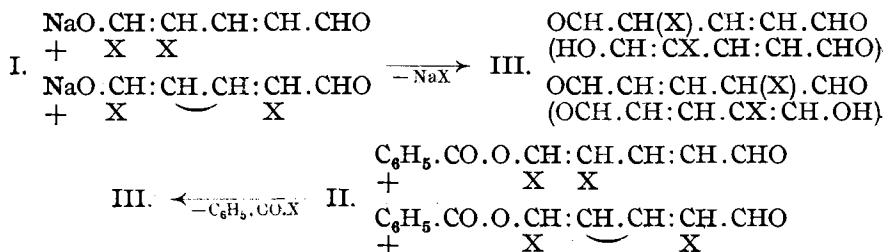


369. Paul Baumgarten: Die Einwirkung von Halogen auf Enolate des Glutaconsäuredialdehyds und die Synthese von β -Halogen-pyridinen.

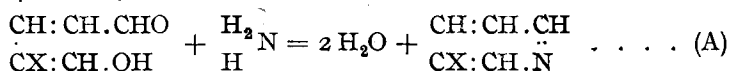
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. August 1925.)

Bei der Einwirkung von Halogen auf die einfacheren Abkömmlinge des *enol*-Glutaconaldehydes, das Natriumsalz oder die Benzoylverbindung des δ -Oxy- α, γ -butadien- α -aldehydes¹⁾, erfolgt keine Addition von Halogen an die Doppelbindung, sondern Substitution unter Bildung von Halogen-glutaconaldehyd und Abspaltung von Halogennatrium oder Benzoylhalogenid.



Auch die Erklärung des Vorganges mit der Formulierung des Glutaconaldehyds als α -Oxy-pyran verdient gerade wegen dessen inaktiveren, weniger zur Addition neigenden Charakters Beachtung. Es bleibt unentschieden, nach welchem Schema die Reaktion erfolgt, da die Halogen-Additionsprodukte, welche sich intermediär bilden könnten, sofort in den gleichen Halogen-glutaconaldehyd (oder in dessen tautomere Form) übergehen. Über die Stellung des Halogens in dem auf diese Weise entstandenen Halogen-glutaconaldehyd gibt die Umsetzung mit Ammoniak²⁾ Auskunft. Es entsteht hierbei im Sinne der Gleichung A β -Halogen-pyridin. Das nach dieser Synthese gewonnene



β -Brom-pyridin erweist sich als identisch mit dem von Ciamician und Dennstedt³⁾ aus Pyrrol dargestellten, während das gleicherweise bereitete Jod-pyridin von den beiden bisher bekannten Monojod-pyridinen⁴⁾ abweichende Eigenschaften aufzeigt, also β -Jod-pyridin sein muß. Die Stellung des Halogens in dem Halogen-glutaconaldehyd kann daher nur die an einem α -ständigen Kohlenstoffatom sein.

Die Einwirkung von Halogen auf das Natriumsalz des Oxy-butadien-aldehyds führte man in wäßriger oder methylalkoholischer Lösung aus; zur Halogenierung der Benzoylverbindung verwendete man Tetrachlorkohlenstoff oder Äther.

1) P. Baumgarten, B. **57**, 1625 [1924].

2) Hantzsch, B. **22**, 2835 [1889]; vergl. B. **57**, 1626 [1924].

3) B. **15**, 1174 [1882].

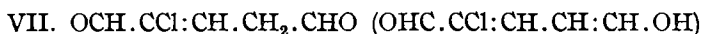
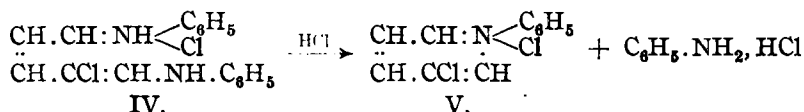
4) Haitinger, Lieben, M. **6**, 319: γ -Jod-pyridin; Tschitschibabin, C. **1916**, II 228: α -Jod-pyridin.

