

Bei der Oxydation der Keton-säure mit 1 Äquivalent Sauerstoff in Form der nötigen Menge baryt-alkalischer Bromlauge entsteht Arabonsäure.

Der Gärversuch wurde wie folgt durchgeführt:

3 g keto-glykonsaures Calcium in 300 ccm Wasser wurden mit 2 g käuflicher, mit etwas Wasser verrührter Preßhefe versetzt und im Thermostaten 8 Tage bei 38—40° gehalten. Nach dieser Zeit war die Gärung beendet. Die über dem aus Calciumcarbonat und Hefe bestehenden Niederschlag befindliche klare Flüssigkeit wurde vorsichtig dekantiert und im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingengt. Die so erhaltene konz. Lösung schmeckte süß und reduzierte Fehlingsche Lösung stark.

Diese Lösung wurde mit 3 g Phenylhydrazin und 5 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade 1½ Stdn. erwärmt. Nach 24 Stdn. wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt und sodann aus kochendem Wasser 2-mal umkristallisiert. Feine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 158.5°. (Arabinosazon schmilzt bei 160° nach der Literatur.)

0.1048 g Sbst.: 0.2377 g CO₂, 0.0587 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 18.5 ccm N (18.10, 737 mm).
C₁₇H₂₀O₃N₄. Ber. C 62.16, H 6.14, N 17.08. Gef. C 61.87, H 6.62, N 17.17.

Brünn, Institut für Organische, Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie der Deutschen Techn. Hochschule.

156. Oskar Seide:

Über das α -Amino- γ -picolin und einige seiner Derivate.

[Aus d. Laborat. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule Moskau.]

(Eingegangen am 22. März 1924.)

Durch Einwirkung von Natriumamid auf das Pyridin¹⁾ und α -Picolin²⁾ habe ich unter der Leitung des Hrn. Prof. A. Tschitschibabin die entsprechenden, in α -Stellung aminierten Basen erhalten. In Fortsetzung dieser Untersuchungen habe ich die Einwirkung von Natriumamid auf das γ -Picolin studiert und gefunden, daß die Bildung des bis jetzt unbekanntenen α -Amino- γ -picolins ebenfalls leicht stattfindet.

Das α -Amino- γ -picolin ist eine einsäurige Base, die gut krystallisierende Salze bildet. Durch salpetrige Säure wird sie, ähnlich dem α -Amino-pyridin^{1, 3, 4)} und α -Amino- α -picolin²⁾, in verd.-schwefelsaurer Lösung unter Stickstoff-Entwicklung in das α -Oxy- γ -picolin verwandelt, in stark salzsaurer Lösung dagegen in α -Chlor- γ -picolin und α -Oxy- γ -picolin, die sich zu ungefähr gleichen Teilen bilden. Salpeter-Schwefelsäure verwandelt die Base in der Kälte in das in der Aminogruppe nitrierte α -Nitramino- γ -picolin, welches durch schwaches Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in zwei isomere Nitro-amino-picoline umgewandelt wird. Das α -Amino- γ -picolin, seine wasserlöslichen Salze, sowie das Acetylderivat besitzen eine cocain-ähnliche Wirkung.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des α -Amino- γ -picolins.

31 g γ -Picolin, gewonnen nach Tschitschibabin und Moschkin⁵⁾, wurden in einem ½-l-Kolben in 75 ccm Xylol gelöst, mit 15 g feinst-

1) Tschitschibabin und Seide, *Ж.* 46, 1220; C. 1915, I 1064.

2) O. A. Seide, *Ж.* 50, 534; C. 1923, III 1022.

3) Marckwald, B. 27, 1312 [1894]. 4) Camps, Ar. 240, 347.

