

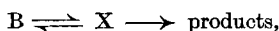
SUMMARY.

The hydrolyses of benzalaniline and some of its derivatives have been investigated in unbuffered solutions (50:50 methanol-water with 0,110-n. KCl) at 20°. pcH values have been determined by the aid of a glass electrode directly introduced into the kinetic cell.

The pH-dependence of the pseudo-first order rate constants is given by the function:

$$k = (k_2 [H^+]^2 + k_1 [H^+] + k_0) / (K + [H^+]).$$

It is shown that basic properties of benzalaniline B or of its hydrate X cannot be the cause of the deviation from simple linearity of this empirical equation. The following reaction scheme is proposed for the real explanation of the kinetic data:

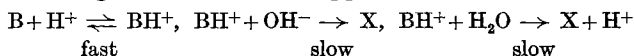


X being the intermediate α -hydroxybenzylaniline. If the second step (k_{III}) is much faster than the forward reaction of the first step (k_I), the stationary state principle may be applied, leading to the equation:

$$k = k_I k_{III} / (k_{II} + k_{III})$$

(k_{II} = backward reaction of the first step). As a consequence of the additional assumption that each single step involves an acid-catalyzed reaction as well as an uncatalyzed reaction, the empirical function is obtained directly from the stationary state equation.

The following mechanism is suggested for the first forward step:



Forschungsinstitut *Dr. A. Wander AG.*, Bern
(Leiter: P.D. Dr. med. *G. Schönholzer*)

142. Über die Reaktion von α -Pyridon mit Chloramin

von **K. Hoegerle** und **H. Erlenmeyer**.

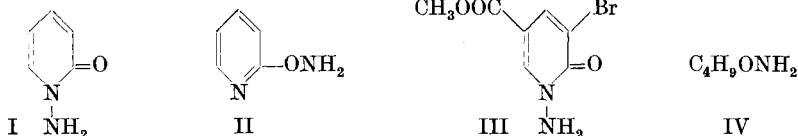
(3. V. 56.)

Lässt man Chloramin in alkalischer Lösung auf α -Pyridon einwirken, so lässt sich ein Produkt $C_5H_6ON_2$ vom Smp. 64–66° isolieren.

Da bei dieser Reaktion die Möglichkeit einer Substitution am N oder am O des α -Pyridons besteht und Chloramin einerseits mit Aminen unter Herstellung einer N–N-Bindung zu Hydrazinderivaten¹⁾, andererseits mit Alkoholen unter Bildung von R–O–NH₂-

^{1a)} *L. H. Diamond & L. F. Audrieth*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3131 (1955); ^{b)} *R. A. Rowe & L. F. Audrieth*, *ibid.* **78**, 563 (1956).

Verbindungen²⁾ reagieren kann, war die Frage zu diskutieren, ob NH_2Cl am N unter Bildung der die Hydrazidgruppierung $\text{N}-\text{N}-\text{C}-\text{O}$ enthaltenden Verbindung I oder am O unter Bildung von Verbindung II angegriffen hat. Wir haben versucht, diese Frage einmal durch Vergleich des pK_S -Wertes unserer Verbindung mit den Werten von Substanzen mit gesicherter $\text{N}-\text{N}$ -³⁾ bzw. $\text{O}-\text{N}$ -Gruppierung⁴⁾ und andererseits durch Vergleich von IR.-Spektren zu beantworten.

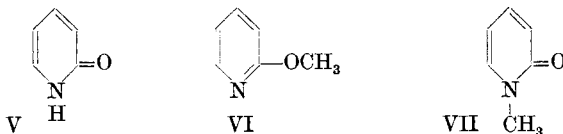


Aus den in Tab. 1 zusammengestellten pK_S -Werten (Genauigkeit $\pm 0,1$) ist zu entnehmen, dass der Wert, den unsere Verbindung vom Smp. 66° zeigt, vergleichbar ist mit dem pK des 1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure-methylesters (III)³⁾. Hingegen ergibt die Gruppierung $-\text{O}-\text{NH}_2$ im n-Butoxyamin (IV)⁴⁾ eine basische Gruppe mit einem höheren pK_S -Wert.

