

Über die Quecksilberverbindungen des 4-Aminopyridins

Von E. PROFFT und K.-H. OTTO¹⁾

Inhaltsübersicht

Mit dieser Arbeit ist es gelungen, das 4-Aminopyridin zum 3-Chlormercuri-4-aminopyridin und zum 3,5-Dichlormercuri-4-aminopyridin zu mercurieren. Vom 3-Chlormercuri-4-aminopyridin ist das Hydrochlorid dargestellt worden. Die Stellung des Quecksilbers wurde durch Umsetzung der beiden Quecksilberverbindungen mit Brom zum 3-Brom-4-aminopyridin und zum 3,5-Dibrom-4-aminopyridin bewiesen. Die analogen Umsetzungen mit Jod führten zu dem 3,5-Dijod-4-aminopyridin und zu dem 3-Jod-4-aminopyridin. Letzteres stimmt mit einem in der Literatur erwähnten Produkt derselben Bezeichnung nicht überein. Das 3-Jod-4-aminopyridin wurde charakterisiert durch das 1-Methyl-3-jod-4-aminopyridiniumjodid, sein Umsetzungsprodukt mit Methyljodid, und durch das Benzol-N-[3-jodpyridyl-(4)]-sulfamid, sein Reaktionsprodukt mit Benzolsulfochlorid. Das 3,5-Dijod-4-aminopyridin wurde ebenfalls durch sein Jodmethylat, das 1-Methyl-3,5-dijod-4-aminopyridiniumjodid, und durch sein Pikrat charakterisiert. Durch Umsetzung des 3-Chlormercuri-4-aminopyridins mit Kaliumrhodanid konnte das 3-Rhodanmercuri-4-aminopyridin, durch Reaktion mit alkalischer Stannitlösung das Di-[4-amino-pyridyl-(3)]-quecksilber und durch Einwirkung von Kaliumcyanat in saurer Umgebung der 3-Chlormercuripyridyl-(4)-harnstoff synthetisiert werden.

Über die Mercurierung des Pyridins und seiner Derivate ist in der Literatur relativ wenig zu finden. Erstmals wurde die Mercurierung des Pyridins 1923 von SACHS und EBERHARTINGER²⁾ beschrieben. Diese Autoren erhielten jedoch nur Substanzgemische, da die Pyridinquecksilberverbindungen auf Grund ihrer geringen Löslichkeit schwer zu reinigen waren. McCLELAND und WILSON³⁾ gelang dann die Reindarstellung des 3-Chlormercuripyridins, da dieses in Pyridin löslich ist, die höher mercurierten Produkte es jedoch nicht sind. Die besten Bedingungen für die Herstellung des 3-Chlormercuripyridins und anderer Pyridinquecksilberverbindungen entwickelten SWANEY, SKEETERS und SHREVE⁴⁾. Sie empfehlen z. B. das Erhitzen eines Gemisches von Pyridin, Wasser und Quecksilberacetat im Molverhältnis 8:8:1 für 2,5

¹⁾ Diplomarbeit K.-H. OTTO, Merseburg 1958.

²⁾ G. SACHS u. R. EBERHARTINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2223 (1923).

³⁾ N. P. McCLELAND u. R. H. WILSON, J. chem. Soc. 1263 (1932).

⁴⁾ M. W. SWANEY, M. J. SKEETERS u. R. N. SHREVE, Ind. Eng. Chem., ind. Ed. **32**, 360 (1940).

Stunden auf 155° unter Druck und geben Ausbeuten bis 50% d. Th. bezogen auf Quecksilberacetat an. NESMEJANOW und LUTSENKO⁵⁾ gelang die Anwendung der Diazomethode zur Darstellung von Organoquecksilberverbindungen in der Pyridinreihe. Sie setzten 3-Aminopyridin und substituierte 3-Aminopyridine zu den entsprechenden Quecksilberderivaten um. Ferner wurde das 2-Aminopyridin von SWANEY, SKEETERS und SHREVE⁴⁾ direkt mercuriert. Über Quecksilberverbindungen des 4-Aminopyridins ist jedoch in der Literatur noch nicht berichtet worden.

