

331. A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Über die Kondensation des Crotonaldehyds mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.

(Eingegangen am 30. Juni 1927.)

Bei der Kondensation von Acetylen und von Acetaldehyd mit Ammoniak bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Aluminiumoxyd bilden sich, neben dem schon lange aus Acetaldehyd und Ammoniak erhaltenen Aldehyd-Kollidin, wie in unserem Laboratorium gefunden wurde, auch kleine Mengen von β -Kollidin. Die Darstellung dieser Substanz, die sich beim Abbau von Alkaloiden der Chinin- wie auch der Strychnin-Gruppe bildet und nach den Untersuchungen von W. Koenigs und von Rabe als Ausgangsprodukt für Synthesen von dem Chinin verwandten Substanzen dienen kann, durch eine so einfache Synthese besitzt ein nicht unbedeutendes Interesse. Deswegen war es von Wert, bequeme, für präparative Zwecke geeignete Bedingungen für die Synthese des β -Kollidins auszuarbeiten.

In dieser Hinsicht waren vor allem die Reaktionen des Crotonaldehyds mit Ammoniak zu untersuchen, weil man hoffen durfte, daß hier die Picolin-Fractionen wenn nicht völlig fehlen, so doch vielleicht in viel kleinerer Menge, als aus dem Acetaldehyd sich bilden würden, da für die Bildung von Picolinen nicht weniger als 1 Mol. Acetaldehyd, neben 1 Mol. Crotonaldehyd, notwendig ist. Dementsprechend konnte man dabei eine wesentliche Vergrößerung der Kollidin-Fractionen erwarten.

Die von uns ausgeführten Versuche zeigten, daß die obigen Erwartungen, wenn auch nicht in vollem Maße, so doch in einem gewissen Grade, erfüllt wurden. Im besonderen erreichen hier die relativen Mengen der Picolin-Fractionen, die sich hier nur infolge einer partiellen Dekondensation des Crotonaldehyds zum Acetaldehyd bilden konnten, nur ungefähr die Hälfte vom Gewicht der Rohbasen, während sie bei der Kondensation von Acetaldehyd nicht weniger als $\frac{2}{3}$ der gesamten Menge der rohen Basen ausmachen. Dagegen ist hier die Menge der Kollidin-Fractionen, die bei der Kondensation von Acetaldehyd nicht mehr als $\frac{1}{4}$ der Rohbasen beträgt, fast gleich der Menge der Picolin-Fractionen, und außerdem enthalten — was besonders wichtig ist — die Kollidin-Fractionen hier als Hauptprodukt nicht das Aldehyd-Kollidin, sondern das β -Kollidin. Demgemäß stellt die Kondensation des Crotonaldehyds mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd für präparative Zwecke stets eine verhältnismäßig bequeme, bisweilen sogar die beste synthetische Darstellungsmethode des β -Kollidins dar.

Während es unmöglich war, aus dem Kondensationsprodukt des Acetaldehyds oder des Paraldehyds mehr als 2% der theoret. Menge β -Kollidin als reines Pikrat abzuschneiden, konnten wir hier schon nach 1-maliger Behandlung der Basen aus den Mutterlaugen der Pikrate leicht etwa 7.5% der theoret. Menge, oder 15% der rohen Basen, an reinem β -Kollidin-Pikrat erhalten; bei der erschöpfenden Aufarbeitung der Mutterlaugen wird man vielleicht sogar ungefähr 10% d. Th. an β -Kollidin-Pikrat (entspr. 20% der Rohbasen) gewinnen können.

Beschreibung der Versuche.

Durch ein kupfernes, 2 cm breites und 80 cm langes Rohr, welches mit körnigem, aus seinem Hydrat dargestelltem Aluminiumoxyd gefüllt war,

wurden 580 g Crotonaldehyd mit der Geschwindigkeit von 30 g pro Stunde und ein Ammoniak-Strom von 30 ccm in der Minute (oder 14 g pro Stunde) bei 330—340° hindurchgeleitet. Dabei haben wir 550 g des rohen Kondensats erhalten.

Das Kondensat wurde mit Salzsäure versetzt, die salzsaure Lösung von neutralen Produkten abgetrennt und dann mit Ätznatron versetzt. Die ausgeschiedenen Basen wurden von der alkalisch-wäßrigen Lösung getrennt und mit Pottasche und dann mit Bariumoxyd getrocknet. So wurden 250 g Rohbasen erhalten.

Nach 4-maliger Fraktionierung mit einem großen Dephlegmator ergaben sich folgende Fraktionen:

1. Von 100—124°: 10 g	6. Von 170—180°: 12 g
2. „ 124—134°: 18 g	7. „ 180—190°: 24 g
3. „ 134—142°: 39 g	8. „ 190—202°: 34 g
4. „ 142—152°: 28 g	9. „ 202—210°: 8 g
5. „ 152—176°: 13 g	10. „ 210—250°: 50 g.

Die niedriger siedenden Fraktionen bestehen aus α - und γ -Picolin, deren Trennung auf die in der Abhandlung von Tschitschibabin und Moschkin¹⁾ beschriebene Weise ausgeführt wurde. Die Kollidin-Fraktionen 5—9 wurden einer fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure und darauffolgendem Umkrystallisieren der Pikrate aus Essigester unterworfen, wie es l. c. ebenfalls beschrieben ist. Die theoretischen Mengen Pikrinsäure wurden in 3 gleichen Teilen zugesetzt.