Tabelle 1.

Verbindung . .	vom Smp. 66°	III	IV	VI
pK_S	2,1	2,4	4,5	3,3

Die IR.-Spektren⁵⁾ unserer Verbindung sowie der Verbindungen III und IV, ferner von α -Pyridon (V), 2-Methoxypyridin (VI)⁶⁾ und N-Methyl- α -pyridon (VII)⁷⁾ (Fig. 1–6) lassen erkennen, dass alle



²⁾ P. Truitt, L. M. Long & M. Mattison, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2829 (1948); W. Theilacker & K. Ebke, Angew. Chem. **68**, 303 (1956).

³⁾ Ein Derivat der Verbindung I, der 1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure-methylester, wurde von H. v. Pechmann & W. H. Mills, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 3836 (1904), ausgehend von dem entsprechenden Pyronderivat durch Umsatz mit Hydrazinhydrat erhalten. Diese Methode liess sich aber bisher nicht auf das unsubstituierte α -Pyron übertragen.

⁴⁾ Zur Darstellung solcher Verbindungen vgl. A. T. Fuller & H. King, J. chem. Soc. **1947**, 963.

⁵⁾ Die IR.-Absorptionsspektren wurden an der Organisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen. Wir danken Herrn Dr. P. Zoller für die Aufnahme und Interpretation der Spektren.

⁶⁾ T. B. Grave, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1460 (1924).

⁷⁾ J. A. Berson & Th. Cohen, J. Amer. chem. Soc. **78**, 416 (1956).

Verbindungen mit der Struktur $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}$ eine charakteristische Bande bei 6μ aufweisen⁸⁾. Diese Bande fehlt bei den Verbindungen, in welchen die Gruppierung $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{O}-\text{R}$ vorhanden ist⁹⁾.

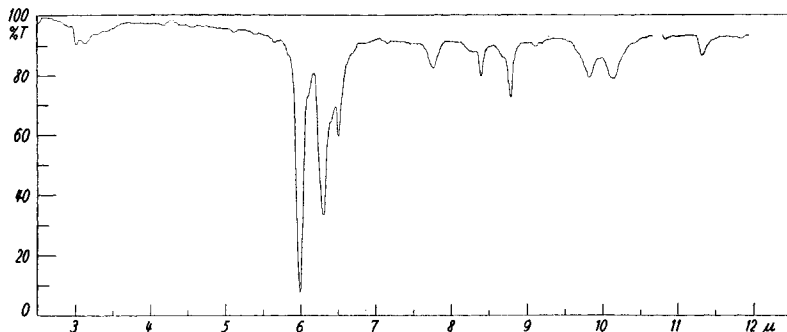


Fig. 1.

1-Amino-2-pyridon (I).

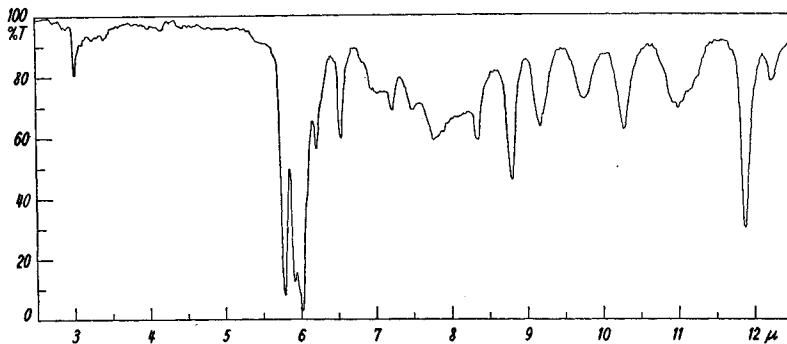
 $c = 1,38 \cdot 10^{-2}\text{-m.}$; Phase: CCl_4 ; $d = 0,206\text{ mm.}$ 

Fig. 2.