Für das 4-Aminopyridin erschien zunächst die indirekte Mercurierungsmethode über das Diazoniumsalz am geeignetsten. Das 4-Aminopyridin läßt sich jedoch nur in konz. Salpetersäure diazotieren. Die Diazoniumsalzlösungen, die nach dem Verfahren von WITT⁶⁾ hergestellt wurden, ergaben kein Doppelsalz mit HgCl_2 bzw. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Somit mußte versucht werden, das 4-Aminopyridin direkt zu mercurieren. Zunächst wurde 4-Aminopyridin mit Quecksilber(II)-acetat in methanolischer Lösung gekocht. Diese Methode ist von WEICKEL⁷⁾ bei dem 2-Aminopyridin angewandt worden. Es schieden sich zwar Kristalle ab, die Analyse dieser traf jedoch weder auf ein mono-mercuriertes noch auf ein dimercuriertes 4-Aminopyridin zu. Auch die Umsetzung von 4-Aminopyridin mit Quecksilber(II)-acetat in wäßriger Lösung und nachherige Fällung des Acetats als Chlorid nach SWANEY, SKEETERS und SHREVE⁴⁾ führte zu keinem reinen Produkt, da dieses in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Dagegen konnten größere Mengen von Quecksilberderivaten des 4-Aminopyridins, und zwar das

3-Chlormercuri-4-aminopyridin und das
3,5-Dichlormercuri-4-aminopyridin

dadurch gewonnen werden, daß 4-Aminopyridin mit Quecksilberoxyd und soviel Essigsäure umgesetzt wurde, daß diese nach der Umsetzung mit Quecksilberoxyd etwa 10% Wasser enthielt. Die besten Ausbeuten ließen sich bei 2stündigem Erhitzen des 4-Aminopyridins mit Quecksilberoxyd und Essigsäure bei 140° im Glasautoklaven erzielen.

In Analogie zur Halogenierung des 4-Aminopyridins, die nach DEN HERTOEG und Mitarbeitern⁸⁾ in 3- bzw. 3,5-Stellung erfolgt, wurde diese

⁵⁾ A. N. NESMEJANOW u. J. F. LUTSENKO, J. allg. Chem. **11**, (73) 382 (1941), vgl. Chem. Zbl. **1942**, II, 2002.

⁶⁾ O. N. WITT, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2953 (1909).

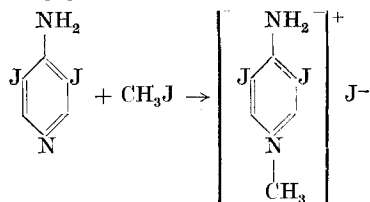
⁷⁾ V. WEICKEL, Ö. P. 112128.

⁸⁾ H. J. DEN HERTOEG, J. C. M. SCHEGT, J. DE BRUYN u. A. DE KLERK, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 692 (1950).

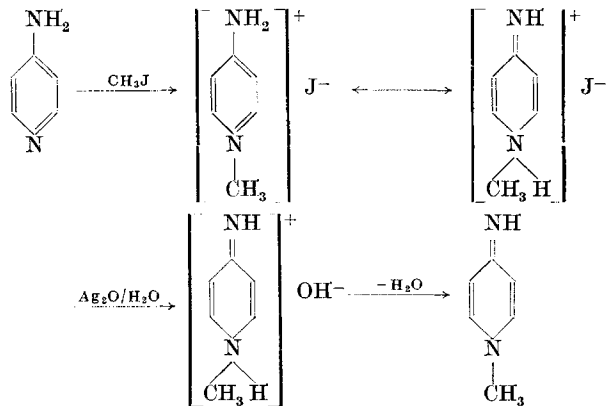
Stellung auch für die Quecksilberderivate angenommen. Zum Beweis dieser Konstitution wurde, wie allgemein üblich, die Substitution des Quecksilbers durch Brom vorgenommen.

Dabei wurden 3-Brom-4-aminopyridin und 3,5-Dibrom-4-aminopyridin isoliert, die in ihren Schmelzpunkten von den anderen Bromderivaten des 4-Aminopyridins erheblich abweichen. Die Dibromverbindung wurde durch Mischschmelzpunkt charakterisiert. Bei entsprechenden Umsetzungen mit Jod wurden ein Mono-jod- und ein Dijodaminopyridin erhalten, bei denen es sich um das 3-Jod-4-aminopyridin und das 3,5-Dijod-4-aminopyridin handeln mußte. Letzteres stimmte auch tatsächlich im Schmelzpunkt mit einem auf einem anderen Wege hergestellten 3,5-Dijod-4-aminopyridin überein⁹⁾, so daß der Konstitutionsbeweis für die 3- bzw. 3,5-Stellung des Quecksilbers im 4-Aminopyridin gefestigt werden konnte.

