

Verdünnen mit Wasser und Alkalisch-machen wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Beim Ansäuern fiel dann ein flockiger Niederschlag aus, der ausgeäthert wurde. Nach Verdunsten des Äthers und der Essigsäure krystallisierten 0.22 g Benzoesäure heraus, die nach 2-maligem Umlösen aus Wasser bei 120–121° schmolz.

0.1120 g Sbst.: 18.5 ccm n_{20} -Natronlauge. — $C_7H_6O_2$. Säurezahl: Ber. 460, gef. 459.

O-Benzolsulfonyl-benzoin, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

20 g Benzoin wurden in 500 ccm heißem Benzol gelöst und 17 g Benzol-sulfochlorid zugegeben; nach dem Abkühlen wurde mit 6 g fein-gepulvertem Ätznatron versetzt und einige Stunden geschüttelt. Nach Zugabe von Wasser wurde dann die obere Schicht abgetrennt und das Benzol abdestilliert. Das noch benzol-haltige Öl schied nach dem Versetzen mit wenig Benzin unverändertes Benzoin aus. Die Mutterlauge gab nach dem Einengen und Versetzen mit Benzin 12 g rohen Ester, der, aus 50 ccm Alkohol umkrystallisiert, noch 9.5 g wog. Schmp. 99–100°, scharfer Zers.-Pkt. bei 160°. Farblose Nadelchen, die sich mit konz. Schwefelsäure schmutzig-violett färbten.

0.2517 g Sbst.: 0.1702 g $BaSO_4$. — $C_{20}H_{16}O_4S$. Ber. S 9.10. Gef. S 9.28.

Zersetzung: 3.52 g Benzolsulfonyl-benzoin wurden vorsichtig auf 150° erhitzt, wonach die Temperatur durch Wärme-Bildung von selbst auf 170° steigt. Der Zerfall war viel weniger heftig, als bei dem Benzylester. Die dunkel-rötlich-braune Masse erstarrte beim Abkühlen krystallinisch (daraus durch Auslaugen mit Wasser 1.21 g Benzol-sulfonsäure extrahierbar, d. h. nur etwa 76 % d. Th.). Das andere Spaltprodukt stellte ein graues, amorphes Pulver dar, gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol und Benzin. Aus Aceton mit Wasser umgefällt, wog es 1.68 g und schmolz unscharf um 80°. Durch Lösen der Substanz in Aceton und Wiederausfällen mit Alkohol erhöhte sich der noch immer sehr unscharfe Schmelzpunkt auf 130°, doch gelang es nicht, das orangegelbe, voluminöse, schwefel-freie Pulver durch weitere Umfällungen in krystallinische Form zu bringen.

116. Alfred Kirpal und Ewald Reiter: Über einige Derivate und Oxydationsprodukte von 2-Amino-pyridin.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 27. Januar 1927.)

Von Friedl, Kirpal und Reiter wurde das Reduktions-Schema des 3-Nitro-pyridins festgestellt¹⁾. Bei der alkalischen Reduktion entstehen Azoxy-, Azo- und Hydrazo-pyridin, bei Anwendung neutraler Reduktionsmittel 3-Nitroso-pyridin, N-[3-Pyridyl]-hydroxylamin und 3-Amino-pyridin. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Umkehrung der Reaktion durch Oxydation zu bewerkstelligen. Die Schwierigkeit der Darstellung größerer Mengen von 3-Amino-pyridin veranlaßte uns die Oxydationsversuche mit 2-Amino-pyridin, unter gütiger Einwilligung Prof. Tschitschibabins, nach dessen vortrefflicher Synthese das Präparat dargestellt wurde, zu beginnen. Von allen angewandten Oxydationsmitteln gab bisher nur das Natriumhypochlorit mit 2-Amino-pyridin einen glatten Reaktionsverlauf

¹⁾ Monatsh. Chem. **84**, 759 [1913]; B. **58**, 699 [1925].

unter Bildung von 2.2'-Azo-pyridin. Der neue Azokörper läßt sich durch saure Reduktionsmittel leicht in 2.2'-Hydrazo-pyridin überführen.

Ferner wurden einige Derivate des 2-Amino-pyridins dargestellt, um auch diese der Oxydation zu unterwerfen, in der Erwartung, auf diesem Wege zu 2-Nitro-pyridin zu gelangen. Nach O. Fischer²⁾, sowie Steinhäuser und Diepolder³⁾ kondensieren sich aliphatische Aldehyde mit 2 Mol. 2-Amino-pyridin, aromatische Aldehyde mit 1 Mol. der Base zu Pyridyl-amin-Derivaten; eine Ausnahme bildet Benzaldehyd, der sich gegen 2-Amino-pyridin wie ein aliphatischer Aldehyd verhält. Wir können die Angaben der Genannten in gewisser Beziehung bestätigen. Während nach unseren Beobachtungen 3-Amino-pyridin mit Benzaldehyd unter Bildung von [Benzyliden-3-amino]-pyridin reagiert, wurde unter gleichen Bedingungen aus 2-Amino-pyridin ausschließlich Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin, $(C_6H_4N.NH)_2CH.C_6H_5$, erhalten. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Verbindung 1 Mol. Amino-pyridin ab und geht in [Benzyliden-2-amino]-pyridin, $C_6H_4N.N:CH.C_6H_5$, über.

[Benzyliden-2-amino]-pyridin reagiert lebhaft mit Wasser unterenspaltung von Benzaldehyd und Rückbildung von Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin.

Beschreibung der Versuche.

2.2'-Azo-pyridin.

