

Kondensation von 2-Amino-Pyridin mit aliphatischen Aldehyden

Von

Leopold Schmid und Burkhard Becker

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1925)

Während die Reaktionsprodukte der aliphatischen und aromatischen Aldehyde auf das Anilin ziemlich genau untersucht sind und auch von verschiedenen Seiten eine scharfe Charakterisierung erfahren haben, namentlich durch Schiff, v. Miller und Ploechl u. a., liegt über die entsprechenden Verbindungen des 2-Amino-Pyridins mit aliphatischen Aldehyden in der Literatur außer den Arbeiten von O. Fischer (C 16, II/740) nichts vor.

Wir wollen im folgenden über die Kondensationsprodukte aus 2-Amino-Pyridin mit aliphatischen Aldehyden berichten.

Die ersten Versuche, die mit Acetaldehyd ausgeführt wurden, zeigten ein von Anilin insofern abweichendes Verhalten, als das 2-Amino-Pyridin mit dem Acetaldehyd nur in dem einen Sinn reagiert, daß 2-NH₂-Reste mit einem Aldehydrest unter Austritt von Wasser reagieren.

Die Ausbeute war quantitativ. Auch durch Abänderung der verschiedenen Bedingungen war es nicht möglich, die Komponenten in anderer Weise in Reaktion zu bringen.

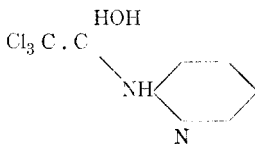
Die gleichen Beobachtungen, wie mit dem Acetaldehyd machten wir beim Propionaldehyd. Auch in diesem Falle war als ausschließliches Reaktionsprodukt ein Kondensationsprodukt aus 1 Molekül Propionaldehyd und 2 Molekül. 2-Amino-Pyridin unter Austritt von 1 Molekül H₂O zu erhalten gewesen.

Erwähnenswert ist, daß die Reaktion dieser Aldehyde mit dem Amino-Pyridin stark exotherm verläuft.

In anderer Weise reagierte das Chloral. Nach den Analyseergebnissen sollte ein Sauerstoffatom in dem Kondensationsprodukt vorhanden sein, und zwar vermutlich als Hydroxylsauerstoff. Um diese Hydroxylgruppe nachzuweisen, versuchten wir die Substanz mit Hilfe von Diazo-Methan in den entsprechenden Methyläther überzuführen. Da dieser Methylierungsversuch ohne Ergebnis verlief, versuchten wir die OH-Gruppe zu acetylieren. Dies gelang uns mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es bildete sich ein Körper vom Fp. 99·5°.

Es ist also anzunehmen, daß das Chloral mit dem 2-Amino-Pyridin in der Weise reagiert, daß eine Abwanderung eines H-Atoms der NH₂-Gruppe zur Bildung einer OH-Gruppe mit dem Aldehyd-Sauer-

stoffatom stattfindet, so daß dem Reaktionsprodukt folgende Formel zuzuschreiben wäre:



Von den ungesättigten Aldehyden wurde das Akrolein mit 2-Amino-Pyridin umgesetzt. Es reagiert selbst in verdünnter alkoholischer Lösung unter starker Wärmeentwicklung. Das Reaktionsprodukt ist ein amorpher, später glasig erstarrender Körper.

Versuchsteil.

I. 2-Amino-Pyridin und Acetaldehyd.

6 g 2-Amino-Pyridin wurden in wenig absolutem Alkohol aufgelöst. Die Lösung versetzten wir mit 2·8 g Acetaldehyd. Kurz nach dem Vermischen dieser Substanzen erwärmte sich die Lösung von selbst. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Kolben noch 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das in Lösung befindliche Reaktionsprodukt färbte sich dabei zunächst schwach gelb bis braun, gleichzeitig nahm es einen eigentümlichen, nicht näher zu beschreibenden Geruch an. Nach dem halbstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade und dem darauf folgenden Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zumeist zu einer krystallinischen Masse. Zur Reinigung wurde die Krystallmasse in Benzol gelöst, nachdem der Alkohol entfernt worden war. Nach dem Behandeln mit Tierkohle filtrierten wir die Lösung. Beim Erkalten fielen aus derselben weiße, nadelförmige Krystalle aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren zeigten sie den Fp. 112·5°.

Eigenschaften: Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol; schwer löslich in Äther, Petroläther, Wasser.

Die Ausbeute war fast quantitativ.