Die letzte Verbindung wurde durch Darstellung eines Jodmethylats, das bei Zugabe von Methyljodid sofort ausfiel, noch näher charakterisiert.



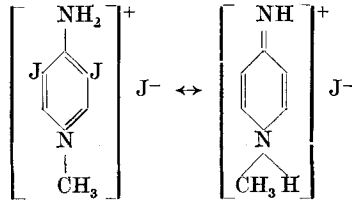
Die 1-Stellung der Methylgruppe muß nach einer Arbeit von TSCHITSCHIBABIN und OSSETROWA¹⁰⁾ angenommen werden. Diese setzten 4-Aminopyridin mit Methyljodid zum Jodmethylat um und erhielten daraus mit feuchtem Silberoxyd eine Base, aus der durch Wasserabspaltung das 1-Methyl-4-pyridon-imin entstand.



⁹⁾ IG. Farbenindustrie, F. P. 728634, vgl. Chem. Zbl. 1932, II 2847.

¹⁰⁾ A. E. TSCHITSCHIBABIN u. E. D. OSSETROWA, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1709 (1925).

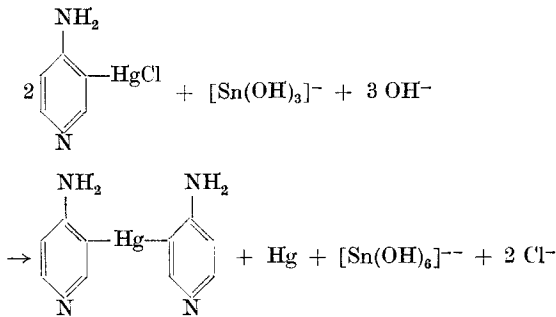
Für das 1-Methyl-3,5-dijod-4-aminopyridiniumjodid muß man auch als tautomere Form ein Pyridon-imin annehmen



Das 3-Jod-4-aminopyridin wurde durch Darstellung der quaternären Verbindung mit Methyljodid sowie durch Umsetzung mit Benzol-sulfochlorid weiter charakterisiert.

Weitere Versuche wurden in der Absicht durchgeführt, die Verbindung Pyridin-Quecksilber zu erhalten. Dabei erwies sich für den Austausch des an das Quecksilber gebundenen Chlorions das Rhodanion als günstig. Dieses läßt sich im übrigen auch direkt aus dem Filtrat der Herstellung des 3-Chlormercuri-4-aminopyridins (F 2) mit Rhodan-kaliumlösung erhalten.

Bei der Umsetzung des 3-Chlormercuri-4-aminopyridins mit alkali-scher Stannitlösung trat Bildung des Di-[4-aminopyridyl-(3)]-queck-silbers ein:



Ein wasserlösliches Quecksilberderivat konnte in Gestalt des 3-Chlormercuripyridyl-(4)-harnstoffs gewonnen werden, das bei Behandlung der essigsäuren Lösung des 3-Chlormercuri-4-aminopyridins mit Kaliumcyanat ausfiel, wobei die Bildung von Cyamelid durch Äthanolzusatz verhindert wurde.

Die neuen Quecksilberderivate des 4-Aminopyridins wurden auf ihre germicide Wirkung gegen *Tilletia tritici* untersucht, zeigten jedoch in den geprüften Konzentrationen eine für die Praxis nicht ausreichende Wirksamkeit, die aus den folgenden Tabellen hervorgeht:

Substanzen:

- I. 3-Rhodaomercuri-4-aminopyridin
 II. 3-Chlormercuri-pyridyl-(4)-harnstoff
 III. 3-Chlormercuri-4-aminopyridin
 IV. 3,5-Dichlormercuri-4-aminopyridin.

Nr.	Gehalt an Hg (eingestellt mit Schiefermehl)	Aufwandmenge pro 100 kg Weizen in g	Sporen- keimung %
Kontrolle nur infiziert		—	100
I.	1proz.	100	etwa 10
		200	10—20
		300	10—20
	2proz.	100	etwa 10
		200	etwa 10
		300	etwa 10
II.	1proz.	100	etwa 10
		200	etwa 10
		300	etwa 10
	2proz.	100	5—10
		200	5—10
		300	5—10
III.	1proz.	100	10—20
		200	10—20
		300	10—20
	2proz.	100	10—20
		200	etwa 10
		300	etwa 10
IV.	1proz.	100	10—20
		200	10—20
		300	10—20
	2proz.	100	10—20
		200	10—20
		300	etwa 10

Die fungiciden Prüfungen wurden im Biologischen Institut des VEB Fahlberg-List, Magdeburg, durchgeführt, wofür wir Herrn Dr. BOLLMANN besonders danken möchten.

