

Isolierung des Eisencarbonylwasserstoffs.

Um das bei der genannten Säure-Reaktion entstehende, flüchtige Eisencarbonylhydrid zu isolieren, muß auf peinlichsten Sauerstoff-Ausschluß und rasche Tiefkühlung der entweichenden Gase geachtet werden. Die Zersetzung mit verd. Schwefelsäure führt man daher im Hochvakuum einer am Ende der Apparatur (S. 2836) befindlichen Diffusions-Quecksilberpumpe durch. Zwischen Reaktionsgefäß und Pumpe befindet sich eine Reihe von Stockschen Vorlagen, die — zur Kondensation der Feuchtigkeit oder von Fremdgasen — auf -20° , -40° und -80° gekühlt sind. Das Hydrocarbonyl, das sich bereits bei -80° kondensiert, wird schließlich noch in eine auf -190° (Stickstoff) gekühlte Falle umdestilliert.

Um das Carbonylhydrid, das sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur rasch zersetzt (S. 2834), einwandfrei zu identifizieren, wurde noch eine Eisen-Bestimmung durchgeführt. Hierzu wird es in eine zuvor tarierte, möglichst leichte Stocksche Falle (-190°) eindestilliert. Der Inhalt der Vorlage, deren Ansätze mit gutem Hochvakuum-Hähnen versehen sind, muß so groß sein, daß nach der Selbstersetzung des Hydrids unter Wasserstoff-Entbindung noch Unterdruck herrscht. Die Menge eindestillierten Hydrocarbonyls wird durch Wägung bei gewöhnlicher Temperatur festgestellt, nachdem das Hydrid unter Abscheidung von Penta- und rotem Tricarbonyl, das gleichmäßig die Gefäßwände bedeckt, schon zerfallen ist. Alsdann wird das gesamte Eisen durch Einlassen von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd als Eisen(III)-hydroxyd ausgefällt. Entsteht nunmehr Überdruck infolge der freiwerdenden Gase (O_2 aus dem H_2O_2 , CO , CO_2), so dürfen dieselben nicht einfach abgeblasen werden, bevor das Pentacarbonyl quantitativ zersetzt ist; es wurde hierbei auch eine mit Wasserstoffsuperoxyd beschickte zweite Vorlage vorgeschaltet, durch die man die noch carbonyl-haltigen Gase langsam entweichen läßt. Das gesamte Eisenhydroxyd wird schließlich mit verd. Salzsäure wieder gelöst und das Eisen wie üblich bestimmt.

0.2606 g Subst.: 0.1215 g Fe_2O_3 . — $Fe(CO)_4H_2$. Ber. Fe 32.88. Gef. Fe 32.61.

Der Eisencarbonylwasserstoff wird am einfachsten auf Grund der Basen-Reaktion des Eisenpentacarbonyls⁴⁾ aus Alkalilauge und Pentacarbonyl dargestellt und kann hierbei auch in größerer Menge isoliert werden. Seine Analyse, besonders hinsichtlich der verschiedenen Möglichkeiten der exakten Wasserstoff-Bestimmung, sowie seine Eigenschaften werden in anderem Zusammenhang mitgeteilt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. In gleicher Weise danken wir auch der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg und der I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Ludwigshafen.

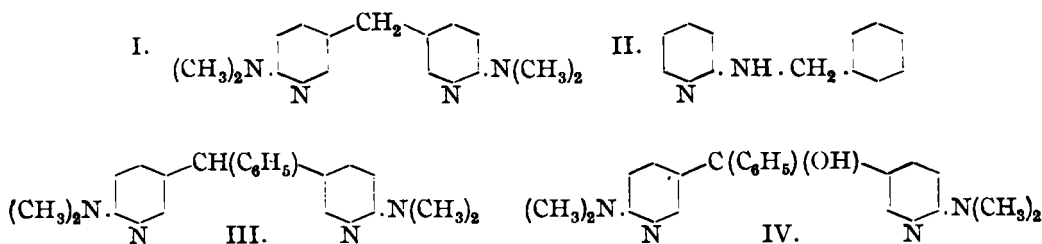
465. A. E. Tschitschibabin und I. L. Knunjanz:
Über die Einwirkung von Aldehyden auf das α -Amino-pyridin
und auf das α -Dimethylamino-pyridin.

(Eingegangen am 21. Oktober 1931.)

Vor einiger Zeit haben wir gefunden¹⁾, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das α -Amino-pyridin in Ameisensäure gleichzeitig zwei Reaktionen eintreten: 1) Kondensation unter Bildung eines Di-pyridylmethan-Derivats und 2) Methylierung der Aminogruppe, so daß sich als

¹⁾ Tschitschibabin, Knunjanz, B. 62, 3048 [1929].

Endprodukt dieser beiden Reaktionen das *p,p'*-Tetramethyldiamino-dipyridyl-methan I bildet.



