

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1935, Nr. 7.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

10. Juli.

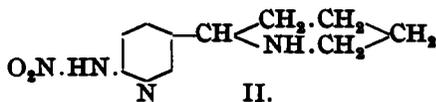
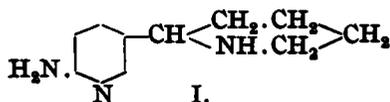
248. M. M. Katznelson und M. I. Kabatschnik: Amidierungen mittels Natrium- und Kaliumamids in der Alkaloid-Reihe; über α - und α' -Amino-anabasine, IV. Mitteil.: Nitrierung des α' -Amino-anabasins.

[Aus d. Laborat. zur Erforschung u. Synthese pflanzl. u. tierischer Substanzen („Lasyn“) d. Akad. d. Wiss. d. U. d. S. S. R.]

(Eingegangen am 13. Mai 1935.)

In unseren früheren Mitteilungen¹⁾ findet sich die Beschreibung eines Verfahrens zur Darstellung des α' -Amino-anabasins (I) durch Einwirkung von Natriumamid auf Anabasin in Dimethyl-anilin-Lösung bei 140° mit 40-proz. Ausbeute. Da die Chemie der Amino-anabasin-Derivate noch sehr wenig untersucht ist, und wir über große Mengen der Base verfügten, haben wir inzwischen verschiedene ihrer Derivate dargestellt.

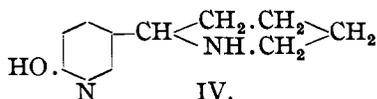
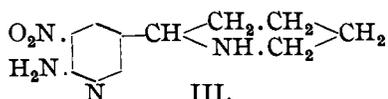
In erster Linie wurden die Nitrierungs-Produkte des α' -Amino-anabasins untersucht. Die Nitrierung des α -Amino-pyridins, dessen Derivat das α' -Amino-anabasin ist, ist von A. E. Tschitschibabin und seinen Mitarbeitern studiert worden²⁾. Sie haben festgestellt, daß bei niedrigen Temperaturen in erster Reihe das sehr beständige α -Pyridyl-nitramin entsteht, das beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zu einem Gemisch isomerer Amino-nitro-pyridine isomerisiert wird. Dabei bildet sich in größerer Menge α -Amino- β' -nitro-pyridin und in geringerer Menge das α , β -Isomere. Ganz analog verläuft auch die Nitrierung des α' -Amino-anabasins. Bei Einwirkung der äquimolekularen Menge Salpetersäure auf eine Lösung der Base in konz. Schwefelsäure bei 0° entsteht das beständige Nitramin (II), das wir als Sulfat (farblose Nadelchen, Schmp. 233° unt. Zers.) isolierten. Hierbei bleibt der Piperidin-Kern unverändert.



¹⁾ C. r. Acad. Sci. d. U. d. S. S. R. 1, Nr. 7, S. 406 [1934], 4, Nr. 1—2, S. 44 [1934].

²⁾ A. E. Tschitschibabin, Untersuchungen aus dem Gebiete der Pyridinbasen (Moskau 1918), S. 23, 35, 66; s. a. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 46, 1236 [1914], 47, 1286 [1915].

Das α' -Nitramino-anabasin besitzt die charakteristischen Eigenschaften der Nitramino-pyridine der α -Reihe. So unterliegt es, das gleichzeitig Base und schwache Säure ist, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Verlust seiner sauren Eigenschaften einer Isomerisation zu einem Amino-nitro-anabasin (goldgelbe Blättchen, Schmp. 179—180°), dem nur die Struktur des α' -Amino- β' -nitro-anabasins (III) zuerteilt werden kann.



Dasselbe Amino-nitro-anabasin bildet sich beim direkten Nitrieren des α' -Amino-anabasins bei erhöhter Temperatur. Leider muß hinzugefügt werden, daß sowohl die Isomerisation des Nitramins als auch die direkte Nitrierung des α' -Amino-anabasins eine nur geringe Ausbeute an Nitroverbindung ergeben. Im Zusammenhang sei auf die bekannte geringe Neigung der α -Amino-pyridine, in der *ortho*-Stellung zur Aminogruppe nitriert zu werden, hingewiesen.

Gleichzeitig mit der Nitroverbindung entsteht bei der Nitrierung des α' -Amino-anabasins ein Körper $C_{10}H_9O_6N_3$ (farblose Nadeln, Schmp. 70°), der schwach basische Eigenschaften besitzt, dessen Struktur aber noch nicht aufgeklärt ist.