Experimenteller Teil

3,5-Dichlormercuri-4-aminopyridin

5 g 4-Aminopyridin wurden in 17,5 ml heißer 98proz. Essigsäure gelöst, mit 22,5 g gelbem Quecksilberoxyd verrührt und in einem Jenaer Glasautoklaven 2 Stunden auf 140° erhitzt. Das sirupöse Reaktionsprodukt enthielt einen weißen Niederschlag. Noch warm löste es sich glatt in 50 ml 85proz. Ameisensäure. Diese Lösung wurde 1,5 Stunden

auf 75° gehalten und dann bei Zimmertemperatur so lange stehen gelassen (1–2 Stunden), bis der bei einer Probe mit NaCl-Lösung gefällte Niederschlag mit konz. Ammoniaklösung keine Graufärbung mehr zeigte. Schließlich wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Quecksilberschlamm dekantiert und durch ein Faltenfilter filtriert. Das Quecksilber wurde mit etwa 50 ml Wasser durchgeschüttelt, worauf die Ausschüttelung nach abermaligem Dekantieren und Filtrieren der ameisensauren Lösung (F 1) zugefügt wurde. Aus dieser mit Wasser auf 200 ml aufgefüllten Lösung erfolgte Fällung des 3,5-Dichlormercuri-4-aminopyridins durch schnelles Eintropfen einer Lösung von 8 g Natriumchlorid in 200 ml Wasser bei etwa 50° unter Rühren. Der Niederschlag wurde abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann mit konz. Sodalösung und schließlich wieder mit reichlich Wasser gewaschen. Nachdem die schwach bräunliche Substanz nochmals in Ameisensäure gelöst, mit Sodalösung gefällt und mit reichlich Wasser gewaschen worden war, ergaben sich nach dem Trocknen bei 110° 4 g einer weißen Substanz, das sind 13% d. Th., bezogen auf 4-Aminopyridin. Das 3,5-Dichlormercuri-4-aminopyridin schmilzt bei 283–285° unter Zersetzung und Schwarzfärbung. Braunfärbung tritt jedoch schon bei etwa 270° ein. Das 3,5-Dichlormercuri-4-aminopyridin ist unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Essigsäure, jedoch einigermaßen löslich in Ameisensäure.

Analyse für $C_5H_4N_2Cl_2Hg_2$ (Molgew.: 564,2)

	%C	%H	%N	%Cl	%Hg
ber.:	10,64	0,71	4,97	12,6	71,0
gef.:	11,1	1,38	4,6	13,2	69,5.

3-Chlormercuri-4-aminopyridin

Die bei der Darstellung des 3-Chlormercuri-4-aminopyridins mit F 1 bezeichnete Lösung wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht, der dabei entstandene weiße voluminöse Niederschlag abgesaugt, mit 200 ml Wasser gewaschen und noch feucht unter Erwärmen in 50 ml Essigsäure gelöst. Von wenig schwerlöslichem Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat auf 300 ml mit Wasser aufgefüllt. Durch langsames Zuließenlassen einer Lösung von 8 g Natriumchlorid in 200 ml Wasser ergab sich ein weißer Niederschlag (N), der aus 3,5-Dichlormercuri-4-aminopyridin und 3-Chlormercuri-4-aminopyridin bestand. Es wurde abgesaugt und das Filtrat (F 2) sofort mit Sodalösung alkalisch gemacht. Die dabei ausfallende, weiße gallertartige Substanz setzte sich nach einigen Stunden vollkommen ab. Sie wurde abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 110° ergaben sich 6,0 g, das sind 34% d. Th., bezogen auf 4-Aminopyridin. Das 3-Chlormercuri-4-aminopyridin schmilzt bei 293–295° unter Zersetzung und Schwarzfärbung. Braunfärbung tritt jedoch schon ab etwa 270° ein. Das 3-Chlormercuri-4-aminopyridin ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, jedoch löslich in Säuren, z. B. Essigsäure.

Analyse für $C_5H_5N_2ClHg$ (Molgew.: 329,2)

	%C	%H	%N	%Cl	%Hg
ber.:	18,24	1,53	8,51	10,77	60,94
gef.:	17,95	1,87	8,45	10,08	61,2

Der Niederschlag N wurde mit Wasser, dann mit konz. Sodalösung und schließlich wieder mit reichlich Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen ergaben sich 6,0 g einer farb-

losen Substanz, die aus etwa einem Drittel 3-Chlormercuri-4-aminopyridin und aus etwa zwei Drittel 3,5-Dichlormercuri-4-aminopyridin bestand. Diese Zusammensetzung wurde aus Stickstoffanalysen berechnet.