5) Tschitschibabin und Moschkin, *Ж.* 54, 611; C. 1924, I 912.

gepulvertem Natriumamid versetzt und 8 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde danach abgekühlt und mit Wasser zersetzt. Es bildeten sich zwei Schichten, die mit konz. Salzsäure angesäuert wurden. Die saure wäßrige Schicht wurde vom Xylol getrennt und schied auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge das Amino-picolin als dunkelgefärbte, ölige Schicht ab, die mit Äther extrahiert wurde. Der nach dem Abdestillieren des zuvor getrockneten Äthers verbliebene Rückstand wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert und in 3 Fraktionen zerlegt: Fraktion I bis 200°: 1 g; Fraktion II 200—250°: 24 g; Fraktion III 250—360°: 3 g. Die Fraktion I war größtenteils unverändertes γ -Picolin. Fraktion III stellte eine dickflüssige Masse dar, die nach einiger Zeit Kristalle abschied. Letztere wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Sie färbten sich, mit Eisenvitriol-Lösung befeuchtet, rot und sind wahrscheinlich das α, α' -Di- γ -picolyl oder ein Derivat desselben⁶⁾. Die Fraktion II war krystallinisch und wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Es wurden prächtige, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 98° erhalten. Ausbeute 22 g oder ca. 60 % der theoretischen.

0.1246 g Subst.: 26.9 ccm N (10°, 762 mm). — $C_6H_8N_2$. Ber. N 25.92. Gef. N 25.80.

Das α -Amino- γ -picolin riecht basisch und reagiert stark alkalisch. In Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln löst es sich leicht, nur in Ligroin und in starken wäßrigen Alkalien ist es schwer löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimiert es leicht in Form glänzender Blättchen vom Schmp. 98°.

Das Hydrochlorid der Base bildet, aus absol. Alkohol krystallisiert, farblose Prismen, die in Wasser und heißem Alkohol sehr leicht löslich sind. Das Salz ist wasserfrei und an trockner Luft beständig. Es schmilzt im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 176—177°.

0.1270 g Subst.: 0.1244 g AgCl. — $C_6H_8N_2, HCl$. Ber. Cl 24.53. Gef. Cl 24.24.

Das Nitrat wurde durch Zutropfen von konz. Salpetersäure zur alkohol. Lösung der Base gewonnen. Aus Alkohol krystallisiert, bildet es schneeweiße Blättchen vom Schmp. 139°, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol mäßig, in Äther, Benzol und Chloroform unlöslich sind.

0.1132 g Subst.: 24.4 ccm N (18°, 755 mm). — $C_6H_8N_2, HNO_3$. Ber. N 24.57. Gef. N 24.59.

Das Pikrat bildet aus Aceton oder Essigsäure krystallisiert hellgelbe, glänzende, schwerlösliche Nadeln, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen.

0.0803 g Subst.: 14.6 ccm N (16°, 755 mm).

$C_6H_8N_2, C_6H_2(NO_2)_3, OH$. Ber. N 20.77. Gef. N 20.94.

Das Platindoppelsalz krystallisiert aus heißem Wasser in Form orange-farbener Drusen, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind und bei 208° schmelzen.

0.1915 g Subst.: 0.0592 g Pt. — $(C_6H_8N_2, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.17. Gef. Pt 30.94.

Acetylierung des α -Amino- γ -picolins: 3 g Base wurden mit 5 g Essigsäure-anhydrid 1 Stde. im Wasserbade erhitzt und die Lösung unter vermindertem Druck destilliert. Nachdem Essigsäure und überschüssiges Essigsäure-anhydrid abdestilliert sind, geht die Acetylverbindung bei 20 mm Druck bei 150—180° als zähes Öl über, das beim Reiben krystallinisch erstarrt. Die Substanz wurde aus Benzol umkrystallisiert und bildet dann prismatische, farblose Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in Benzol mäßig, in Ligroin schwer löslich sind und bei 102—103° schmelzen.

0.1105 g Subst.: 18.1 ccm N (15°, 751 mm). — $C_8H_{10}ON_2$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.85.

⁶⁾ Blau, M. 19, 648.

Das Pikrat der Acetylverbindung ist in Wasser, Alkohol und Essigester in der Kälte schwer löslich und stellt gelbe Nadeln dar.