Bei der Chlorierung wurde auf Wasser als Lösungsmittel für das Natriumsalz des Oxy-aldehydes verzichtet, da die Hauptreaktion in einem anderen Sinne als nach I verläuft. Bei Verwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel hingegen läßt sich die Chlorierung durchführen. Der gebildete Chlorglutaconaldehyd wird mit salzsaurem Anilin als Dianilid IV ausgefällt. Tritt Chlor mit der Benzoylverbindung des *enol*-Glutaconaldehyds in Reaktion, so kann aus dem nach II entstandenen Reaktionsgemisch unter Vermittlung von Pyridin der δ -Benzoyloxy- γ -chlor- α , γ -butadien- α -aldehyd gewonnen werden.

Brom reagiert mit dem Natriumsalz auch in wäßriger Lösung unter Bildung des substituierten Aldehyds als Hauptprodukt. Zur Charakterisierung führt man ihn in das Benzoylderivat über. Der bei der Bromierung in Methylalkohol gebildete Bromglutaconaldehyd wird als Dianilid zur Abscheidung gebracht.

Die besten Resultate erzielt man bei der Jodierung. Es gelingt, den freien Jodglutaconaldehyd aus der wäßrigen Reaktionsflüssigkeit zu isolieren. Bemerkenswert ist das Dianilid des Jodglutaconaldehyds. Dieses bindet auch in alkohol. Lösung 2 Mol. Jodwasserstoff.

Die hier speziell bei der Chlorierung gewonnenen Ergebnisse können herangezogen werden zur Entscheidung der Konstitution des Chlorglutaconaldehyds, welcher nach Hantzsch⁵⁾ aus dem durch Einwirkung von Chlor auf alkalische Phenol-Lösung gebildeten Produkt dargestellt wird. W. Dieckmann⁶⁾ und Th. Zincke⁷⁾ erteilten ihm vor allem wegen seiner Umsetzung mit Ammoniak zu β -Chlor-pyridin⁸⁾ und der Zersetzung seines salzsauren Dianilids nach:



die Konstitution eines α -Chlorglutaconaldehydes oder eines Tautomeren, ohne eine der beiden möglichen Formeln VI und VII beweisen zu können. Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Verbindungen sind ihrer Bildung und Umsetzung gemäß nur von einem α -Halogenglutaconaldehyd der Formel III ableitbar. Da nun die Eigenschaften der durch direkte Chlorierung aus dem *enol*-Glutaconaldehyd gewonnenen Körper mit denjenigen der Verbindungen übereinstimmen, welche aus dem Aufspaltungsprodukt des Phenols erhalten werden, so kann der diesen zugrundeliegende α -Chlorglutaconaldehyd nur die Formel VI haben.

Beschreibung der Versuche.

Chlorierung des δ -Benzoyloxy- α , γ -butadien- α -aldehyds.

In die Suspension von 1 g Benzoylverbindung in absol. Äther leitete man unter Kühlung und Schütteln so lange trocknes Chlor ein, bis, von einer geringen Trübung abgesehen, Lösung eingetreten war. Das stark nach Benzoyl-

⁵⁾ B. 20, 2787 [1887]. ⁶⁾ B. 35, 3205 [1902], 38, 1650 [1905].

⁷⁾ A. 339, 193. ⁸⁾ Hantzsch, B. 22, 2835 [1889].

chlorid riechende Filtrat wurde mit 0.4 g Pyridin versetzt. Sofort schied sich ein weißer, schmieriger Niederschlag aus. Man erwärmte kurze Zeit und verdampfte den Äther. Der Rückstand wurde in heißem Alkohol gelöst, auf Zugabe von Wasser krystallisierte der δ -Benzoyloxy- γ -chlor- α, γ -butadien- α -aldehyd aus. Farblose Nadelchen aus Petroläther oder Toluol, Schmp. 127°.

0.1159 g Sbst.: 0.0717 g AgCl. — $C_{12}H_9O_5Cl$. Ber. Cl 14.99. Gef. Cl 15.3.

Die Verbindung erweist sich somit als identisch mit der von Dieckmann⁹⁾ beschriebenen.