3-Chlormercuri-4-aminopyridin-hydrochlorid

1 g 3-Chlormercuri-4-aminopyridin wurde unter Erwärmen in 3 ml Eisessig gelöst, die Lösung filtriert und das Filter mit 4 ml Eisessig ausgespült. Das vereinigte Filtrat wurde mit 2 ml konz. Salzsäure versetzt, dann wurde eine Stunde stehen gelassen, schließlich abgesaugt, zweimal mit 2 ml Eisessig und zweimal mit 2 ml Aceton nachgewaschen und trockengesaugt. Es ergaben sich 1,05 g einer weißen, bei 188–189° schmelzenden Substanz, das sind 95% d. Th. Durch Lösen der Verbindung in heißem Formamid und Ausfällen mit Aceton, konnte der Schmelzpunkt auf 191–192° erhöht werden.

Analyse für $C_5H_6N_2Cl_2Hg$ (Molgew.: 365,6)

	%C	%H	%N
ber.:	16,42	1,69	7,66
gef.:	16,66	1,62	7,87.

3-Rhodanmercuri-4-aminopyridin

Das bei der Darstellung von 3-Chlormercuri-4-aminopyridin mit F 2 bezeichnete Filtrat wurde auf 500 ml mit Wasser aufgefüllt und unter Rühren tropfenweise mit 50 ml einer 6proz. Kaliumrhodanidlösung versetzt. Dabei schieden sich gelbliche klebrige Flocken, hauptsächlich am Rührer, ab. Nachdem der Rührer gereinigt und die Lösung von den Flocken dekantiert worden war, wurden weitere 50 ml 6proz. Kaliumrhodanidlösung unter Rühren zugetropft. Es fiel ein weißer feinkristalliner Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Es ergaben sich zunächst 2,9 g (Analyse: ber.: 11,95% N, gef.: 12,42% N). Aus dem Filtrat kristallisierten nach Zugabe von 15 g in wenig Wasser gelöstem Kaliumrhodanid nach etwa 30 Minuten weitere 1,3 g 3-Rhodanmercuri-4-aminopyridin in farblosen Nadeln aus. Diese begannen bei 165° schwach zu sintern, bei etwa 180° erfolgte allmähliche Braunfärbung und bei 195° ergab sich eine einheitliche schwarze Schmelze. Die Gesamtausbeute von 4,2 g entspricht 22% d. Th., bezogen auf 4-Aminopyridin. Das 3-Rhodanmercuri-4-aminopyridin ist löslich in Ameisensäure, jedoch unlöslich in Essigsäure und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Analyse für $C_6H_5N_3SHg$ (Molgew.: 351,8).

(letzte Fraktion)	%C	%H	%N	%Hg
ber.:	20,48	1,43	11,95	57,02
gef.:	20,55	1,62	11,94	56,6.

3-Brom-4-aminopyridin

6,6 g 3-Chlormercuri-4-aminopyridin wurden durch kurzes Aufkochen in 50 ml 90proz. Essigsäure gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung wurde sodann im Verlauf einer Stunde eine Lösung von 3,2 g Brom in 100 ml 90proz. Essigsäure zugetropft. Es schied sich ein weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wurde das Filtrat mit wenigen Tropfen Natriumsulfidlösung entfärbt, auf 20 ml eingedampft und mit ebensoviel Wasser versetzt. Noch gelöstes anorganisches Quecksilbersalz ließ sich quantitativ mit Schwefelwasserstoff fällen und das Quecksilbersulfid abfiltrieren. Das Filtrat wurde abermals

auf 20 ml eingengt, alkalisch gemacht und für 30 Minuten in Eis gestellt. Die zunächst als Öl ausgefallene Base erstarrte hierbei. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton ergab sich 1 g rohes 3-Brom-4-aminopyridin. Durch dreimaliges Ausschütteln des Filtrates mit je 50 ml Chloroform konnte die Ausbeute um weitere 0,3 g gesteigert werden und betrug 1,3 g, das sind 37% d. Th. Die Substanz wurde in Benzol gelöst und mit Benzin wieder ausgefällt. Nach zweimaliger Behandlung schmolzen die farblosen Nadeln bei 69–70°. In der Literatur ist ein Schmelzpunkt des 3-Brom-4-aminopyridins von 69,5–70,5° angegeben (DEN HERTO¹¹)).