Als charakteristische Eigenschaft der Pyridyl-nitramine wurde von A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow³⁾ ihre Reaktion mit Essigsäure-anhydrid bezeichnet. Dabei findet Abspaltung von Stickoxydul und Bildung des entsprechenden Oxy-pyridins statt. Genau so verhält sich das α' -Nitramino-anabasin. Beim Erwärmen seines Sulfates mit Acet-anhydrid wird 1 Mol Stickoxydul entwickelt, und man erhält, nachdem man durch Kochen mit Natronlauge oder Soda die Acetylgruppen abgespalten hat, das α' -Oxy-anabasin (IV), das wir in Form seines Pikrats (Schmp. 240° unt. Zers.) isoliert haben. Denselben Schmp. (241°), auch in der Mischprobe, hatte das Pikrat, das aus einem durch Diazotieren von α' -Amino-anabasin in schwefelsaurer Lösung erhaltenen α' -Oxy-anabasin dargestellt war. Leider ist es uns noch nicht gelungen, das α' -Oxy-anabasin selbst zu isolieren; dagegen erhält man sein Natriumsalz leicht in Form von feinen Nadelchen, wenn man das Diazotierungsprodukt des α' -Amino-anabasins neutralisiert und dann in konz. Natronlauge eingießt.

Beschreibung der Versuche.

α' -Nitramino-anabasin-Sulfat.

17.7 g α' -Amino-anabasin (Schmp. 109°) wurden in 80 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und tropfenweise mit 7 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen bei 0° wurde die Lösung in dünnem Strahl auf Eis gegossen und die Schwefelsäure mit Bariumcarbonat ausgefällt. Nachdem der Niederschlag von Bariumsulfat und -carbonat sich abgesetzt hatte, wurde er abgesogen und mit heißem Wasser gewaschen. Das das Bariumsalz des Nitramins enthaltende Filtrat und das Waschwasser wurden bis zu einem geringen Volumen im

³⁾ B. 60, 2433 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 60, 340 [1928].

Vakuum eingedampft und das Konzentrat mit Schwefelsäure bis zum Auftreten einer schwach sauren Kongo-Reaktion titriert. Der ausfallende Bariumsulfat-Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat genau neutralisiert und auf einem Wasserbade bis auf 40 ccm eingedampft. Beim Stehen trat Krystallisation ein. Die Krystalle wurden aus Alkohol umgelöst: 8.35 g farblose Nadelchen; durch Eindampfen der Mutterlaugen wurden noch weitere 3.8 g gewonnen; Gesamtausbeute also 12.15 g = 45% d. Th. Die aus 80-proz. Alkohol umkrystallisierte Substanz schmolz konstant bei 233° unt. Zers.

0.4102 g Sbst. verloren bei 110° 0.0114 g. — 0.1336 g Sbst.: 0.0556 g BaSO₄. — 0.1151, 0.1108 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 21.00 ccm N (19°, 747 mm), 20.7 ccm N (22°, 747 mm).

(C₁₀H₁₄O₂N₄)₂, H₂SO₄ + H₂O. Ber. H₂O 3.21, SO₄ 17.14.

Gef. „ 2.78, „ 17.08.

(C₁₀H₁₄O₂N₄)₂, H₂SO₄. Ber. N 20.66. Gef. N 20.50, 20.68.

Das Salz ist in Wasser, sowie in wäßrigen Säuren und Alkalien leicht, in Alkohol schwer löslich, in organischen Mitteln unlöslich; im Exsiccator über Schwefelsäure verliert es langsam sein Krystallwasser.

β'-Nitro-α'-amino-anabasin.

I) Isomerisation des α'-Nitramino-anabasins: 1.12 g α'-Nitramino-anabasin-Sulfat wurden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und in ein 70° warmes Wasserbad versenkt, dessen Temperatur in 40 Min. langsam von 70° auf 80° gesteigert wurde. Dabei konnte erst die kurze Entwicklung einiger Gasbläschen beobachtet werden. Nach dem Erkalten wurde das Produkt auf Eis gegossen, die wäßrige Lösung filtriert und das Filtrat mit Natronlauge schwach alkalisiert. Der gelbe Niederschlag wurde abgesogen, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert: 0.12 g goldgelbe Täfelchen, Schmp. 178.5—179°.