Bei einem anderen Versuch chlorierte man die Lösung des Benzoyloxy-butadien-aldehyds in Tetrachlorkohlenstoff, bis die Gewichtszunahme der Aufnahme von 1 Mol. Chlor entsprach. Auch hier machte sich das nach II gebildete Benzoylchlorid durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar und konnte überdies durch Alkohol als Benzoesäure-ester nachgewiesen werden. Der entstandene α -Chlorglutaconaldehyd wurde als Dianilid IV identifiziert. Man gab zu der Reaktionsflüssigkeit 3 Mol. Anilin: 1 Mol. wurde vom Benzoylchlorid unter Bildung von Chlorwasserstoff und Benzanilid verbraucht, die übrigen 2 Mol. ergaben zusammen mit dem entstandenen Chlorwasserstoff das Dianil-Chlorhydrat IV. Dieses fiel als in Tetrachlorkohlenstoff unlösliches, rot violettes Krystallpulver aus. Man reinigte durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Mikroskopisch kleine Nadeln von heller rotvioletter Farbe, Schmp. 119° (unt. Zers.). Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1124 g Sbst.: 0.0996 g AgCl. — $C_{17}H_{16}N_2Cl$, HCl. Ber. Cl 22.22. Gef. Cl 21.9.

Dieselbe Verbindung, nur mit einem Wassergehalt, gewann man durch Chlorierung des Natriumsalzes des Oxy-butadien-aldehydes in methylalkoholischer Lösung. Man leitete das Chlor in der Kälte ein, bis die berechnete Gewichtszunahme von 1 Mol. Chlor (0.7 g bei 1.5 g Natriumsalz) erreicht war. Dabei entfärbte sich die braune Lösung fast gänzlich, und es schied sich Natriumchlorid aus. Beim Zugeben einer Lösung von 2 g Anilin in ca. 10 ccm Salzsäure (D. 1.12) trat starke Dunkelrotfärbung auf, und bald schied sich das salzsaure Dianilid krystallinisch aus. Ausbeute 1.2 g. Auch nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man die Substanz nur in Form heller, rotvioletter Nadelchen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium 2 Mol. Krystallwasser enthalten, von welchen eines beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure abgegeben wird.

0.1021 g Sbst.: 0.0821 g AgCl. — 0.1214 g Sbst.: 0.0060 g H_2O .

$C_{17}H_{16}N_2Cl$, HCl + 2 H_2O . Ber. Cl 19.97. Gef. Cl 19.89.

Bei Verlust von 1 H_2O : Ber. H_2O 5.07. Gef. H_2O 4.94.

Das aus dem Chlor-glutaconaldehyd von Hantzsch dargestellte salzsaure Dianilid wurde von W. H. Ince¹⁰⁾ zuerst auch in mikroskopisch kleinen Nadeln erhalten, nach dem Umkrystallisieren aber in dunkelroten Blättchen. Trotz dieser Abweichung ist der diesen beiden Verbindungen, der von Ince und der oben beschriebenen, zugrundeliegende Chlor-glutaconaldehyd identisch. Denn die Eigenschaften der aus den beiden salzsauren Dianiliden bereiteten freien Base stimmen überein.

Die Zersetzung des Dianilids in

N-Phenyl- β -chlor-pyridiniumchlorid (V)

und salzsaures Anilin erfolgte nach W. Dieckmann¹¹⁾ und Th. Zincke¹²⁾ durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure. Auch die weitere Verarbeitung über das Quecksilbersalz geschah, wie dort angegeben.

⁹⁾ B. 37, 4645 [1904].

¹⁰⁾ B. 23, 1480 [1890].

¹¹⁾ B. 38, 1653 [1905].

¹²⁾ A. 339, 197.

Man stellte das Chloroplatinat dar. Orangefarbene Krystallblätter nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, welche beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren. Schmp. 194° (unt. Zers.).

0.1641 g Sbst.: 0.0070 g H_2O . — $[C_{11}H_9NCl]_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.37. Gef. H_2O 4.27.

0.1457 g Sbst.: 0.0360 g Pt. — $[C_{11}H_9NCl]_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.73. Gef. Pt 24.71.