3,5-Dibrom-4-aminopyridin

14 g des bei der Darstellung des 3-Chlormercuri-4-aminopyridins mit N bezeichneten Gemisches von 3-Chlormercuri-4-aminopyridin und 3,5-Dichlormercuri-4-aminopyridin wurden in 100 ml 90proz. Essigsäure aufgeschlämmt und in Eiswasser gestellt. Sodann wurde eine Lösung von 6 g Brom in 160 ml 90proz. Essigsäure innerhalb einer Stunde eingetroppt. Nachdem noch 15 Minuten unter weiterer Kühlung gerührt worden war, wurde vom Rückstand abgesaugt, das Filtrat mit einigen Tropfen Natriumsulfatlösung entfärbt, auf 20 ml eingedampft und mit 20 ml Wasser verdünnt. Die Entfernung der gelösten Quecksilbersalze erfolgte durch Füllen mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltrieren des Quecksilbersulfides und abermaligem Eindampfen des Filtrates auf 20 ml wurde die Lösung alkalisch gemacht, 30 Minuten in Eiswasser gestellt und der schmutzige weiße Niederschlag abgesaugt. Auf Ton getrocknet ergaben sich 1,4 g rohes 3,5-Dibrom-4-aminopyridin. Nach zweimaligem Umkristallisieren schmolz die Substanz bei 165 bis 166° (Schmelzpunkt nach Literaturangabe bei 169–170° (DEN HERTO¹¹)). Der Mischschmelzpunkt mit einem durch direkte Bromierung von 4-Aminopyridin hergestelltem 3,5-Dibrom-4-aminopyridin zeigte keine Depression.

3-Jod-4-aminopyridin

6 g 3-Chlormercuri-4-aminopyridin wurden in 30 ml Eisessig und 5 ml Wasser durch kurzes Aufkochen gelöst. Während des Zutropfens einer Lösung von 4,5 g Jod und 4 g Kaliumjodid in 250 ml Wasser unter Rühren und Eiskühlung in etwa 45 Minuten schied sich ein gelber Niederschlag aus. Anfangs trat sofortige Entfärbung der Jodlösung ein, zum Schluß der Reaktion blieb die Lösung braun. Danach wurde noch 15 Minuten unter Kühlung weitergerührt, abgesaugt und das Filtrat mit wenigen Tropfen Thiosulfatlösung entfärbt. Nach dem Eindampfen auf etwa 30 ml und Zugabe von 30 ml Wasser erfolgte die Fällung der gelösten Quecksilbersalze mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat der Quecksilbersulfidfällung wurde wieder auf 30 ml eingedampft, alkalisch gemacht und 20 Minuten in Eis gekühlt. Dabei schied sich ein farbloser Niederschlag aus. Nach Absaugen und Trocknen auf Ton ergaben sich 2,0 g Rohprodukt (F. 71–73°). Durch dreimaliges Ausschütteln des Filtrates mit Chloroform konnte die Ausbeute auf 2,3 g gesteigert werden, das sind 57% d. Th. Die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei 76–77°. Das 3-Jod-4-aminopyridin ist löslich in Wasser, Äthanol und Chloroform, jedoch unlöslich in Benzin.

Analyse für $C_5H_5N_2J$ (Molgew.: 220,0)

	%C	%H	%N	%J
ber.:	27,29	2,29	12,73	57,68
gef.:	26,84	2,56	12,59	56,2.

¹¹) H. J. DEN HERTO¹¹, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **65**, 130 (1946).

1-Methyl-3-jod-4-aminopyridiniumjodid

0,5 g 3-Jod-4-aminopyridin wurden in 5 ml heißem Benzol gelöst und 2 ml Methyljodid zugegeben. Es entstand sofort eine milchige Trübung. Nach 2 Stunden hatte sich ein gelblicher Niederschlag abgesetzt. Er wurde abgesaugt, mit 5 ml Benzol gewaschen und im Trockenschrank bei 110° getrocknet. Es ergaben sich 0,75 g Rohprodukt, das sind 91% d. Th. Nach zweimaligem Lösen in Dimethylformamid und Fällen mit Äther wurden farblose stäbchenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 254,5—255° erhalten.

Analyse für $C_6H_8N_2J_2$ (Molgew.: 362,0)

	%C	%H	%N
ber.:	19,91	2,23	7,74
gef.:	20,14	2,32	7,68.

