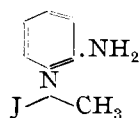


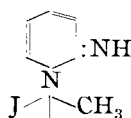
81. I. L. Knunjanz: Über Kondensationen aliphatischer Oxyde mit α -Amino-pyridin.

[Ausd. Institut für Untersuchung u. Synthese pflanzlicher u. tierischer Substanzen, „Lassin“,
d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R.,
(Eingegangen am 11. Januar 1935.)]

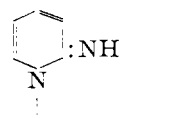
Unter den von A. E. Tschitschibabin und mir genau untersuchten Alkylierungs-Reaktionen des α -Amino-pyridins¹⁾ ist die Frage der Alkylierung mit aliphatischen Oxyden ununtersucht geblieben. Es ist früher²⁾ von Tschitschibabin gezeigt worden, daß die alkalische Zersetzung der Anlagerungs-Produkte von Alkylhalogeniden an α -Amino-pyridin bzw. α - und γ -Amino-chinolin zur Bildung von Alkyl-pyridon-aminen bzw. -chinolon-aminen führt. Der Mechanismus dieser Reaktion der bevorzugten Bildung von Alkyl-pyridon-aminen kann wie folgt ausgedrückt werden: 1) Das Alkylhalogenid lagert sich an den Kern-Stickstoff unter Bildung des α -Amino-pyridin-Halogenalkylats (I); bei der Einwirkung von Alkali geht



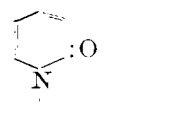
I.



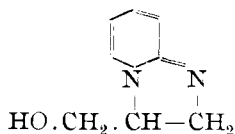
II.



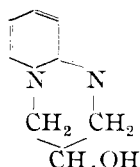
III.



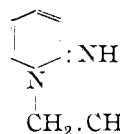
IV.



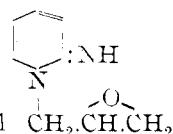
V.



VI.



VII.



VIII.

letzteres dann in Alkyl-pyridon-imin über, oder 2) das α -Amino-pyridin reagiert in seiner Pyridon-imin-Form und liefert ein Salz des Alkyl-pyridon-

¹⁾ Tschitschibabin u. Knunjanz, B. **61**, 427, 2215 [1928], **62**, 3048, 3053 [1929], **64**, 2839 [1931].

²⁾ Tschitschibabin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **53**, 213 [1921].

imins (II). Die Frage nach dem einen oder dem anderen Reaktionsverlauf bleibt offen. Die Reaktion der Alkylierung mit Oxyden, die zu den Reaktionen der Anlagerung von Verbindungen mit aktivem Wasserstoffatom an Oxyde gehört, kann zum Teil die Frage über den Zustand des α -Amino-pyridins im Augenblick der Reaktion beleuchten: bei der Einwirkung von wasserfreiem Äthylenoxyd auf α -Amino-pyridin entsteht [β -Oxy-äthyl]-pyridon-imin (III), das bei der Hydrolyse mit Alkali [β -Oxy-äthyl]-pyridon (IV) bildet. Die Tatsache, daß ein *N*-Derivat gebildet wird, spricht also für das Vorhandensein eines Wasserstoffatoms am Kern-Stickstoff, d. h. für die Pyridon-imin-Form im Augenblick der Reaktion. Das Wasserstoffatom am Kern-Stickstoff kann man für aktiver halten als den Wasserstoff der Iminogruppe.

Das Epichlorhydrin bildet mit α -Amino-pyridin nur 1,2-Divinylen-tetrahydro-5-oxypyrimidin (VI). Von den beiden theoretisch möglichen, zur Bildung des [Oxy-methyl]-dihydro-pyrimidazols V bzw. VI führenden Reaktions-Richtungen muß man an dem Wege festhalten, der über das Zwischenprodukt VII zum 1,2-Di-vinylen-tetrahydro-5-oxypyrimidin VI führt. Der Weg über VIII zu VI scheint unmöglich zu sein, da die Iminogruppe zur Anlagerung von Oxyden nicht fähig ist, was daraus folgt, daß bei der Einwirkung von überschüssigem Äthylenoxyd auf α -Amino-pyridin kein Bis-[β -oxy-äthyl]-pyridon-imin entsteht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation des Äthylenoxyds mit α -Amino-pyridin. 60 g α -Amino-pyridin vom Schmp. 58° wurden in 100 ccm Methanol gelöst und mit einem Gemisch von 31 g wasser-freiem Äthylenoxyd und 70 ccm Methanol versetzt. Das Gemisch wurde 2 Tage bei 15—20° stehen gelassen, dann im Vakuum destilliert. Nachdem das Methanol und das nicht in Reaktion getretene α -Amino-pyridin abdestilliert waren, ging restlos ein dickes Öl vom Sdp.₁₇ 184—185° über, dessen Dampf grün gefärbt war. Als das Öl in der Vorlage abgekühlt wurde, erstarrte es krystallinisch. Nach dem Umlösen aus Benzol hatte das Produkt den Schmp. 112—113°. Das [β -Oxy-äthyl]-pyridon-imin zerfließt in Wasser, in dem es sich in jedem Verhältnis löst. Die Ausbeute betrug 24 g.