Es war nun von Interesse, die Einwirkung auch anderer Aldehyde auf das α -Amino-pyridin unter den obigen Bedingungen zu untersuchen. Hierbei zeigte sich, daß bei der Reaktion von aromatischen Aldehyden mit α -Amino-pyridin in Ameisensäure keine Kondensation eintritt und nur die der Methylierung analoge Reaktion vor sich geht, jedoch mit dem Unterschied, daß in der Aminogruppe des Amino-pyridins nur ein Wasserstoffatom durch das aromatische Radikal ersetzt erscheint, weil die primär entstandene Schiffsche Base sogleich reduziert wird; auf diese Weise können mit vortrefflichen Ausbeuten sekundäre Amine, z. B. das Benzylamino-pyridin (II) und seine Derivate, dargestellt werden: aus dem Anisaldehyd das α -[*p*-Methoxybenzyl-amino]-pyridin und aus dem Piperonal das α -[3,4-Methylenedioxybenzyl-amino]-pyridin. Es ist interessant, daß die untersuchten *o*-substituierten Derivate des Benzaldehyds, namentlich der *o*-Nitrobenzaldehyd und Salicylaldehyd, unter denselben Bedingungen mit dem α -Amino-pyridin nicht reagieren.

Außerdem haben wir gefunden, daß beim Erwärmen von Benzaldehyd mit α -Dimethylamino-pyridin und Zinkchlorid eine Reaktion verläuft, die der Kondensation des Benzaldehyds mit dem *N*-Dimethyl-anilin analog ist und zum Phenyl-bis-[α -dimethylamino-pyridyl]-methan (III) führt. Dieses Analogon des Leuko-malachitgrüns konnte in saurer Lösung durch Bleiperoxyd zum Carbinol IV oxydiert werden, das als eine Malachitgrünbase mit zwei Pyridinkernen erscheint. Diese Substanz aber, die in ihren Pyridinkernen zwei Dimethylamino-gruppen enthält, hat nicht die Fähigkeit, mit Säuren echte Farbstoffe zu bilden. Diese Tatsache erscheint als neuer Beweis zugunsten der von uns geäußerten Vermutung, daß der in den α -Stellungen substituierte Pyridinkern weniger als der substituierte Benzolkern zu chinoiden Umwandlungen befähigt ist.

Im Anschluß an diese Versuche wurde gelegentlich das bisher noch unbekanntes Formylderivat des α -Amino-pyridins dargestellt.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung von α -Benzylamino-pyridin: 15 g α -Amino-pyridin vom Schmp. 58° wurden in 30 ccm wasser-freier Ameisensäure aufgelöst und 17 g frisch destillierter Benzaldehyd zugesetzt. Das Gemisch wurde 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und mit Ätznatron neutralisiert.

Dabei fiel das α -Benzylamino-pyridin als krystallinische Masse aus; mit Wasser gewaschen und dann getrocknet, wog diese 26.5 g (d. s. 90% der theoret. Menge). Nach dem Umlösen aus Alkohol oder Äther bildet das Produkt weiße Nadeln vom Schmp. 94°; Mischproben mit dem α -Benzylamino-pyridin²⁾ zeigten denselben Schmelzpunkt.

2. α -[*p*-Methoxybenzyl-amino]-pyridin: Äquivalente Mengen Anisaldehyd und α -Amino-pyridin, im 3-fachen Gewicht wasser-freier Ameisensäure gelöst, wurden am Rückflußkühler 8–9 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Salzsäure versetzt, und dann wurden die neutralen Produkte mit Äther extrahiert. Die salzsaure Lösung wurde unter Abkühlen mit Natronlauge alkalisiert. Dabei fiel eine ungefärbte, krystallinische Masse aus, die aus Alkohol durch Versetzen mit Wasser umgelöst wurde. Das α -[*p*-Methoxybenzyl-amino]-pyridin krystallisiert dabei in ungefärbten Blättchen vom Schmp. 128°. Ausbeute 80–85% d. Th.

0.1031 g Sbst.: 0.2748 g CO₂, 0.0613 g H₂O. — 4.250 mg Sbst.: 0.501 ccm N (23°, 756 mm).

C₁₃H₁₄ON₂. Ber. C 72.89, H 6.54, N 13.09. Gef. C 72.70, H 6.61, N 13.21.

3. α -[3.4-Methylenedioxybenzyl-amino]-pyridin: Äquivalente Mengen α -Amino-pyridin und Piperonal wurden, in der 3-fachen Menge wasser-freier Ameisensäure gelöst, 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Als das Gemisch nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und mit Ätznatron alkalisiert wurde, fiel ein fast ungefärbter Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wurde. Die Ausbeute an rohem [Methylenedioxybenzyl-amino]-pyridin war = 70% d. Th. Das aus wäßrigem Alkohol oder aus Äther umkrystallisierte Produkt stellte derbe, ungefärbte Nadeln vom Schmp. 99–100° dar.

0.1242 g Sbst.: 0.3107 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 5.103 mg Sbst.: 0.55 ccm N (21°, 747 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₂. Ber. C 68.42, H 5.26, N 12.28. Gef. C 68.22, H 5.31, N 12.28.