1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure-methylester (III).

 $c = 4,65 \cdot 10^{-2}\text{-m.}$; Phase: CHCl_3 ; $d = 0,504\text{ mm.}$

Das IR.-Spektrum unserer Verbindung vom Smp. 66° zeigt nun deutlich diese charakteristische 6μ -Bande.

Die mit den angegebenen beiden Vergleichsmethoden erzielten Ergebnisse machen es wohl sicher, dass der Verbindung die Struktur eines 1-Amino-2-pyridons (I) zukommt.

Über Versuche zur Übertragung dieser Methode auf andere Heterozyklen sowie auf die Synthese von Säurehydraziden aus Säureamiden wird später berichtet.

⁸⁾ Vgl. *L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, p. 175ff., London 1954.

⁹⁾ Vgl. die analogen Befunde von *G. Klein & B. Prijs, Helv.* **37**, 2058 (1954), bei 2-Thiazolon und dessen Derivaten.

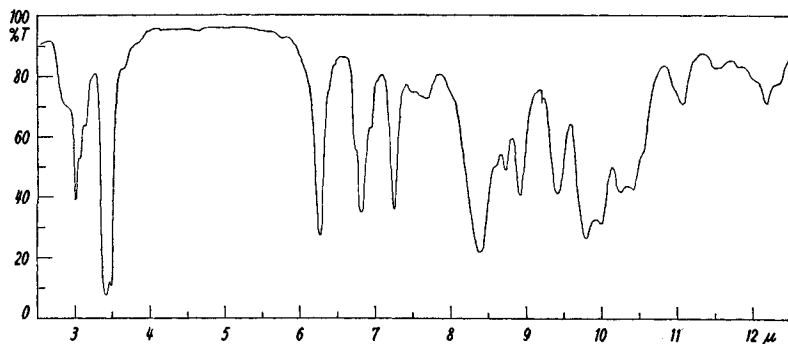


Fig. 3.

n-Butoxyamin (IV).

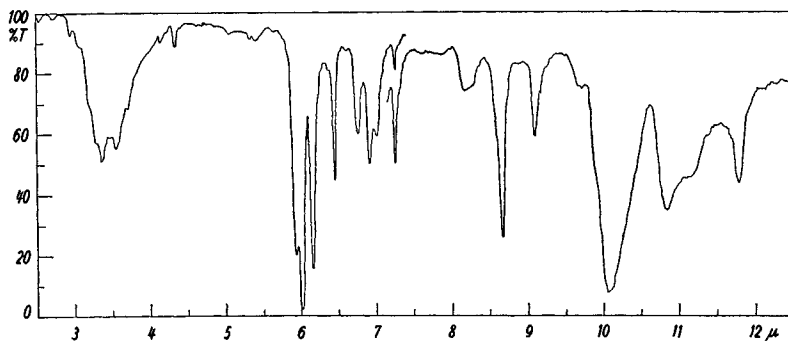
Phase: flüssig; $d = 0,01$ mm.

Fig. 4.

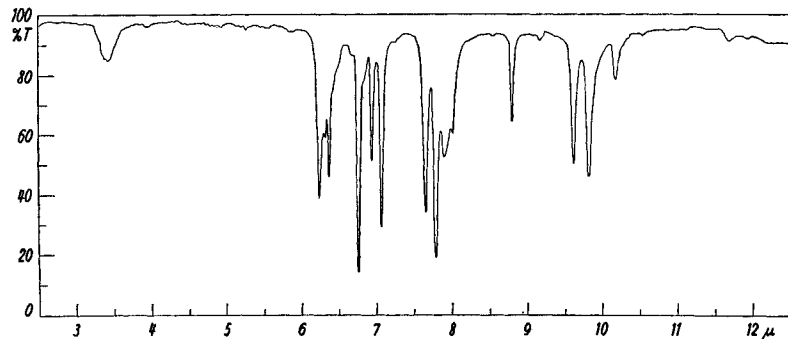
 α -Pyridon (V). $c = 0,217$ -m.; Phase: CHCl_3 ; unterhalb $7,5 \mu$: $d = 0,1$ mm; oberhalb $7,5 \mu$: $d = 0,5$ mm.