Benzol-N-[3-jodpyridyl-(4)]-sulfamid

1,1 g 3-Jod-4-aminopyridin wurden in 4 ml 5proz. Kaliumhydroxydlösung gelöst und zum Sieden erhitzt. Unter Schütteln erfolgte tropfenweise Zugabe von 2 ml Benzolsulfochlorid. Bei weiterem Kochen entstand eine einheitliche Lösung und der Geruch nach Benzolsulfochlorid verschwand. Nachdem von einigen Flocken abfiltriert worden war, fiel beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Es ergaben sich 1,8 g Benzolsulf-N-[3-jodpyridyl-(4)]-amid, das sind 100% d. Th. Der Schmelzpunkt von 218—220° veränderte sich auch nach Umkristallisieren aus Dioxan nicht.

Analyse für $C_{11}H_9O_2N_2JS$ (Molgew.: 360,2)

	%C	%H	%N
ber.:	36,68	2,52	7,78
gef.:	37,06	2,96	7,64.

3,5-Dijod-4-aminopyridin

15 g des bei der Darstellung von 3-Chlormercuri-4-aminopyridin mit N bezeichneten Gemisches von 3-Chlormercuri-4-aminopyridin und 3,5-Dichlormercuri-4-aminopyridin wurden fein gepulvert in 150 ml 90proz. Essigsäure aufgeschlämmt. Beim Zutropfen einer Lösung von 11 g Jod und 10 g Kaliumjodid in 120 ml 80proz. Essigsäure unter Rühren und Eiskühlung erfolgte am Anfang sofortige Entfärbung. Nachdem nach 30 Minuten die gesamte Jodlösung zugetropft worden war, zeigte die Lösung eine braune und die aufgeschlämmte Festsubstanz eine gelbe Färbung. Nach weiterem Rühren während 15 Minuten unter Eiskühlung war nur noch ein geringer Jodüberschuß vorhanden, der sich nach dem Abfiltrieren mit wenigen Tropfen Thiosulfatlösung beseitigen ließ. Der gelbe Rückstand wurde mit 30 ml Eisessig gewaschen und das Waschfiltrat dem übrigen Filtrat zugefügt. Die Aufarbeitung dieses Filtrates wird unten beschrieben. Zu einer Aufschlammung des gelben Rückstandes in 150 ml Wasser wurde unter ständigem Schwefelwasserstoffeinleiten nach und nach soviel konz. Natriumhydroxydlösung zugefügt, daß diese Suspension eben alkalisch reagierte. Nach etwa 1 Stunde war sie vollkommen schwarz geworden. Das entstandene Quecksilbersulfid wurde schließlich abgesaugt, mit 100 ml Wasser gewaschen und sodann 8 Stunden mit 250 ml Äthanol im Soxhlet extrahiert. Nach dem Abdampfen des Alkohols ergaben sich 3,0 g eines fast farblosen Rückstandes vom Schmelzpunkt 130—133°, das sind etwa 49% d. Th., bezogen auf 3,5-

Dichlormercuri-4-aminopyridin, unter der Voraussetzung, daß dieses zu 65% im eingesetzten Gemisch vorhanden war. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol konnte der Schmelzpunkt der farblosen Nadeln auf 135–136° gesteigert werden. Das 3,5-Dijod-4-aminopyridin ist löslich in Alkohol, Äther, Aceton und in heißem Benzol, jedoch schwer löslich in Wasser.

Analyse für $C_5H_4N_2J_2$ (Molgew.: 345,9)

	%C	%H	%N
ber.:	17,36	1,17	8,10
gef.:	17,32	1,38	8,14.

Aus dem oben erwähnten mit Thiosulfat entfärbten Filtrat konnten nach der bei der Darstellung des 3-Jod-4-aminopyridins beschriebenen Aufarbeitung 0,8 g rohes 3-Jod-4-aminopyridin hergestellt werden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser schmolz dieses bei 75–76°.

1-Methyl-3,5-dijod-4-aminopyridiniumjodid

1 g 3,5-Dijod-4-aminopyridin wurde in 10 ml siedendem Benzol gelöst und mit 4 ml Methyljodid 15 Minuten am Rückfluß gekocht. Die dabei ausgeschiedene gelbliche Substanz wurde abgesaugt, mit 10 ml Benzol gewaschen und auf Ton getrocknet. Es ergaben sich 1,35 g Rohprodukt, das sind 96% d. Th. Nach dreimaligem Umkristallisieren (Lösen in Dimethylformamid, Fällen mit Äther) schmolzen die farblosen Kristalle bei 283,5 bis 284,5°.