Formyl-Derivat des α -Amino-pyridins: Äquimolekulare Mengen α -Amino-pyridin und wasser-freier Ameisensäure wurden vorsichtig in einem Claisenschen Kolben so lange erwärmt, bis die Bildung von Wasser aufgehört hatte. Dann wurde das Gemisch in demselben Kolben unter vermindertem Druck destilliert. Die erste Fraktion, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte, stellte wie es scheint, das Formiat des α -Amino-pyridins dar. Die Hauptfraktion siedete unter 15 mm Druck bei 161–162° und war das α -Formylamino-pyridin. Nach dem zweiten Destillieren unter vermindertem Druck schmolz das Produkt scharf bei 71° und war nunmehr vollkommen rein.

0.1824 g Sbst.: 0.3936 g CO₂, 0.0761 g H₂O.

C₆H₈ON₂. Ber. C 59.01, H 4.91. Gef. C 59.00, H 4.63.

Einwirkung von Benzaldehyd auf α -Dimethylamino-pyridin: 10 g Pyridin-Derivat, 4.5 g frisch destillierter Aldehyd und 3 g gepulvertes wasser-freies Zinkchlorid wurden in einem zugeschmolzenen Rohr 6 Stdn. auf 230–240° erhitzt. Dann wurde der Inhalt des Rohres in verd. Salzsäure gelöst, die neutralen Produkte mit Äther extrahiert, die salzsaure Lösung

²⁾ Tschitschibabin, R. Konowalowa, A. Konowalowa, B. 54, 820, 822 [1921].

mit einem Überschuß an Ätznatron zerlegt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzener Pottasche getrocknet und dann filtriert. Der nach Abdestillieren des Äthers übrig gebliebene Rückstand erstarrte zum Teil krystallinisch. Er wurde abgesogen und aus Ligroin umkrystallisiert. Dabei schieden sich 6 g völlig reinen, in langen Nadeln vom Schmp. 130—131° krystallisierenden Bis-[α -dimethylamino-pyridyl]-phenyl-methans (III) aus, das sich in konz. Schwefelsäure ohne Färbung auflöste.

2.471 mg Subst.: 0.376 ccm N (25°, 754 mm). — $C_{21}H_{24}N_4$. Ber. N 16.86. Gef. N 17.01.

Oxydation des Bis-[α -dimethylamino-pyridyl]-phenyl-methans: 3 g der Base wurden in 10 ccm Salzsäure vom spezif. Gew. 1.19 aufgelöst; die Lösung wurde mit Wasser bis auf 300 ccm verdünnt und nach dem Abkühlen auf 0° in kleinen Portionen unter starkem Umrühren allmählich mit der theoretischen Menge Bleidioxid, das in Wasser suspendiert war, versetzt. Dann wurde das Blei mit Schwefelsäure gefällt, das Bleisulfat abfiltriert und das Gemisch mit Natronlauge alkalisch gemacht. Der ausgefällte Niederschlag wurde abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2.5 g. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther gelang es, das völlig reine Bis-[α -dimethylamino-pyridyl]-phenyl-carbinol (IV) in gelblichen Nadeln vom Schmp. 123—124° zu erhalten.

5.720 mg Subst.: 15.210 mg CO₂, 3.741 mg H₂O.

$C_{21}H_{24}ON_4$. Ber. C 72.42, H 6.89. Gef. C 72.51, H 7.27.

Das Carbinol löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Färbung. Auch mit konz. Salzsäure bilden sich tief rote Lösungen. Diese Lösungen entfärben sich beim Verdünnen mit Wasser, werden aber auf Zusatz von konz. Säuren wieder rot. Es gelingt jedoch nicht, die einfachen Salze in gefärbtem Zustande zu erhalten; als wir z. B. zur alkohol. Lösung des Carbinols eine ebenfalls alkohol. HCl-Lösung und dann Äther zusetzten, fiel ein ungefärbter Niederschlag aus, der ohne Zweifel das Chlorhydrat des Carbinols war.

466. A. E. Tschitschibabin und M. Plaschenkowa:

2-[3'.4'-Dioxy-phenyl]-pyrimidazol.

(Eingegangen am 21. Oktober 1931.)

Die vorliegende kleine Arbeit ist ein Teil-Ergebnis der Versuche unseres Laboratoriums, Substanzen synthetisch aufzubauen, von welchen eine starke physiologische Wirkung erwartet werden durfte, und zwar wegen der Anwesenheit von Gruppierungen in ihren Molekeln, die in natürlichen, stark physiologisch wirksamen Alkaloiden häufiger vorkommen. Als solche Substanz mußte ohne Zweifel das 2-[3'.4'-Dioxy-phenyl]-pyrimidazol (I) erscheinen, welches in seiner Molekel zwei miteinander kondensierte Pyridin- und Imidazolkerne und außerdem einen Benzolkern mit zwei benachbarten Hydroxylen enthält.

Das Chlorhydrat dieser Base bildet sich leicht bei der Einwirkung von Chloraceto-brenzcatechin auf das α -Amino-pyridin, gemäß