Diese Angaben stimmen mit denen von Zincke überein, weichen aber von denen Dieckmanns nicht unerheblich ab.

Die Einwirkung von Brom auf das Natriumsalz des Oxy-butadien-aldehyds

ließ sich, wie in der Einleitung erwähnt, auch in wäßriger Lösung durchführen. Man arbeitete unter Eiskühlung. Nach Zugabe der berechneten Menge Brom — auf 2 g $C_6H_5O_2Na + 2H_2O$ 2 g Brom — entfärbte sich die Lösung unter Bildung eines weißen Niederschlages. In diesem liegt zweifelsohne der freie α -Brom-glutaconaldehyd vor. Bei dem Versuche indessen, ihn abzuscheiden, verharzte er. Man führte ihn deswegen in sein Benzoylderivat über.

Zu diesem Zweck versetzte man die wäßrige Lösung mit Natronlauge, 0.5 g Natriumhydroxyd enthaltend, und schüttelte die nunmehr rote Lösung — Bildung des Natriumsalzes — mit 1.6 g Benzoylchlorid. Die entstandene hellgelbe Substanz wurde abgesaugt, gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 2 g.

δ -Benzoyloxy- γ -brom- α , γ -butadien- α -aldehyd

ist außer in Wasser in den gebräuchlichsten Mitteln löslich. Zu Warzen vereinigte, weiße Nadelchen nach Umkrystallisieren aus Petroläther, Schmp. 107.5° .

0.080 g Sbst.: 0.1509 g CO_2 , 0.0228 g H_2O . — 0.1157 g Sbst.: 0.0772 g AgBr.

$C_{12}H_9O_2Br$. Ber. C 51.25, H 3.23, Br 28.44. Gef. C 51.44, H 3.19, Br 28.40.

Auch bei Verwendung einer methylalkoholischen Lösung des Natriumsalzes des Oxy-butadien-aldehyds konnte der freie α -Brom-glutaconaldehyd nicht dargestellt werden. Dunstete man die nach der Behandlung mit Brom nahezu entfärbte Lösung im Vakuum ein, so hinterblieb neben Bromnatrium nur ein bräunlicher Sirup. Aus der Reaktionsflüssigkeit wurde daher der Brom-glutaconaldehyd in Form seines bromwasserstoffsäuren Dianilids, $C_6H_5.NH.CH:CBr.CH:CH.CH:NH(Br)C_6H_5$, durch Zugabe von 2.2 Mol. Anilin bei einem Ansatz von 1 Mol. Natriumsalz und 1 Mol. Brom und der genügenden Menge Bromwasserstoffsäure abgeschieden. Zur Erreichung einer möglichst großen Ausbeute wurde nach Einengen im Vakuum und Absaugen der ersten Krystallisation der Rest durch mit Bromwasserstoffsäure versetztes Wasser ausgefällt. Ausbeute ca. 80%. Man krystallisierte aus Alkohol um. Blaurote, mikroskopisch kleine Stäbchen, Schmp. nach raschem Erhitzen $135-136^{\circ}$ (unt. Zers.). Die Analysesubstanz wurde lange im Vakuum bei 56° getrocknet.

0.2020 g Sbst.: 0.1766 g AgBr. — $C_{17}H_{15}N_2Br$, HBr + H_2O . Ber. Br 37.51. Gef. Br 37.21.

β -Brom-pyridin.

Man bromierte das Natriumsalz des Oxy-aldehyds in wäßriger Lösung, stellte aus dem entstandenen Brom-glutaconaldehyd in derselben Lösung mit der berechneten Menge Natronlauge das Natriumsalz dar und destillierte nach Zugabe von festem Ammoniumacetat im Dampfstrom. Mit den Wasserdämpfen ging das Brom-pyridin über. Dieses wurde ausgeäthert und der

ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das zurückbleibende Öl destilliert. Sdp. 169° (762 mm). Wasserklares Öl von abgeschwächtem Pyridin-Geruch.

Es wurde in verd. Salzsäure gelöst und mit Platinchlorwasserstoffsäure das Chloroplatinat gefällt. Dieses wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 175° (unt. Zers.).