II) Nitrierung des α'-Amino-anabasins: Eine gekühlte Lösung von 10 g α'-Amino-anabasin in 90 g konz. Schwefelsäure wurde unter äußerem Kühlen mit Wasser mit 4 ccm Salpetersäure (*d* = 1.4) versetzt. Das Gemisch wurde 1/2 Stde. stehen gelassen, dann das Kölbchen in ein auf 70° vorgewärmtes Wasserbad versenkt, dessen Temperatur man im Laufe von 2 Stdn. allmählich auf 90° steigen ließ. Nach 2 Stdn. wurde die Flüssigkeit, die einige Gasbläschen entwickelt hatte, abgekühlt und auf Eis gegossen. Der voluminöse Niederschlag wurde abgesogen und das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei bildete sich ein reichlicher gelber Niederschlag der Nitro-Verbindung; er wurde rasch von der noch warmen übersättigten Glaubersalz-Lösung abgesogen. Umlösen der Nitro-Verbindung aus absol. Alkohol ergab 1.0 g gelbe Blättchen vom Schmp. 179—180°; aus der Mutterlauge wurden weitere 0.25 g gewonnen. Eine Mischprobe mit dem Isomerisations-Produkt des α'-Nitramino-anabasins schmolz bei 179—180°. Das α'-Amino-β'-nitro-anabasin löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol; in Benzol und Äther ist es unlöslich.

Versuche, das α'-Amino-anabasin bei 45—50° zu nitrieren, ergaben nicht die Nitro-Verbindung.

0.0800 g Sbst.: 0.1581 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1006 g Sbst.: 22.66 ccm N (15°, 738 mm). — 0.1014 g Sbst.: 0.0574 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂N₄. Ber. C 54.05, H 6.31, N 25.22.

Gef. „ 53.90, „ 6.43, 6.33, „ 25.38.

Der beim Aufgießen des Nitrierungs-Gemisches auf Eis entstandene Niederschlag wurde aus wäßrigem Alkohol, dann aus Benzin umkrystallisiert. Die Substanz — 0.75 g große, farblose Nadeln vom Schmp. 70° — ist in Wasser, Petroläther und Benzol unlöslich; aus Benzin krystallisiert sie in bis zu 2 cm langen Nadeln. In Alkalien und in verd. Säuren ist sie unlöslich, in konz. Säuren aber löslich. Die Frage nach der Formel dieser Substanz bleibt vorläufig offen.

0.1252 g Subst.: 0.2090 g CO_2 , 0.0370 g H_2O . — 0.1278 g Subst.: 0.2124 g CO_2 , 0.0398 g H_2O . — 0.1074 g Subst.: 14.45 ccm N (13° , 749 mm). — 0.1030 g Subst.: 14.2 ccm N (20° , 750 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3$.	Ber. C 45.00,	H 3.37,	N 15.70.
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$.	„ „ 46.02,	„ 3.30,	„ 15.40.
	Gef. „ 45.53, 45.33,	„ 3.31, 3.48,	„ 15.51, 15.60.

α' -Oxy-anabasin.

Zwei Portionen zu je 4.4 g α' -Amino-anabasin wurden unter völlig identischen Bedingungen diazotiert; sie wurden in einem Gemisch von je 10 ccm Schwefelsäure und Wasser gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und allmählich mit 4 g trockenem, zu feinem Pulver zerriebenem Natriumnitrit versetzt. Nach Zugabe des gesamten Nitrits wurde das Gemisch noch 15 Min. in Eis belassen, dann 1 Stde. auf dem Wasserbade und noch weitere 15 Min. auf dem Drahtnetz bis zum Ende der Stickoxyd-Entwicklung (Abspaltung der Nitroso-Gruppe vom Stickstoff des Piperidin-Kernes) erhitzt. Hierauf wurde die Lösung abgekühlt und in kaltes Wasser gegossen, die Schwefelsäure mit Bariumcarbonat gefällt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Von hier ab wurden die beiden Portionen verschieden aufgearbeitet: Der trockne Rückstand der ersten Portion wurde in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat unter Erwärmen mit überschüssiger gesättigter Pikrinsäure-Lösung versetzt. Die beim Stehen ausgeschiedenen Pikrat-Krystalle wurden abgesogen und erst aus Alkohol, dann aus Wasser umgelöst: 3.5 g lange, feine Nadeln, Schmp. 241° unt. Zers.

0.0990 g Subst. (bei 110° getrocknet): 15.14 ccm N (17° , 754 mm). — 0.0950 g Subst.: 14.74 ccm N (20° , 754 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2$, $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.51, 17.52.

