48 Cl 8.29 N 6.90

N-[2-Phenyl-pyridyl-(3)]-pyridinium-perchlorat (*VI*, $R = -C_6H_5$): Man erwärmt 50 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbad und trägt unter Rühren eine Mischung von 8.3 g (0.03 Mol) *Phenacyl-pyridiniumbromid* und 5.3 g (0.03 Mol + 10% Überschuß) *1-Methylanilino-propen-(1)-al-(3)* ein. Nach einigen Minuten hat sich alles gelöst. Man läßt dann abkühlen, fällt aus der orangefarbenen Lösung das rohe *1-Methylanilino-4-pyridinio-5-phenyl-pentadien-(1,3)-on-(5)-bromid* (*III*, $R = -C_6H_5$) mit viel Äther aus. Da es nicht kristallisierte, wurde das einmal aus Äthanol/Äther umgefällt, rotbraune, zähflüssige Reaktionsprodukt wie folgt weiterverarbeitet: Man erwärmt es mit 18 g Ammoniumacetat und 24 ccm Eisessig 30 Min. lang auf 150°, gab zur etwas abgekühlten Reaktionsmischung 43 ccm 70-proz. Perchlorsäure und konzentrierte vorsichtig bei 130° bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches. Aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch wurde die Hauptmenge des ausgesunkenen Ammonium-perchlorates abgesaugt, mit 70-proz. Perchlorsäure gedeckt, mit wenig Äthanol gewaschen und, wie oben (bei *VI*, $R = -CH_3$) angegeben, auf etwa enthaltenes *V* ($R = -C_6H_5$) geprüft. Das Filtrat versetzte man mit viel Äther, so daß vom schmierig ausgesunkenen Rohprodukt ab, nahm dieses in ca. 50 ccm warmem Wasser auf und filtrierte nach Zusatz von Tierkohle. Man engte auf etwa 30 ccm ein und ließ langsam kristallisieren. So erhielt man 8.8 g farbloses Produkt, das man mehrmals aus 7 Tln. Wasser umkristallisierte. Besonders in den ersten Kristallisaten setzte eine hartnäckige Verunreinigung den Schmp. stark herab. Es gelang aber durch Aufarbeitung der eingedampften Mutterlösungen insgesamt 5.1 g (51% d.Th.) derber, farbloser Spieße vom Schmp. 169—172° zu isolieren.

$C_{16}H_{13}N_2ClO_4$ (332.7) Ber. N 8.42 Gef. N 8.38

2-Methyl-3-amino-pyridin: 3.70 g *N-[2-Methyl-pyridyl-(3)]-pyridinium-perchlorat-hydroperchlorat* (0.01 Mol) übergießt man mit 3 ccm Piperidin (0.03 Mol), wobei sich das Gemisch unter Selbsterwärmung sofort rotbraun färbt. Man erwärmt noch 15 Min. unter Rückfluß auf dem Wasserbad, gibt dann zur besseren Benetzung 2 ccm Äthanol zu und hält noch 15 Min. lang auf 100°. Das Reaktionsgemisch wird erschöpfend mit Äther ausgekocht, die vereinigten Ätherauszüge werden eingedampft. Der getrocknete Rückstand wiegt 0.92 g (85% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus wenig Benzol erhält man farblose Prismen vom Schmp. 114—115°; das Pikrat schmilzt aus Äthanol bei 234°. Literaturangabe¹⁰⁾ für *2-Methyl-3-amino-pyridin*: Schmp. 115—116°, Pikrat: Schmp. 234°.

Der in Äther ungelöste Rückstand wird aus Äthanol (Tiekohle!) /absol. Äther umkristallisiert. Man erhält 2.30 g (76% d. Th.) *Glutacondialdehyd-dipiperid-perchlorat*, orangegelbe, rechteckige Stäbchen vom Schmp. 79—80°, ausgezeichnet durch intensiv gelbe Lumineszenz unter der Quarzlampe. Lit.⁴⁾: gelbe, glänzende Blättchen (aus Aceton/Wasser) vom Schmp. 79—80°, die intensiv gelbe Lumineszenz unter der Quarzlampe zeigen.