2 g 2-Amino-pyridin wurden in 40 ccm Wasser gelöst und in 100 ccm 12-proz. Natriumhypochlorit-Lösung bei 10° eingetragen. Nach 2-stdg. Stehen wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung eingeeengt; beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt krystallinisch. Aus Petroläther umkrystallisiert, orangerote Blättchen vom Schmp. 81°. Die Substanz ist in Wasser und den meisten organischen Solvenzien leicht löslich. Sie zeigt, wie viele Pyridin-Derivate, die Erscheinung der unteren kritischen Lösungstemperatur, diese liegt bei einer wäßrigen Lösung praktisch bei 46.5°. Die beobachteten Klärungspunkte sind in folgender Tabelle eingetragen:

Temperatur	61 ⁰	54 ⁰	50 ⁰	48 ⁰	46.5 ⁰	
Löslichkeit in % Azopyridin	{	—	10	—	15	20
		50	—	40	20	25.

0.1843 g Sbst.: 0.4391 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.0483 g Sbst.: 13.7 ccm N (24°, 739 mm).

C₁₀H₈N₄. Ber. C 65.22, H 4.35, N 30.44. Gef. C 64.95, H 4.46, N 30.70.

2.2'-Azo-pyridin-Nitrat: Derbe orangerote Prismen, Schmp. 158° unt. Zers. 2.2'-Azo-pyridin-Pikrat: Rote Nadeln, Schmp. 180° unter stürmischer Zersetzung.

2.2'-Hydrazo-pyridin.

2 g 2.2'-Azo-pyridin wurden in 20 ccm Wasser gelöst und bei Zimmer-Temperatur so lange mit einer hochkonzentrierten salzsauren Zinnchlorür-Lösung versetzt, bis die rote Färbung der Lösung völlig verschwunden war. Aus der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Alkali der Hydrazokörper krystallinisch ab; er muß sogleich mit Äther extrahiert werden, um seine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zu Azo-pyridin zu verhindern. Der Rückstand des ätherischen Extraktes wird mit warmem Petroläther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Kurze, farblose Prismen, Schmp. 168° unter Verfärbung.

²⁾ B. 32, 1297 [1899].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 93, 387 [1916].

0.1963 g Sbst.: 0.4536 g CO₂, 0.0964 g H₂O. — 0.0470 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 738 mm).

C₁₀H₁₀N₄. Ber. C 64.52, H 5.38, N 30.10. Gef. C 64.42, H 5.50, N 30.07.

Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin.

2-Amino-pyridin vereinigt sich schon bei Zimmer-Temperatur mit Benzaldehyd unter Wasser-Austritt. Wir haben das Gemisch eine Zeitlang gelinde erwärmt, um das entstandene Wasser zu vertreiben; das Reaktionsprodukt erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Verwendet man auf 1 Mol. Benzaldehyd 2 Mol. 2-Amino-pyridin, so ist die Vereinigung beider Stoffe zu Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin restlos. Aus Benzol umkrystallisiert, farblose, mikroskopische Prismen, Schmp. 109°. Die Substanz wird beim Reiben elektrisch.

0.1318 g Sbst.: 24.15 ccm N (20°, 734 mm). — C₁₇H₁₆N₄. Ber. N 20.33. Gef. N 20.15.

Molekulargewichts-Bestimmung durch Siedepunkts-Erhöhung: 0.2456, 0.4526, 0.7661 g Sbst. in 10.4 g Benzol: $\Delta = 0.432^\circ$, 0.753° , 1.229° .

C₁₇H₁₆N₄. Ber. Mol.-Gew. 276. Gef. Mol.-Gew. 155.

Die Molekulargewichts-Bestimmung zeigt, daß die Substanz schon bei der Temperatur des siedenden Benzols zerfällt, die gefundenen Werte steigen mit zunehmender Konzentration.

[Benzyliden-2-amino]-pyridin.

Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, spaltet 2-Amino-pyridin ab und geht in [Benzyliden-2-amino]-pyridin über. Wir haben die Reaktion unter stark vermindertem Druck im Wasserstoff-Strom durchgeführt und konnten bei einer Temperatur von 120° die quantitative Abspaltung von 1 Mol. 2-Amino-pyridin bewirken. Das zurückbleibende Öl wurde durch fraktionierte Destillation im Wasserstoff-Strom unter vermindertem Druck gereinigt. Sdp.₁₈ 200°.

0.1737 g Sbst.: 22.9 ccm N (19°, 744 mm). — C₁₂H₁₀N₂. Ber. N 15.39. Gef. N 14.83.

[Benzyliden-2-amino]-pyridin ist ein schwach gefärbtes Öl, das begierig Wasser anzieht. Die Reaktion, die dabei stattfindet, führt zur Rückbildung von Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin: $2 \text{ C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{HN}\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$. Die wasser-entziehende Kraft des Öles ist so groß, daß ein Fichtenspan, in dasselbe gebracht, nach kurzer Zeit oberflächlich verkohlt.

[Benzyliden-3-amino]-pyridin.

Gleiche Teile Benzaldehyd und 3-Amino-pyridin wurden bei Wasserbad-Temperatur aufeinander einwirken gelassen; nach kurzer Zeit war die Reaktion unter Abscheidung von Wasser beendet. Das Kondensationsprodukt ist ein Öl, welches unter Atmosphärendruck bei 315° siedet.

0.1595 g Sbst.: 22.15 ccm N (17°, 740 mm). — C₁₂H₁₀N₂. Ber. N 15.39. Gef. N 15.60.