0.1010 g Sbst.: 0.2260 g CO₂, 0.0655 g H₂O.

C₇H₁₀ON₂. Ber. C 60.79, H 7.24. Gef. C 61.01, H 7.20.

Hydrolyse des [β -Oxy-äthyl]-pyridon-imins: 5 g der Base wurden in 25 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und am Rückfluß-Kühler so lange (7—8 Stdn.) gekocht, bis die Ammoniak-Entwicklung aufhörte. Nachdem die Masse abgekühlt war, wurde sie mit Kohlendioxyd gesättigt, im Vakuum zur Trockne eingedampft und dann mit heißem Chloroform extrahiert. Nach dem Abdampfen des Chloroforms erstarrte der Rückstand krystallinisch. Das Produkt wurde im Vakuum destilliert (Sdp.₉ 185°) und aus absol. Benzol umgelöst: Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 100°; in Wasser leicht, in organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

0.1507 g Sbst.: 0.3346 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.1352 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 760 mm).

C₇H₉O₂N. Ber. C 60.43, H 6.48, N 10.07.

Gef. „ 60.55, „ 6.41, „ 10.34.

Kondensation des Epichlorhydrins mit α -Amino-pyridin. 10 g α -Amino-pyridin wurden in 15 ccm absol. Äthylalkohol gelöst und 5.5 g Epichlorhydrin hinzugefügt. Nach 2-tägigem Stehenlassen wurden einige ccm absol. Benzols zur Reaktionsmischung hinzugegossen. Nach 12 Stdn. krystallisierten aus der Lösung lange Tafeln einer farblosen Substanz, die abgesaugt und aus absol. Alkohol umgelöst wurden: Farblose, große, tafelige Nadeln vom Schmp. 190°; sehr leicht in Wasser, schwer in absol. Alkohol löslich und in den meisten anderen organischen Mitteln unlöslich. Die Ausbeute betrug 7 g. Die Verbindung enthält Chlor-Ionen.

0.1819 g Sbst.: 0.3410 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 15.74 ccm N (24°, 775 mm).

C₈H₁₁ON₂Cl. Ber. C 51.42, H 5.89, N 15.01.

Gef. „ 51.13, „ 6.06, „ 14.95.

Das Chloroplatinat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 215° (unt. Zers.).

0.1599 g Sbst.: 0.0435 g Pt.

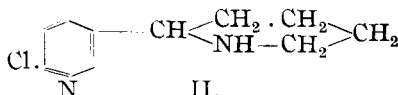
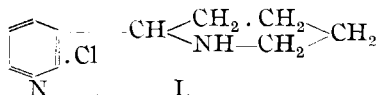
2C₈H₁₀ON₂·2HCl, PtCl₄. Ber. Pt 27.20. Gef. Pt 27.46.

Die aus dem Hydrochlorid als dickes Öl isolierte Base entwickelt beim Kochen mit Alkali kein Ammoniak.

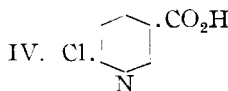
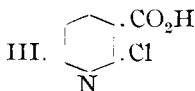
82. M. J. Kabatschnik und M. M. Katznelson: Über die Struktur der isomeren Chlor-anabasine.

[Aus d. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R. zur Erforschung u. Synthese pflanzl. u. tierisch. Produkte „Lassin“.]
(Eingegangen am 11. Januar 1935.)

In unseren Arbeiten über die Aminierung des Alkaloids Anabasin mit Natrium-amid¹⁾ haben wir zwei isomere Chlor-anabasine (I und II) beschrieben. Das α -Chlor-anabasin (I) wurde durch Diazotieren des α -Amino-anabasins vom Schmp. 89.5—90° in wäßriger, mit Chlorwasserstoff



gesättigter Lösung mittels Natriumnitrits erhalten; es hatte den Schmp. 58.5—59.5° und den Sdp.₁ 126°. Das α' -Chlor-anabasin (II) wurde durch Diazotieren des α' -Amino-anabasins vom Schmp. 109° unter denselben Bedingungen gewonnen; es hatte den Schmp. 99.5—100°. Die Struktur der beiden Isomeren wurde durch deren Oxydation mit Kaliumpermanganat festgestellt: dabei entstand aus α -Chlor-anabasin (I) die α -Chlor-nicotinsäure (III) vom Schmp. 192—193°, aus α' -Chlor-anabasin (II) dagegen die α' -Chlor-nicotinsäure (IV) vom Schmp. 197—198°²⁾:



¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences de l'U. R. S. S. I, Nr. 7, 406 [1934], 4, 44 [1934].

²⁾ Literatur-Angaben über die Schmelztemperaturen der Chlor-nicotinsäuren: α' -Chlor-nicotinsäure: Schmp. 199° (v. Pechmann, B. 17, 2390 [1884]), α -Chlor-nicotinsäure: Schmp. 193° (A. E. Tschitschibabin u. A. E. Kirssanow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 56, 166 [1925]).