Analog, jedoch mit nur 2 ccm Piperidin (0.02 Mol), wird *2-[p-Brom-phenyl]-3-amino-pyridin* aus 4.12 g (0.01 Mol) *VI* ($R = (p)Br \cdot C_6H_4-$) gewonnen. Der Rückstand aus den eingeengten Ätherextrakten, der im Laufe von 2 Tagen nach oftmaligem Anreiben kristallin

¹⁰⁾ A. DORNOW, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 78 [1940]; A. DORNOW und H. BORMANN, Chem. Ber. 82, 216 [1949].

erstarrt, wiegt 1.89 g (76 % d. Th.). Aus 4 Tln. Benzol (Tierkohle; Impfen!) kommen schwach gelbstichige Würfel vom Schmp. 99–101°.

$C_{11}H_9BrN_2$ (249.1) Ber. C 53.04 H 3.64 Br 32.08 N 11.25
Gef. C 53.47 H 3.88 Br 31.91 N 11.59

2-Phenyl-3-amino-pyridin aus 3.32 g (0.01 Mol) VI ($R = -C_6H_5$). Aus den vereinigten Ätherauszügen bleiben 1.58 g öliger, nach einigen Tagen (oftmals Reiben!) kristallin erstarrender Rückstand, der jedoch noch verunreinigt ist. Man behält Impfkristalle zurück, nimmt den Rest in ca. 1 l siedendem Petroläther (Sdp. 60°) auf, gießt vom Ungelösten ab, engt auf ca. 600 ccm ein und läßt (Animpfen!) kristallisieren.

Man erhält, teils durch Aufarbeiten der Mutterlaugen, 1.26 g (74 % d. Th.) farblose Prismen, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus 450 Tln. Petroläther (Sdp. 60°) bei 65–67° schmelzen.

$C_{11}H_{10}N_2$ (170.2) Ber. C 77.62 H 5.92 N 16.46 Gef. C 78.02 H 5.81 N 16.27

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Substanz in das bekannte *2-Phenyl-3-hydroxy-pyridin* übergeführt: 340 mg (0.002 Mol) 2-Phenyl-3-amino-pyridin löst man in 4 ccm 2n HCl und fügt unter Rühren langsam (starke Gasentwicklung!) die Lösung von 140 mg Natriumnitrit hinzu. Der Ansatz wird $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf dem Wasserbad erwärmt, mit 2 n NaOH neutralisiert, das ausgefallene feste Produkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen; Ausb. 0.28 g (82 % d. Th.). Aus Äthanol rautenförmige Blättchen vom Schmp. 201°; Schmp. des Pikrats: 196°. Lit.¹¹⁾ für *2-Phenyl-3-hydroxy-pyridin*: Schmp. 205°; 202.4–203°; *Pikrat*: Schmp. 201.0–201.4°.

¹¹⁾ H. LEDITSCHKE, Chem. Ber. **85**, 202 [1952]; A. P. DUNLOP und S. SWADESH, Amer. Pat. 2 636 882, 28. April 1953; C. A. **48**, 4597 h [1954]; Amer. Pat. 2 762 461, 16. März 1954; C. A. **49**, 2524 c [1954].

HARRY SCHMIDT

Zur Raumisomerie in der Pinanreihe, VII¹⁾

1-Hydroxy-pinocamphon und die beiden diastereomeren α -Pinenglykole

Aus dem Laboratorium des VEB Chemische Fabrik Miltitz, Miltitz bei Leipzig
(Eingegangen am 8. Juni 1960)

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag

Die Reduktion von 1-Hydroxy-pinocamphon führt mit Aluminiumisopropylat selektiv zum Isopinenglykol-(1.2) mit *cis*-Stellung der Hydroxyle, mit Lithium-aluminiumhydrid oder katalytisch mit Wasserstoff selektiv zum Neoisopinen-glykol-(1.2) mit *trans*-Lage der Hydroxyle.

Die sterischen Verhältnisse des Pinenglykols-(1.2) gleichen denen der Pinocamphole, deren tert. H-Atom am C-1 im α -Pinenglykol lediglich durch OH substituiert ist. Man kann daher zur Unterscheidung der Diastereomeren die gleiche Nomen-

¹⁾ VI. Mitteil.: H. SCHMIDT, Chem. Ber. **80**, 20 [1947].