Analyse für $C_6H_7N_2J_3$ (Molgew.: 487,9)

	%C	%H	%N
ber.:	14,77	1,45	5,74
gef.:	14,94	1,65	5,99.

Pikrat des 3,5-Dijod-4-aminopyridins

Zu einer Lösung von 1 g 3,5-Dijod-4-aminopyridin in 25 ml Äthanol wurde unter Rühren eine Lösung von 0,7 g Pikrinsäure in 30 ml Äthanol getropft. Dabei fiel sofort eine gelbe kristalline Substanz aus. Nach dem Absaugen, Waschen mit 10 ml Äthanol und Trocknen auf Ton ergaben sich 1,4 g bei etwa 240° schmelzendes Rohprodukt, das sind 84% d. Th. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmolzen die gelben Nadeln bei 250–252°.

Analyse für $C_{11}H_7O_7N_5J_2$ (Molgew.: 575,0)

	%C	%H	%N
ber.:	22,97	1,23	12,18
gef.:	22,84	1,22	12,17.

Di-[4-aminopyridyl-(3)]-quecksilber

Zur Herstellung einer Stannitlösung wurden 5 g Zinn(II)-chlorid in etwa 3 ml verd. Essigsäure gelöst und in einem Guß eine Lösung von 30 g Natriumhydroxyd in 100 ml Wasser zugefügt. Beim Eintropfen einer Lösung von 5 g 3-Chlormercuri-4-aminopyridin in 15 ml Eisessig in die Stannitlösung entstand ein durch feinverteiltes Quecksilber grau-gefärbter schlammiger Niederschlag. Das Eintropfen geschah unter Rühren und Eis- kühlung. Der Niederschlag wurde mit einer Fritte (G 4) abgesaugt, mit 50 ml Wasser ge-

waschen, auf Ton getrocknet und schließlich in 5 ml 85proz. Ameisensäure unter geringem Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 20 ml Wasser ließ sich das Quecksilber abfiltrieren. Die Ausfällung des reinen Di-[4-aminopyridyl-(3)]-quecksilbers erfolgte nun mit Kaliumhydroxydlösung. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 110° ergaben sich 1,8 g einer weißen feinkristallinen Substanz, das sind 61% d. Th. Diese schmolz nicht und zeigte auch keinen scharfen Zersetzungspunkt. Die bei etwa 300° beginnende Braunfärbung war bei 360° allmählich in schwarz übergegangen. Das Di-[4-aminopyridyl-(3)]-quecksilber ist löslich in Dimethylformamid, wenig löslich in heißem Wasser und heißem Dioxan und unlöslich in Alkohol, Aceton, Benzol usw.

Analyse für $C_{10}H_{10}N_4Hg$ (Molgew. 386,8)

	%C	%H	%N
ber.:	31,05	2,61	14,49
gef.:	31,36	2,86	14,54.

3-Chlormercuripyridyl-(4)-harnstoff

2 g 3-Chlormercuri-4-aminopyridin wurden unter Erwärmen in 4 ml Eisessig gelöst, die Lösung filtriert und das Filter mit 2 ml Eisessig ausgespült. Die vereinigten Lösungen wurden mit 10 ml abs. Äthanol versetzt und sodann mit 1 g feinstgepulvertem Kaliumcyanat 2 Minuten kräftig geschüttelt und 30 Minuten stehen gelassen. Dabei löste sich das Kaliumcyanat sofort auf, und es entstand gleichzeitig ein weißer, sehr feinkristalliner Niederschlag in Gestalt des 3-Chlormercuripyridyl-(4)-harnstoffs. Nachdem dieser abgesaugt, mit 30 ml abs. Äthanol gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet worden war, ergaben sich 1,45 g, das sind 62% d. Th. Die Substanz schmolz bei 168—170° zu einer blasigen trüben Masse. Sie ist löslich in Wasser und in Dimethylformamid, jedoch unlöslich in Äthanol, Aceton, Benzol usw. Aus Dimethylformamid ließ sie sich umkristallisieren. Nach dieser Operation besaß sie indessen einen zu tiefen Stickstoffgehalt, d. h. es war partielle Zersetzung eingetreten.

Analyse für $C_6H_6N_3OClHg$ (Molgew.: 372,2)

	%C	%H	%N	%Cl	%Hg
ber.:	19,36	1,63	11,29	9,53	53,90
gef.:	19,83	2,10	11,44	9,11	53,80.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1958.