

Carotinal-semicarbazon.

Sintert von 205° ab; Smp. 212°.

$C_{31}H_{43}ON_3$	Ber. C 78,58	H 9,15%
$C_{28}H_{39}ON_3$	Ber. „ 77,54	„ 9,07%
	Gef. „ 78,32; 78,48	„ 9,02; 9,07%

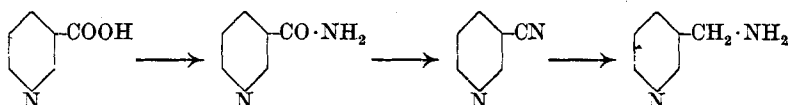
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

88. Darstellung von [Pyridyl-3]-aminomethan

von H. Erlenmeyer und A. Epprecht.

(29. V. 37)

Für Messungen benötigten wir [Pyridyl-3]-aminomethan. Wir wählten mit Rücksicht auf die spätere Darstellung von substituierten Derivaten Nicotinsäure als Ausgangsmaterial:



Die Reduktion des bekannten 3-Cyan-pyridins mit Chromoacetat führten wir nach Angaben von *Graf*¹⁾ durch, der auf diesem Weg das entsprechende [Pyridyl-2]-aminomethan erhalten hat. Wir isolierten und charakterisierten [Pyridyl-3]-aminomethan als salzsaures Salz vom Smp. 224°. Das hieraus gewonnene Pikrat schmilzt bei 193°.

Experimenteller Teil.

Die Überführung des Nicotinsäure-äthylesters in das Säureamid durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur mit bei 0° gesättigtem Ammoniakwasser gelingt mit 87-proz. Ausbeute²⁾. Die Abspaltung von Wasser aus dem Nicotinsäure-amid mit Hilfe von Phosphor-pentoxyd konnte in Anlehnung an die Angaben von *Camps*³⁾ mit 76% Ausbeute durchgeführt werden. Das zur nachfolgenden Reduktion verwendete Chromoacetat gewannen wir auf folgendem Wege. In einem Rundkolben (6 Liter) in Kohlendioxyd-Atmosphäre werden 100 g fein gepulvertes Kaliumdichromat und 330 g granuliertes Zink mit 600 cm³ konz. Salzsäure und 400 cm³ Wasser zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion drückt man

¹⁾ R. Graf, J. pr. [2] 140, 39 (1934).

²⁾ P. Karrer, B. H. Ringier, J. Büchi, H. Fritzsche und U. Solmssen, Helv. 20, 55 (1937).

³⁾ Camps, Arch. Pharm. 240, 368 (1902).

die Flüssigkeit mit Kohlendioxyd-Überdruck durch ein Glasfilter in eine konz. Natriumacetat-Lösung, wobei sich die roten Nadeln von Chromo-acetat sofort abscheiden. Immer in Kohlendioxyd-Atmosphäre arbeitend saugt man nun die überstehende Flüssigkeit durch eine Filterplatte ab und wäscht die Krystalle mit CO₂-gesättigtem Wasser bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion.

Die Reduktion des 3-Cyan-pyridins zu [Pyridyl-3]-aminomethan erfolgt mit einer alkoholischen Suspension von Chromo-acetat. Unter Erwärmen und ständigem Rühren in einer Wasserstoff-Atmosphäre erfolgt beim Zutropfen von Kaliumhydroxyd-Lösung die Reduktion. Die mit einem Überschuss von Alkali versetzte Reaktionslösung wird sodann mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Ausbeute an [Pyridyl-3]-aminomethan beträgt 30%. Die Base gibt mit Salzsäure das erwähnte Salz C₅H₄N · CH₂NH₂ · 2 HCl Smp. 224°¹⁾.

0,1340 g Subst. verbrauchen 14,68 cm³ 0,1-n. AgNO₃-Lösung

Mol.-Gew. C₆H₁₀N₂Cl₂ Ber. 181,1 Gef. 182,6

4,715 mg Subst. gaben 6,970 mg CO₂ und 2,510 mg H₂O

3,655 mg Subst. gaben 0,5179 cm³ N₂ (27°, 716 mm)

C₆H₁₀N₂Cl₂ Ber. C 39,78 H 5,53 N 15,46%

Gef. „ 40,30 „ 5,92 „ 15,18%

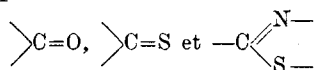
Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

89. De quelques dérivés nitrés et aminés de la benzanilide, de la thiobenzanilide et du 2-phényl-benzothiazole et des colorants azoïques qui en dérivent

par H. Rivier et Jean Zeltner

(31. V. 37)

Les corps qui font l'objet de cette étude sont en premier lieu les anilides et les thioanilides des acides m- et p-nitrobenzoïques, ainsi que les dérivés thiazoliques que ces dernières forment par oxydation, puis leurs isomères les m- et p-nitrilanilides des acides benzoïques et thiobenzoïque et les dérivés thiazoliques correspondants. Nous avons obtenu ainsi trois classes de dérivés nitrés, puis par leur réduction trois classes d'amines. On peut utiliser ces amines à la préparation de colorants azoïques contenant l'un ou l'autre des trois groupes chromophores



¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Wir ersehen soeben aus dem Formelregister des Chemischen Zentralblattes (1936), dass R. Graf (J. pr. [2] 146, 88 (1936)) die oben beschriebene Verbindung bereits erhalten hat und können somit seine Angaben nur bestätigen.