

Über eine merkwürdige Bildung von 2-Aminopyridin

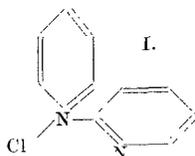
Von

Georg Koller und Hildegard Ruppertsberg

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

Im Verlaufe einer längeren Versuchsreihe, welche uns analog der von L a d e n b u r g aufgefundenen Synthese von 2- und 4-Alkylpyridinen durch Erhitzen von Halogenalkylen mit Pyridin auf höhere Temperaturen, von 2-Chlorpyridin und Pyridin ausgehend zum Chlorhydrat des 2,2-Dipyridyls führen sollte, erhielten wir eine kristallisierte Substanz, deren Analyse und physikalisches Verhalten mit den Eigenschaften des 2,2-Dipyridyls in keiner Weise übereinstimmte. Da sich die physiologische Wirkung des Körpers der Wirkungsweise des 2-Aminopyridins aufs engste anschloß, führten wir einen direkten Vergleich beider Substanzen durch und konnten die Identität beider Stoffe nachweisen. Die Bildung von 2-Aminopyridin aus 2-Chlorpyridin und Pyridin, welche nur unter Zerstörung eines der beiden in Reaktion gesetzten Stoffe vor sich gehen konnte, führt wahrscheinlich über ein intermediär gebildetes quaternäres Produkt I, welches weiterhin, wie wir im Verlaufe unserer Untersuchung feststellen konnten, unter Lösung der drei Ringstickstoffvalenzen des nicht substituierten Pyridinringes in 2-Aminopyridin und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfällt, der sich durch sofortige Verharzung dem Zugriff des Experimentators entzieht. Um mit Sicherheit festzustellen, welcher der beiden Pyridinringe dem Zerfalle anheimfällt, haben wir 2- und 3-Methylpyridin unter gleichen Versuchsbedingungen auf 2-Chlorpyridin einwirken lassen. Während wir bei der Digestion von 2-Methylpyridin mit 2-Chlorpyridin nachweisbare Mengen von 2-Aminopyridin nicht vorfinden konnten, erhielten wir aus 3-Methylpyridin und 2-Chlorpyridin, wenn auch in bedeutend



schlechterer Ausbeute als aus Pyridin und 2-Chlorpyridin, 2-Aminopyridin. Letztere Tatsache ist beweisend für die Aufspaltung des dem Pikolin zugehörigen Pyridinringes, da im Falle der Zertrümmerung des Chlorpyridinkomplexes

ein Aminopikolin entstehen müßte. Es scheint für den günstigen Verlauf dieser Reaktion, die eventuell auch präparativ verwertet werden könnte, um in Stellung 2 chlorierte Pyridine in die entsprechenden Aminoderivate überzuführen, das Vorhandensein der beiden Wasserstoffatome in Stellung 2 und 6 des zerfallenden Pyridinringes von wesentlicher Bedeutung zu sein. Die diversen basischen und neutralen Nebenprodukte, die bei diesen Umsetzungen neben Aminopyridin gebildet werden, haben wir bisher nicht in Untersuchung gezogen. Wir möchten uns die nähere Untersuchung dieses Vorganges und seine Anwendung auf weitere Heterozyklen auf kürzere Zeit vorbehalten.

Experimenteller Teil.

Umsatz von 2-Chlorpyridin mit Pyridin.

6 g 2-Chlorpyridin, welches nach den Angaben von O. Fischer¹ durch Chlorieren von 1-Methyl-2-pyridon erhalten worden war, wurde mit 4·2 g Pyridin (Kahlbaum) im Rohr 7 Stunden auf 200° erhitzt. Der braune, fast feste Rohrinhalt wurde mit Wasser verrieben und die so erhaltene Suspension, ohne zu filtrieren, mit Lauge alkalisch gemacht. Es tritt hierbei ein Farbumschlag ein und es scheiden sich unter Zusammenballen harzige Stoffe ab. Es wurden nun mit Dampf die leicht flüchtigen Basen übergetrieben. Das bitter schmeckende Destillat wurde mit Salzsäure versetzt und bis zur Sirupkonsistenz am Wasserbad eingeeengt. Durch Zusatz von starker Lauge wurden die Basen in Freiheit gesetzt, welche noch stark nach Pyridin rochen. Die anfangs ölige Substanz erstarrte nach kurzem Stehen zu gelblichen Blättchen. Der Stoff wurde mit Äther aufgenommen und so in einer Menge von 1·8 g erhalten. Die Verbindung zeigte die für 2,2-Dipyridyl charakteristische Rotfärbung mit Eisenchlorid nicht.

6·534 mg Substanz (nach Pregel): 15·277 mg CO₂, 3·763 mg H₂O
4·340 mg „ (nach Dumas-Pregel): 1·1564 cm³, N (29°, 751 mm).

Ber. für C₈H₈N₂: C 63·77, H 6·44, N 29·76%.

Gef.: C 63·77, H 6·44, N 29·54%.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag nach dem Umlösen aus tiefsiedendem Petroläther und folgender Sublimation im Vakuum bei 57—58°, mit 2-Aminopyridin, vom Fließpunkte 57—58° gemischt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes. Um ganz sicher die Identität beider Stoffe nachzuweisen, haben wir das Pikrat und Goldsalz der Base hergestellt.

Eine geringe Menge der Verbindung wurde in wenig Äther gelöst und eine ätherische Lösung von Pikrinsäure hinzugegossen. Es fiel sofort ein schwer lösliches Pikrat aus, welches, abgesaugt und mit Äther gewaschen, bei 216—217° schmolz und, mit 2-Aminopyridin-pikrat gemischt, keine Depression des Fließpunktes zeigte.

¹ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 611 (1898).

Das Goldsalz der Base erhielten wir durch Fällung einer salzsauren Lösung des Stoffes mit Goldchlorwasserstoffsäure. Das orangefarbene Salz schmolz nach dem Absaugen und Trocknen bei 231—232°. Der Mischschmelzpunkt mit 2-Aminopyridin-chloraurat vom Fließpunkt 231—232° lag bei derselben Temperatur.

0·0618 *g* Substanz gaben beim Veraschen 0·0279 *g* Au.

Ber. für $C_6H_7N_3AuCl_4$: Au 45·42%.

Gef.: 45·14%.

Umsatz von 2-Chlorpyridin mit 3-Methylpyridin.

1·86 *g* des Pikolins wurden mit 2·26 *g* 2-Chlorpyridin 7 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. Der fast feste Rohrinhalt reagiert sauer. Es wurde weiterhin ebenso verfahren wie beim Umsatz des Chlorpyridins mit Pyridin. Es wurde schließlich 0·2 *g* einer in Blättchen kristallisierenden Substanz erhalten, welche nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit 2-Aminopyridin identisch war.