

Eine α -Pyridil-Ammonium-Reaktion

VON JOSEF KLOSA

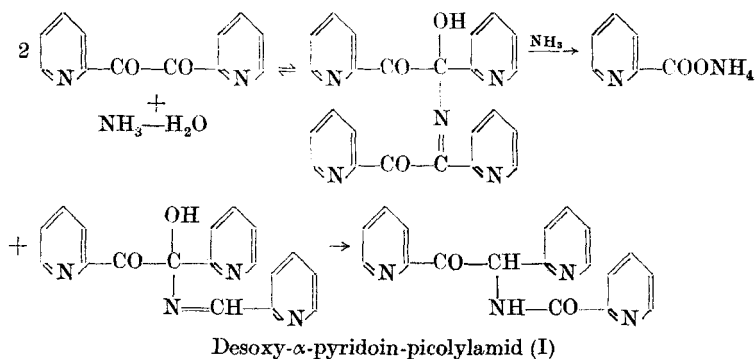
Inhaltsübersicht

Es wird die Umsetzung zwischen α -Pyridilen und Ammoniak beschrieben.

Die Benzil-Ammonium-Reaktion ist bereits gut untersucht worden¹⁾²⁾. Danach bilden sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzil in Alkohol neben N-Desylbenzamid als Hauptprodukte Imabenzil, benzoesaures Ammonium, Benzoesäureamid und eine Anzahl heterocyclischer Verbindungen.

Wir prüften nun die Einwirkung von Ammoniak in Alkohol auf α -Pyridil bei gewöhnlicher Temperatur und konnten neben Picolinsäure und pikolinsaurem Ammonium das Pyridinanalogue (I) des N-Desylbenzamids als Hauptprodukt gewinnen.

Die Umsetzung wird sich offenbar nach folgenden Bildern abspielen



I kristallisiert in gelben Kristallen und gibt ein farbloses Oxim. I ist in Alkohol und üblichen Lösungsmitteln schwer löslich, so daß es aus dem Reaktionsgut sofort ausfällt, während aus den Filtraten Picolinsäure und das Ammoniumsalz der letzteren durch Eindampfen isoliert wurden.

¹⁾ D. DAVIDSON, M. WEISS u. M. JELLING, *J. org. Chem.* **2**, 319 (1937).

²⁾ E. WENKERT u. A. B. MEKLER, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2213 (1956).

Ganz analog verläuft die Umsetzung von Ammoniak mit 6,6'-Dimethyl-2,2'-pyridil zum entsprechenden Analogon II.

Beschreibung der Versuche

Desoxy- α -pyridoin-picolyamid (I).

10 g α -Pyridil wurden in 100 ml Alkohol heiß gelöst. Dann wurde soviel einer alkoholischen Ammoniaklösung (Alkohol wurde mit Ammoniak gesättigt) zugegeben, bis ein deutlicher Ammoniakgeruch bestehen blieb. Die Flasche wurde verschlossen zwei Tage stehen gelassen, wobei hin und wieder alkoholische Ammoniaklösung zugefügt wurde, wenn der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Bereits in der ersten Stunde begannen sich schöne gelbe Nadeln abzuschneiden. Nach zwei Tagen wurden diese Kristalle abgesaugt. Roh-Smp.: 188–190° C, nach Umkristallisation aus Alkohol Smp.: 198° C, Ausbeute etwa 6 g.

$C_{18}H_{14}O_2N_4$ (318)
ber. C 67,92%; H 4,40; N 17,61%;
gef. C 68,00%; H 4,47; N 17,57%.

Oxim: 1 g I wurden mit 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 10 ml Pyridin zwei Stunden gekocht. Es löste sich alles auf. Nach vier Stunden langem Stehen wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein braun gefärbtes Öl abschied, welches mit Alkohol verrieben, sofort kristallisierte. Smp.: 198/200° C; aus Alkohol umkristallisiert, farblose Nadeln, Smp.: 206–208° C unter Zersetzung.

$C_{18}H_{15}O_2N_5$ (334)
ber. N 20,96%; gef. N 20,89%.

Picolinsäure: Das alkoholische Filtrat der Abtrennung von I wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand stellte eine fettige Kristallmasse dar, die mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde. Die ungelösten Kristalle schmolzen bei 178–180° C, waren leicht löslich in Wasser und gaben nach Zusatz von 35proz. Natronlauge zur wäßrigen Lösung Geruch nach Ammoniak. Sie erwiesen sich als das Ammoniumsalz der Picolinsäure. Ausbeute etwa 2,5 g.

Aus diesem Ammoniumsalz konnte über das Kupfersalz die Picolinsäure erhalten werden.

Die alkoholische Mutterlauge der Abtrennung der Ammoniumsalze wurde erneut eingengt. Ein Teil des Rückstandes wurde auf 110–120° C erhitzt, wobei ein Sublimat erhalten wurde, Smp.: 134–135° C.

Diese Kristalle ergaben mit reiner Picolinsäure keine Schmelzpunktdepression. Der andere Teil des Rückstandes wurde mit Kupferacetatlösung versetzt, wobei ein glänzender, kristalliner, blauvioletter Niederschlag gefällt wurde, welcher das Kupfersalz der Picolinsäure darstellte, aus welcher die reine Picolinsäure erhalten wurde.

Gesamtausbeute an Picolinsäure etwa 1,4 g.

Bemerkung: Wurde α -Pyridil in Wasser mit wäßrigem Ammoniak umgesetzt, so resultierte ein Harz, aus welchem zu 40% α -Pyridil wieder zurückgenommen wurde.

Desoxy- α -(6,6'-dimethylpyridoin)-(6-Methyl-picolyamid) (II)

Analog wie nach I aus 6,6'-Dimethyl-2,2'-pyridil. Smp.: 189—191° C, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

$C_{21}H_{21}O_2N_4$ (361)

ber.: N 15,51%; gef. N 15,56%.

Berlin-Zehlendorf, Privatlabor, Jänickestr. 13.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1959.