Fig. 5.

2-Methoxyppyridin (VI).

 $c = 0,1$ -m.; Phase: CCl_4 ; $d = 0,206$ mm.

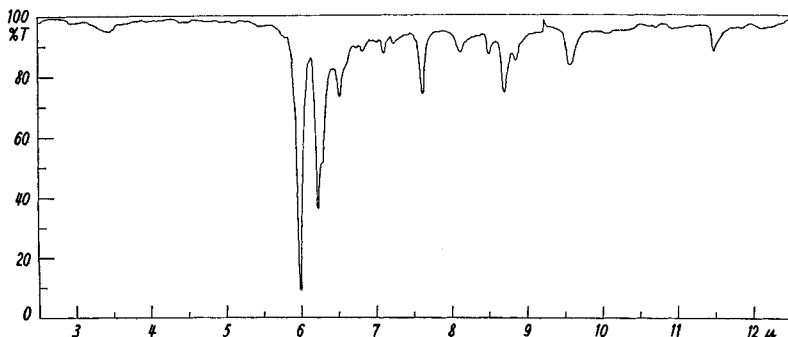


Fig. 6.

N-Methyl- α -pyridon (VII). $c = 6,49 \cdot 10^{-2}$ -m.; Phase: CCl_4 ; $d = 0,206$ mm.

Experimentelles.

Chloraminlösung^{1b}): 65 cm³ 1,93-m. neutrale Natriumhypochloritlösung (0,125 Mol) werden bei 0° mit 203 cm³ 1,84-m. Ammoniak (0,375 Mol) versetzt und das Reaktionsgemisch 1 Std. in Eis-Kochsalz stehengelassen. Diese Chloraminlösung wird direkt mit α -Pyridon-Natrium umgesetzt.

α -Pyridon-Natrium wird erhalten durch Umsatz einer konzentrierten wässrigen Lösung von 12 g α -Pyridon (0,126 Mol) mit 100 cm³ 50-proz. Natronlauge. Das in weissen Plättchen ausfallende Natriumsalz wird abgenutscht und ohne weitere Reinigung in die Chloraminlösung eingetragen.

1-Amino-2-pyridon. Die stark alkalische Reaktionslösung wird über Nacht in einer Kältemischung gerührt und anschliessend 24 Std. in einer *Kutscher-Steudel*-Apparatur mit Äther extrahiert. Der mit K_2CO_3 getrocknete Extrakt ergab beim Abkühlen auf -10° 2,3 g leicht blaugrünliche Kristalle vom Smp. 62–63°. Durch vollständiges Abdampfen des Äthers konnten weitere 1,5 g Substanz, total 3,8 g (27,5%) erhalten werden. Zur Analyse wurde aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Prismatische, farblose Stäbchen vom Smp. 64–66°.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_2$	Ber. C 54,54	H 5,49	O 14,53%
	Gef. „ 54,75	„ 5,42	„ 14,71%

1-Amino-2-pyridon-hydrochlorid fällt beim Sättigen der ätherischen Lösung der freien Base mit HCl-Gas aus. Aus Äther-Äthanol oder besser aus Isopropanol farblose Nadeln vom Smp. 175–177°.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}$	Ber. C 40,97	H 4,81	O 10,92%
	Gef. „ 41,09	„ 4,96	„ 11,00%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem Mikroanalytischen Labor der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel), z. T. dem Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt (E. Thommen).

Zusammenfassung.

Auf Grund von pK-Werten und IR.-Spektren wurde gezeigt, dass dem Reaktionsprodukt aus α -Pyridon und Chloramin die Konstitution eines 1-Amino-2-pyridons zukommt.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.