Ergebnis der Analysen:

a) Molekulargewichtsbestimmung:

0·1562 g Substanz.....	0·20°	Gefr.-Pkts.-Ern.....	226 MG gef
0·0616 g »	0·29°	» » »	217 MG »
in Benzol.			

Ber. für $C_{12}H_{14}N_4$: MG = 214·22.

b) C-, H-, N-Bestimmung:

Gef.: 67·19 ⁰ / ₁₀ C;	Ber.: 67·26 ⁰ / ₁₀ ;
» 6·42 H;	» 6·59
» 26·30 N;	» 26·14

II. 2-Amino-Pyridin und Propionaldehyd.

Der Propionaldehyd tritt mit dem Aminopyridin unter gleichen Erscheinungen in Reaktion, wie der Acetaldehyd.

Wir verwendeten eine alkoholische Lösung von 8·2 g Amino-Pyridin und trugen in dieselbe 5 g unverdünnten Propionaldehyd ein. Es trat gleich nach dem Vermischen Erwärmung auf, die aber nicht so heftig war wie beim Acetaldehyd. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Kolben noch 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer schmutzig weißen, krystallinischen Masse. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol zeigte die Substanz den konstanten Fp. von 133·5 bis 134°. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Eigenschaften: Das Produkt ist leicht löslich in: Aceton, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, in der Kälte; schwer löslich in Äther, Petroläther, Wasser. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt Zersetzung ein; im Vakuum bei 11 *mm* ist es bei zirka 120° sublimierbar.

Ergebnis der Analysen:

a) Molekulargewichtsbestimmung:

0·0890 g Substanz.....	0·11 °	Gefr.-Pkts.-Ern.	
0·0445 g »	0·165°	» » »	in Benzol.
Gef. MG = 228·6		Ber. für C ₁₃ H ₁₆ N ₄ :	
» MG = 248·3		MG = 228·24.	

b) C-, H-, N-Bestimmung:

Gef.: 68·120 ₀ C;	Ber.: 68·390 ₀ ;
» 7·22 H;	» 7·08
» 24·64 N;	» 24·56

III. 2-Amino-Pyridin und Chloral.

3 g Amino-Pyridin wurden mit 4,6 g Chloral versetzt. Auch dabei trat sehr starke Erwärmung auf, so daß es zweckmäßig war, die Substanzen vorher auf 0° abzukühlen. Nachdem die Hauptreaktion vorbei war, wurde der Kolben 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer schmutziggelben, krystallinischen Masse.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther erhielten wir eine Substanz mit dem konstanten Fp. 106·5°.

Das Kondensationsprodukt ist leicht löslich in: Aceton, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äther; schwer löslich in: Petroläther, — unlöslich in Wasser.

Es sublimiert im Vakuum bei 11 *mm* und zersetzt sich beim Erhitzen unter normalem Druck.

Ergebnis der Analysen:**a) Molekulargewichtsbestimmung:**

0·0901 g	Substanz	0·10°	Gefr.-Pkts.-Ern.
0·0708 g	»	0·17°	» » »
0·0336 g	»	0·21°	» » » in Benzol.
Gef.:	MG = 260			Ber. für $C_7H_7ON_2Cl_3$:
»	MG = 273			MG = 241·49.
»	MG = 268			

b) C-, H-, N-, Cl-Bestimmung:

Gef.:	35·08% C;	Ber.	34·79%
»	2·23 H;	»	2·15%
»	11·78 N;	»	11·65
»	43·98 Cl;	»	44·04

IV. Acetylierung des Kondensationsproduktes aus Chloral.

1 g des Kondensationsproduktes von 2-Amino-Pyridin und Chloral wurde in einem, mit Steigrohr versehenen Rundkolben mit 4 g Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge Natriumacetat zirka 30 Minuten erhitzt. Die Lösung wurde noch warm in Wasser eingegossen, worauf die Säure mit Natriumkarbonat abgestumpft wurde. Durch mehrmaliges Ausschütteln der schwach alkalisch reagierenden Lösung mit Äther, erhielten wir eine braun gefärbte Krystallmasse, welche in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslich war. Um das Produkt rein zu bekommen, sublimierten wir es im Vakuum bei zirka 100° und 11 *mm*. Das reine Produkt bildet weiße, kleine Krystalle mit dem Fp. 99·5°.

Ergebnis der Analyse:

Gef.:	37·92% C;	Ber.:	38·11%
	3·41 H;	»	3·20