Der trockne Rückstand von dem zweiten Teil des diazotierten α' -Amino-anabasins wurde in wenig Wasser gelöst und in 40-proz. Natronlauge eingegossen; hierbei fiel das Natriumsalz des α' -Oxy-anabasins als gelblicher Niederschlag aus. Er wurde abgesogen, möglichst abgepreßt und mit siedendem Alkohol behandelt. Die filtrierte alkohol. Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Benzol versetzt und das Gemisch bis auf 30 ccm eingedampft. Beim Stehen des Konzentrats schied sich nochmals Natriumsalz ab. Die Nadelchen wurden abfiltriert und mit einem heißen Gemisch von 90% Benzol und 10% Alkohol gewaschen. Das so gereinigte Salz stellte schwach gelbliche Nadelchen dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Benzol unlöslich, jedoch in Alkohol-Benzol-Mischungen merklich löslich sind.

0.0861 g Subst.: 0.0318 g Na_2SO_4

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Na}$. Ber. Na 11.50. Gef. Na 11.97.

Versuche, das freie α' -Oxy-anabasin aus seinem Natriumsalz oder Pikrat zu gewinnen, haben zu keinen befriedigenden Resultaten geführt.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid
auf α' -Nitramino-anabasin-Sulfat.

0.9 g Sulfat wurden mit 2 ccm Anhydrid übergossen und auf dem Drahtnetz über einer kleinen Flamme erhitzt. Die alsbald beginnende Reaktion verlief stürmisch unter Gasentwicklung (74.0 ccm bei 15° und 750 mm = 94.5% der berechneten Menge). Nach beendigter Reaktion wurde noch weitere 10 Min. bis zur völligen Lösung des Niederschlags erhitzt, dann in 25 ccm Wasser gegossen, die Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Drahtnetz gekocht und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Zur Abspaltung der Acetylgruppen wurde der Rückstand 20 Min. mit 5-proz. Natronlauge gekocht, die Lösung filtriert, mit Kohlendioxyd gesättigt, wieder auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der bei 110° getrocknete Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und die von den ungelöst gebliebenen Mineral-salzen abfiltrierte Lösung mit überschüssiger alkohol. Pikrinsäure-Lösung unter Erwärmen gefällt; nach einigem Stehen hatten sich 1.65 g Pikrat-Krystalle abgesetzt, die nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser und Alkohol auch in einer Mischprobe mit dem Pikrat des durch Diazotieren des α' -Amino-anabasins erhaltenen α' -Oxy-anabasins bei 240° unt. Zers. schmolzen.

Die Untersuchung der Nitrierungsprodukte der Amino-anabasine wird fortgesetzt.

249. Kurt Packendorff: Über katalytische Reduktions-Reaktionen (II. Mittel.).

[Aus d. Zelinsky-Laborat. d. Universität Moskau.]
(Eingegangen am 22. Mai 1935.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde über die katalytische Reduktion von Carbonylgruppen, insbesondere von Ketonen berichtet. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktion teilweise zur Entstehung von Kohlenwasserstoffen führt. Diese Entstehung von Kohlenwasserstoffen aus sauerstoff-haltigen Verbindungen, eine an sich schon bekannte Erscheinung, wurde an einer weiteren Reihe von Beispielen verfolgt.

Für einige Versuche wurde Hexahydro-resorcin benötigt. Sabatier und Mailhe erhielten bei der Hydrierung von Resorcin²⁾ bei 180° über Nickel neben Cyclohexan, Phenol und anderen Produkten nur geringe Mengen des hexahydrierten Resorcins, weshalb von dieser Methode Abstand genommen werden mußte. Es wurde deshalb versucht, Resorcin bei Raum-Temperatur zu hydrieren. Hierbei nahm Resorcin in Essigester gelöst, mit Platinoxid als Katalysator, ziemlich schnell etwa 4.5 Mole Wasserstoff auf. Das erhaltene Reaktionsprodukt bestand aus einem Gemisch von Cyclohexan und Cyclohexanol. Diese Beobachtung veranlaßte eine weitere Versuchsreihe sowohl mit anderen Polyoxyverbindungen der Benzol-Reihe, als auch mit anderen Katalysatoren. Hierbei ergaben Brenzcatechin, Hydrochinon und Pyrogallol stets Gemische von Cyclohexan und Cyclohexanol. Die Ausbeute an Cyclohexan steigt mit der Aktivität des verwendeten Katalysators. Einen ähnlichen Reaktions-Verlauf nimmt die

¹⁾ B. 67, 905 [1934.]

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 146, 1195; Ann. Chim. [8] 16, 92.