Benzoylierung des α -Amino- γ -picolins: 1g Amino-picolin und 1g Soda wurden in 50ccm Wasser gelöst und mit 2.5g Benzoylchlorid geschüttelt. Der sich bildende Niederschlag wurde aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert: Farblose, flache Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind und bei 182.—183° schmelzen.

0.1335 g Stbst.: 10.6 ccm N (18°, 751 mm). — $C_{20}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 8.93. Gef. N 9.00.

Der Analyse nach stellt die Substanz das Dibenzoylderivat des α -Amino- γ -picolins dar.

Aus den Mutterlaugen wurde nach dem Eindampfen eine kleine Menge Substanz erhalten, die in kaltem Alkohol und Benzol löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich war. Diese Verbindung bildet, aus Ligroin krystallisiert, farblose Prismen, die bei 114° schmelzen. Sie ist das Monobenzoylderivat des α -Amino- γ -picolins.

Diazotierungsversuche.

α -Chlor- γ -picolin.

3.6 g α -Amino- γ -picolin wurden in 75 g Salzsäure (D. 1.19) gelöst und bei —15° bis —20° mit HCl-Gas gesättigt. In die Lösung wurden 3.5 g gepulvertes Natriumnitrit in kleinen Anteilen zugegeben. Es entwickelt sich Stickstoff. Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen, neutralisiert und das gebildete Chlor-picolin mit Wasserdampf abdestilliert, mit Äther extrahiert, getrocknet und destilliert. Es wurden 2.37 g Flüssigkeit vom Sdp. 194—195° gewonnen. Das α -Chlor- γ -picolin ist eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, die in den üblichen Lösungsmitteln löslich ist; etwas schwerer löst es sich in Wasser und wird daraus durch Alkalien ausgesalzen.

0.1374 g Stbst.: 0.1535 g AgCl. — C_6H_6NCl . Ber. Cl 27.80. Gef. Cl 27.64.

Molekularrefraktion: $d_4^0 = 1.1703$; $d_4^{20} = 1.1459$; $d_4^s = 1.1602$; $n_D^s = 1.5293$ (Abbé). — C_6H_6NCl . Ber. MR 36.05⁷⁾. Gef. MR 33.91.

Das Platindoppelsalz des α -Chlor- γ -picolins bildet, aus konz. Salzsäure gewonnen, orangefarbene, glänzende Prismen, die in heißem Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind, beim Erhitzen sich bei 219° schwärzen und bei 290° noch nicht schmelzen.

0.1285 g Stbst.: 0.0365 g Pt. — 0.0755 g Stbst. verloren 0.0021 g H_2O .

$(C_6H_6NCl, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Ber. Pt 28.54, H_2O 2.69. Gef. Pt 28.41, H_2O 2.78.

Das Salz verliert sein Krystallwasser erst bei 130—135°.

α -Oxy- γ -picolin.

3.6 g α -Amino- γ -picolin wurden in 65 ccm Wasser und 4 ccm Schwefelsäure (D. 1.84) gelöst und zu der Lösung allmählich bei Zimmertemperatur 2.3 g Natriumnitrit hinzugegeben. Es entwickelt sich sofort Stickstoff. Nach 1 Stde. wurde soda-alkalisch gemacht, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform wurde abdestilliert und das gewonnene α -Oxy- γ -picolin bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es siedet bei 307—309° und geht als dickes, farbloses Öl über, das zu einer weißen Masse erstarrte, die aus trockenem Benzol umkrystallisiert wurde. Das α -Oxy- γ -picolin scheidet sich aus Benzol in Form matter, weißer Rhomben aus, die in Wasser, Alkohol, Chloroform und heißem Benzol löslich sind; in kaltem Benzol und Äther ist es mäßig löslich, schwer in Ligroin. Es schmilzt bei 130°. Durch Eisenchlorid-Lösung wird es rotbraun gefärbt.

⁷⁾ siehe Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart 1912, S. 48 und 64.