0.1763 g Stbst.: 0.0473 g Pt. — $[C_5H_5NBr]_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.89. Gef. Pt 26.83.

N-Phenyl-β-brom-pyridiniumjodid.

Man zersetzte das Dianil-Bromhydrat des Brom-glutaconaldehyds in der gleichen Weise, wie bei der entsprechenden Chlorverbindung angegeben ist, in alkohol. Lösung, jedoch unter Verwendung von Bromwasserstoffsäure. Die Trennung des Phenyl-brom-pyridiniumsalzes vom ebenfalls gebildeten Anilinsalz wurde nicht über das Quecksilberdoppelsalz, welches auf Zugabe einer gesättigten Sublimat-Lösung in weißen Nadeln auskrystallisierte, vollzogen, sondern durch Ausfällen mit Jodkalium-Lösung. Nach kurzem Stehen hatten sich gelbe Krystalle des Phenyl-brom-pyridiniumjodides ausgeschieden. Sie wurden aus Wasser umkrystallisiert. Leuchtend gelbe, derbe Krystalle, Schmp. 247° (unt. Zers.).

0.1247 g Stbst.: 0.1463 g AgBr + AgJ. — 0.1368 g Stbst.: 5.08 ccm N (28.5°, 755 mm [25°]).

$C_{11}H_8NBrJ$. Ber. AgBr + AgJ 0.1456, N 3.87. Gef. AgBr + AgJ 0.1463, N 4.06.

α-Jod-glutaconaldehyd (δ-Oxy-γ-jod-α, γ-butadien-α-aldehyd).

Eine Jod-Jodkalium-Lösung, 1.6 g freies Jod enthaltend, fügte man zu einer eisgekühlten Auflösung von 1 g Natriumsalz des Oxy-butadien-aldehyds in Wasser. Bei der Vermischung der dunkel gefärbten Flüssigkeiten trat Entfärbung ein, und es bildete sich ein rötlicher Niederschlag. Dieser wurde schnell abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Man extrahierte ihn bei Zimmertemperatur mit Äther, behandelte die ätherische Lösung mit Tierkohle und verdunstete den Äther im Vakuum. Der Jod-glutaconaldehyd hinterblieb in Form schwach bräunlich gefärbter Nadelchen, die bei ca. 90° unter Zersetzung schmelzen.

0.1164 g Stbst.: 0.1154 g CO₂, 0.0237 g H₂O. — 0.1403 g Stbst.: 0.1461 g AgJ.
C₅H₆O₂J. Ber. C 26.80, H 2.25, J 56.66. Gef. C 27.05, H 2.28, J 56.29.

δ-Benzoyloxy-γ-jod-α, γ-butadien-α-aldehyd

wurde aus der vorstehend beschriebenen Substanz, ohne sie zu isolieren, gleich in der Reaktionsflüssigkeit nach Zugabe der berechneten Menge Natronlauge und Benzoylchlorid dargestellt. Man krystallisierte aus verd. Alkohol oder aus Ligroin um. Zu Büscheln vereinigte Nadelchen von weißer, etwas gelbstichiger Farbe, Schmp. 127°.

0.1289 g Stbst.: 0.2089 g CO₂, 0.0340 g H₂O. — 0.1060 g Stbst.: 0.0762 g AgJ.
C₁₂H₉O₃J. Ber. C 43.90, H 2.77, J 38.69. Gef. C 44.20, H 2.95, J 38.86.

δ-Anilino-α, γ-butadien-α-[aldehyd-anil]-N, N'-Bishydrojodid, C₆H₅.NH₂(J).CH:CH.CH:CH.NH(J).C₆H₅.

