

Synthesen von *N*-(4-Pyridyl)glycine

Von Masaki OHTA und Mitsuo MASAKI

(Eingegangen am 6. Juli, 1960)

Bei der Umsetzung von 3-Aminopyridin und 2-Aminopyridin mit Bisulfitverbindungen von Aldehyden und Alkalicyanid wurden die entsprechenden Glycine, *N*-(3-Pyridyl)glycine¹⁾ und *N*-(2-Pyridyl)glycine²⁾ erhalten.

Weiter durch diesen Methode haben wir aus 4-Aminopyridin *N*-(4-Pyridyl)glycin und seine Derivate erhalten können.

Bei der Einwirkung von Bisulfitverbindung von Formaldehyd und Kaliumcyanid auf 4-Aminopyridin erhält man ein rotes Öl, das 4-Pyridylglycinnitril zu sein scheint und beim Kochen mit Salzsäure *N*-(4-Pyridyl)glycin ergibt. Das letztere wird durch Einwirkung von Natriumnitrit in *N*-nitroso-*N*-(4-Pyridyl)glycin umgewandelt. Um 3-(4-Pyridyl)-sydnon darzustellen, versuchten wir Cyclisierung-Reaktion von der Nitrosoverbindung.

Wenn man die Nitrosoverbindung in Essigsäureanhydrid erwärmt, so erhält man farblose Nadeln von Schmp. 144~145°C, die aber nicht Sydnon, $C_7H_5O_2N_3$, sind. Sondern das Produkt zeigt sich durch Elementaranalyse eine Bruttoformel, $C_{10}H_{13}O_2N_3$, dessen Konstitution wir noch jetzt untersuchen.

In ähnlicher Weise reagiert 4-Aminopyridin mit Bisulfitverbindung von Benzaldehyd und Kaliumcyanid, und ergibt ein rotes Öl, woraus *N*-(4-Pyridyl)-phenylglycine durch Kochen mit Salzsäure dargestellt werden kann.

Beschreibung der Versuche

Salzsaures *N*-(4-Pyridyl)glycin. — Man versetzt 4 g von 37proz. Formalin mit einer Lösung von 5.2 g Natriumbisulfit in 10 ccm Wasser, erhitzt 0.5 Std auf dem Wasserbad und darauf versetzt mit 4.7 g 4-Aminopyridin. Nach 1.5 std. Erhitzen und Umrühren setzt man dazu 3.5 g Kaliumcyanid in wenigem Wasser zu. Das Gemisch wird unter

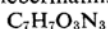
mechanischem Rühren 2 Std auf dem Wasserbad erhitzt, noch 1 Std bei Raumtemperatur umrührt und dann unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird mit Äthanol ausgezogen, nach dem Abdampfen des Äthanol ergibt die Lösung ein rotes Öl. Man löst das Öl in 30 ccm von 1:1 HCl, erhitzt auf dem Wasserbad und nach 3 std. Erhitzen läßt bei Raumtemperatur stehen, bald scheiden sich 2.8 g Nadeln ab. Aus die Mutterlauge erhält man noch 1.6 g Salzsäuresalz. Farblose Nadelchen von Schmp. 255~256°C (aus Wasser).



Ber. C 44.56 H 4.77 N 14.85

Gef. C 44.28 H 4.94 N 14.86

***N*-Nitroso-*N*-(4-pyridyl)glycin.** — Man löst 3.7 g salzsaures *N*-(4-Pyridyl)glycin in 40 ccm Wasser, fügt langsam 1.6 g Natriumnitrit unter Eiskühlung und Umrühren hinzu und läßt im Eisschrank stehen. Nach 30 std. Stehen wird der ausgefallene farblose Niederschlag abfiltriert. Ausb. 3 g. Farblose Nadelchen vom Schmp. 202°C (aus Wasser) zeigen Liebermannsche Reaktion.



Ber. C 46.41 H 3.90 N 23.20

Gef. C 46.56 H 4.14 N 23.22

***N*-(4-Pyridyl)phenylglycin.** — Zur Lösung von 10.4 g Natriumbisulfit in 40 ccm Wasser gibt man 10.6 g Benzaldehyd, erhitzt 1 Std auf dem Wasserbad und dann fügt 9.4 g 4-Aminopyridin hinzu. Nach 2 std. Erhitzen setzt man dazu 7 g Kaliumcyanid gelöst in 20 ccm Wasser zu und rührt 2 Std bei Raumtemperatur und dann 0.5 Std auf siedendem Wasserbad. Das abgeschiedene gelbrote Öl wird mit Chloroform ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Chloroforms zurückbleibende rote Öl löst man in 70 ccm von 1:1 HCl, erhitzt 4 Std auf dem Wasserbad und dann läßt die Lösung bei Raumtemperatur stehen. Nach einer Nacht wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, im Wasser gelöst und dann mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Bald fällt ein farblose Niederschlag aus, der zusammen mit dem durch Neutralisierung von die erste Mutterlauge erhaltenen Niederschlag aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 240°C umkristallisiert wird, die zur Analyse 4 Std bei 100°C in Vakuum getrocknet wird.



Ber. C 68.41 H 5.30 N 12.27

Gef. C 68.71 H 5.57 N 12.44

Herrn Asaji Kondo danken wir bestens für seine Ausführung der Mikro-analyse.

Organisch-Chemisches Laboratorium
Technische Hochschule zu Tokyo
Meguro-ku, Tokyo

1) M. Ohta und M. Masaki, Dieses Bulletin, 33, 649 (1960).

2) M. Ohta und M. Masaki, ebenda, 33, im Druck.