0.1344 g Sbst.: 14.7 ccm N (10° , 762 mm). — C_6H_7ON . Ber. N 12.85. Gef. N 13.01.

Beim Umkrystallisieren des α -Oxy- γ -picolins aus Essigester oder nicht ganz trockenem Benzol habe ich die Bildung von durchsichtigen, glänzenden, prismatischen Krystallen neben den üblichen matten Rhomben beobachtet. Diese glänzenden, durchsichtigen Prismen schmelzen im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 65° . Beim Trocknen im Vakuum-Exsiccator werden sie matt und schmelzen dann bei 130° . Die Verbindung ist krystallwasserhaltiges α -Oxy- γ -picolin.

$C_6H_7ON + H_2O$. Ber. H_2O 14.17. Gef. H_2O 14.18.

Das α -Oxy- γ -picolin kann auch aus dem Rückstand von der Wasserdampf-Destillation des α -Chlor- γ -picolins durch Sättigen mit Kohlensäure, Verdampfen zur Trockne und weitere Verarbeitung, wie oben angegeben, gewonnen werden. Es wird durch Erhitzen mit $P Cl_5$ glatt in α -Chlor- γ -picolin umgewandelt.

Nitrierung des α -Amino- γ -picolins.

α -Nitramino- γ -picolin.

4.32 g Amino-picolin wurden unter Eiskühlung in 38 g Schwefelsäure (D. 1.84) gelöst, mit 4.3 g Salpetersäure (D. 1.4) in kleinen Anteilen versetzt und 1 Stde. stehen gelassen. Die Lösung wurde dann in 100 ccm Eiswasser gegossen und der sich ausscheidende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden sehr kleine, hellgelbe Prismen gewonnen, die bei 182° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 94 % der Theorie.

0.0907 g Sbst.: 21.7 ccm N (17° , 755 mm). — $C_6H_6N_2H.NO_2$. Ber. N 27.46. Gef. N 27.44.

Das α -Nitramino- γ -picolin ist in Wasser, Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln schwer löslich; in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien löst es sich leicht; in verd. Säuren ist es unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst es leicht und wandelt es bei Zimmertemperatur in zwei

isomere Nitro- α -amino- γ -picoline

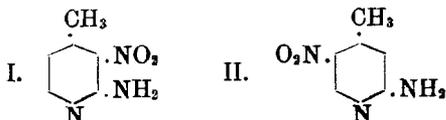
um: 4.6 g Nitramin wurden in 20 ccm Schwefelsäure (D. 1.84) gelöst, über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann in Eiswasser gegossen, mit Soda alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat samt überdestillierten Krystallen wurde angesäuert, eingedampft und alkalisch gemacht. Die sich ausscheidenden gelben Nadeln würden aus heißem Wasser umkrystallisiert. Sie lösen sich leicht in heißem Wasser, Alkohol und Säuren und schmelzen bei 136° . Ausbeute 1.1 g = 25 % der Theorie.

0.0933 g Sbst.: 22.0 ccm N (15° , 759 mm). — $C_6H_7O_2N_3$. Ber. N 27.46. Gef. N 27.36.

Das mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Isomere wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildeten sich gelbe Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich sind. Sie schmelzen bei 220° . Ausbeute 2.6 g = 56 % der Theorie.

0.1093 g Sbst.: 25.8 ccm N (15° , 760 mm). — $C_6H_7O_2N_3$. Ber. N 27.46. Gef. N 27.53.

Nach Analogie des Verhaltens der isomeren Nitro- α -amino- γ -picoline mit den entsprechenden Verbindungen des Pyridins ¹⁾ und α -Picolins ²⁾ besitzt das mit Wasserdämpfen flüchtige Nitro- α -amino- γ -picolin vom Schmp. 136° die Struktur der *o*-Nitro-amino-Verbindung I, das Isomere vom Schmp. 220° die Struktur der *p*-Nitro-amino-Verbindung II.



1) ²⁾ s. S. 791.