Man jodierte 1 g Natriumsalz des Oxy-aldehyds in methylalkoholischer Lösung mit 1.6 g Jod, ebenfalls in Methylalkohol gelöst. Zu der gekühlten Reaktionsflüssigkeit gab man eine Lösung von Anilin-Jodhydrat — aus 1.4 g Anilin und 3.5 g Jodwasserstoffsäure (D. 1.70) — in Methylalkohol. Nach kurzer Zeit erstarrte die dunkelrote Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei. Ausbeute 3.4 g. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol zersetzte sich die

Substanz unter Verlust von Jodwasserstoff, ohne aber ein reines, um 1 Mol. Jodwasserstoff ärmeres Produkt zu liefern. Man analysierte deswegen die nicht umkrystallisierte, nur mit Methylalkohol gut ausgewaschene Substanz nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. Veilchenblaue, mikroskopisch kleine Nadeln. Schmp. 133—135⁰ (unt. Zers.).

o.1544 g Sbst.: 0.1676 g AgJ. — $C_{17}H_{16}N_2J$, 2HJ + H_2O . Ber. J 58.76. Gef. J 58.68.

N-Phenyl- β -jod-pyridiniumjodid.

Erhitzt man die alkohol. Lösung der vorstehend beschriebenen Verbindung mit Wasser, so wird schon nach kurzem Aufkochen die tiefdunkelrote Lösung hellbraun und durchsichtig. Dieser Farbumschlag hat seine Ursache in der Ringschließung des Dianilids zum Phenyljod-pyridiniumjodid unter Abspaltung von Anilin-Jodhydrat. Zur Isolierung des Phenyl-pyridiniumsalzes verdampfte man den Alkohol, kochte die nunmehr wäßrige Lösung kurze Zeit mit Tierkohle und filtrierte heiß. Aus dem Filtrat krystallisierten beim Erkalten gelbe Blättchen. Sie wurden aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 272⁰ (unt. Zers.).

o.1524 g Sbst.: 0.1743 g AgJ. — $C_{11}H_8NJ_2$. Ber. J 62.07. Gef. J 61.82.

β -Jod-pyridin.

4 g Natriumsalz des Oxy-aldehyds wurden in Methylalkohol mit 6.5 g Jod jodiert. Den entstandenen Jod-glutaconaldehyd führte man durch methylalkoholische Natronlauge, aus 0.6 g Natrium bereitet, in sein Natriumsalz über und erhitzte die Reaktionsflüssigkeit nach Zugabe von 5 g Ammoniumacetat am absteigenden Kühler. Nachdem der Methylalkohol abdestilliert war, versetzte man den Rückstand mit Wasser und destillierte das Jodpyridin im Dampfstrom. Das Destillat wurde ausgeäthert, der ätherische Auszug getrocknet und der Äther verdunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Abkühlen plötzlich. Ausbeute 1.7 g. Das β -Jod-pyridin ist in allen organischen Mitteln löslich, schwer löslich in Wasser. Man krystallisierte aus heißem Alkohol um, dem nach der Auflösung heißes Wasser zugesetzt wurde. Das Jod-pyridin schied sich zuerst meist ölig ab, erstarrte aber nach einiger Zeit, besonders nach Impfen mit etwas krystallisiertem Jod-pyridin. Weiße, seidig glänzende Kryställchen. Schmp. 53.5⁰. β -Jod-pyridin ist schon bei Zimmertemperatur sehr flüchtig.

Auf dieser Flüchtigkeit beruhen auch die etwas zu niedrigen Werte für Stickstoff und Jod.

0.2705 g Sbst.: 0.2881 g CO_2 , 0.0539 g H_2O . — 0.1213 g Sbst.: 6.95 ccm N (22⁰, 762 mm [21⁰]). — 0.2083 g Sbst.: 0.2336 g AgJ.
 C_5H_4NJ . Ber. C 29.27, H 1.97, N 6.83, J 61.92. Gef. C 29.05, H 2.23, N 6.54, J 60.62.

Das Chlorhydrat des β -Jod-pyridins wurde durch Eindunsten seiner salzsauren Lösung im Vakuum über Schwefelsäure erhalten. Weiße hygroskopische Nadeln. Aus diesem Salz fällt Platinchlorwasserstoffsäure das gelbe Chloroplatinat. Es wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt bei schnellem Anwärmen 211⁰ (unt. Zers.).

o.1229 g Sbst.: 0.0293 g Pt. — $[C_5H_4NJ]_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.81. Gef. Pt 23.84.