Fraktion 5 (152—170°) gab bei der ersten Fällung das Aldehyd-Kolloidin-Pikrat. Die zweite und die dritte Fällung lieferten schwer krystallisierende Gemische. Fraktion 6 (170—180°) ergab Aldehyd-Kollidin-Pikrat nur bei der ersten Fällung. Die zweite und dritte Fällung lieferte Gemische von Aldehyd-Kollidin- und β -Kollidin-Pikrat, welche durch Abschlämmen getrennt wurden. Fraktion 7 (180—190°) ergab bei der ersten und zweiten Fällung ein β -Kollidin-Pikrat, welches schon nach 1-maligem Umkrystallisieren völlig rein war (Schmp. 149°). Die dritte Fällung führte zu einem schwer krystallisierenden Gemisch. Auch die Fraktion 8 (190—202°) ergab bei den beiden ersten Fällungen reines β -Kollidin-Pikrat, während die dritte Fällung wiederum ein schwer krystallisierendes Gemisch lieferte.

Im ganzen wurden aus den Fraktionen 5—8 durch nur 1-malige fraktionierte Fällung und darauf folgendes Umkrystallisieren 86 g β -Kollidin-Pikrat und nur 15 g Aldehyd-Kollidin-Pikrat in reinem Zustand erhalten.

Aus den Mutterlaugen der Pikrate aus den vier oben angegebenen Fraktionen wurden die Basen abgeschieden und nach 3-maligem Fraktionieren zum zweiten Male mit Pikrinsäure fraktioniert gefällt. Dabei gelang es, noch 12 g β -Kollidin- und 10 g Aldehyd-Kollidin-Pikrat in reinem Zustande zu erhalten. Die Mutterlaugen der Pikrate aus den Picolin-Fraktionen, die noch kleine Mengen von Kollidinen enthalten können, wurden nicht untersucht.

Fraktion 9 (202—210°) gab bei der ersten Fällung nur β -Kollidin-Pikrat. Nach dem Umkrystallisieren wurden 10 g Pikrat vom Schmp. 149° erhalten. Die zweite und die dritte Fällung lieferten schwer krystallisierende Gemische.

Im ganzen wurden mit Hilfe der oben beschriebenen Operationen 108 g β -Kollidin-Pikrat (entspr. 37.2 g der Base) und 25 g Aldehyd-Kollidin-Pikrat (entspr. 8.6 g der Base) in reinem Zustande erhalten.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 109 [1924]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **54**, 611 [1924].

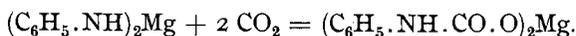
Außer diesen beiden Pikraten wurden noch 2 g eines Pikrats vom Schmp. 163—164° in glänzenden, hellgelben Blättchen gewonnen. Dieses Pikrat wurde aus den Produkten der dritten Fällung von den Fraktionen 180—190° und 190—202° erhalten. Anfänglich gaben diese Fällungen dicke Öle, die aber nach 5—6 Tagen zum Teil krystallisierten. Die abgesogenen und mit Äther gewaschenen Krystalle wurden mehrmals aus Essigester umkrystallisiert. Sie bildeten dann Nadeln, die an der Luft braun wurden, und gaben Schmelzpunkts-Depressionen mit den Pikraten zweier Kollidine von unbekannter Struktur, welche sich aus dem Kondensationsprodukt von Acetaldehyd mit Ammoniak abscheiden ließen: 1. vom Schmp. 132—133° und 2. vom Schmp. 163—164°. Leider konnten wir nicht eine Schmelzpunkts-Mischprobe mit dem dritten Kollidin-Pikrat unbekannter Struktur aus Acetaldehyd machen, welches ebenfalls den Schmp. 163—164° hat, da wir über eine Probe dieses letzteren Pikrats nicht mehr verfügten.

332. A. P. Terentiew und A. M. Rubinstein: Die Kern-Carboxylierung von aromatischen Aminen.

[Aus d. Laborat. für organ. u. analyt. Chem. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 18. Juni 1927.)

Die primären aromatischen Amine reagieren mit aktiviertem Magnesium¹⁾, indem sie ein Atom Wasserstoff in der Aminogruppe gegen Metall austauschen. Die so erhaltenen Magnesium-anilide ziehen bei niedrigerer Temperatur begierig Kohlendioxyd an und gehen dabei in Salze der Carbamidsäure über:



In gleicher Weise reagieren Magnesium-jodanilide²⁾, die durch Einwirkung von Magnesium-jodmethyl auf Anilin erhalten werden. Beim Erhitzen auf 200° und darüber werden diese Verbindungen zersetzt. Am häufigsten verwandeln sie sich hierbei in die entsprechenden Derivate des Harnstoffs:



Die aufgenommene Carbonylgruppe bleibt dabei an den Stickstoff gebunden. Ein ähnliches Verhalten wurde von Houben bei Magnesium-jodarylen³⁾, sowie von Erdmann und van der Smissen⁴⁾ bei Calcium-aniliden und von dem einen von uns⁵⁾ bei Magnesium-aniliden beobachtet.

Houben versuchte dann, durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200° oder durch Kochen mit Dimethyl-anilin die Carboxylgruppe in den Kern überzuführen. Mit primären Aminen ist ihm diese Umlagerung nicht gelungen, bei sekundären Aminen ist diese Reaktion dagegen durchführbar, und Houben konnte auf diesem Wege aus Monomethyl-anilin *p*-Methyl-

1) Das Magnesium-Pulver wurde zu diesem Zweck nach Terentiew, Ztschr. anorgan. Chem. **162**, 349 [1927], mit etwas Jod stark erhitzt.

2) Houben, B. **37**, 3978 [1904], **38**, 3017 [1905]; Houben und Schottmüller, B. **42**, 3729 [1909].

3) l. c.

4) A. **361**, 32 [1908].