

wird mit Hexan ausgekocht und die Hexanlösung zur Trockene gebracht. Es hinterbleiben 422.4 mg Kristalle vom Schmp. 79–89°. Aus Dimethylformamid/Wasser umkristallisiert, erhält man den *N,N'*-Dicyclohexyl-*N*-önanthoyl-harnstoff vom Schmp. 99–101°.

$C_{20}H_{36}O_2N_2$ (336.5) Ber. C 71.4 H 10.7 N 8.3 Gef. C 71.3 H 10.9 N 8.0

N,N'-Dicyclohexyl-*N*-pelargonoyl-harnstoff: 2 mMol Pelargonsäure-anhydrid und 2 mMol *N,N'*-Dicyclohexyl-carbodiimid, in 6.5 ccm Dimethylformamid gelöst, werden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser zerlegt, in Äther aufgenommen, dieser mit 10-proz. Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand, 966.2 mg, wird durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Wasser rein erhalten. 266.2 mg *N,N'*-Dicyclohexyl-*N*-pelargonoyl-harnstoff, Schmp. 73–74°.

$C_{22}H_{40}O_2N_2$ (364.6) Ber. C 72.5 H 10.99 Gef. C 72.2 H 11.00

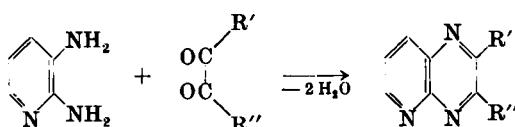
392. Walter Ried und Joachim Grabosch¹⁾: Notiz über N-substituierte 2.3-Diamino-pyridine und 2.3-Dianilino-chinolin

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. August 1956)

Wie 2.3-Diamino-pyridin bildet auch 2-Anilino-3-amino-pyridin mit α -Dicarbonylverbindungen Derivate des 1.4.5-Triaza-naphthalins. Darstellung und Eigenschaften der neuen Base 2.3-Dianilino-chinolin werden beschrieben. Die Verbindung wird durch einige Derivate und eine Ringschlußreaktion charakterisiert.

2.3-Diamino-pyridin wurde zum ersten Male von A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirsanow²⁾ 1927 durch Reduktion von 2-Amino-3-nitro-pyridin mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Dieses Diamin kondensiert mit α -Dicarbonylverbindungen zu 1.4.5-Triaza-naphthalin-Derivaten:



Tschitschibabin³⁾ beschrieb die entsprechenden Reaktionen von 2.3-Diamino-pyridin mit Benzil und Phenanthrenchinon. V. Petrow und J. Saper³⁾ gelang durch Verwendung von Glyoxal als Reaktionspartner die Synthese des unsubstituierten Grundkörpers. J. B. Ziegler⁴⁾ kondensierte 2.3-Diamino-pyridin mit Alloxan zu 8-Aza-flavin.

Die von O. v. Schickh, A. Binz und A. Schulz⁵⁾ und von H. Rudy und O. Majer^{6,7)} dargestellten einfach substituierten 2.3-Diamino-pyridine vom Ty-

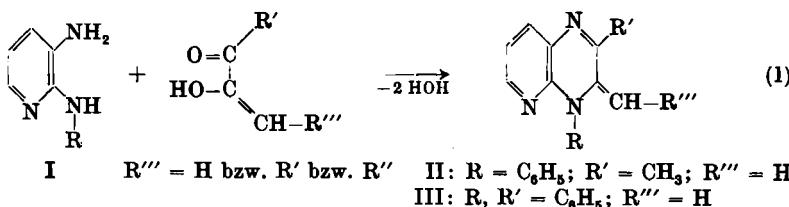
¹⁾ Teil der Diplomarb. J. Grabosch, Frankfurt a. M. 1956.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 766 [1927]. ³⁾ J. chem. Soc. [London] 1948, 1389.

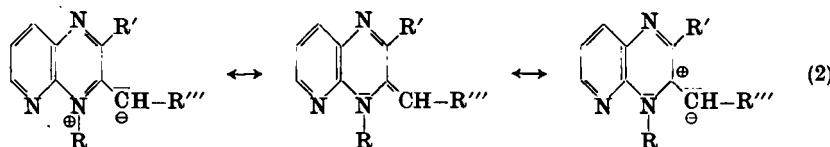
⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 1891 [1949]. ⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2593 [1936].

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1243 [1938]. ⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 933 [1939].

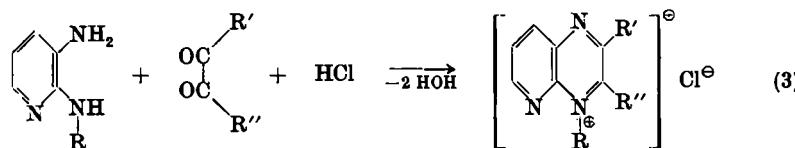
pus I sind auf ihre Kondensationsfähigkeit mit α -Dicarbonylverbindungen bisher nicht geprüft worden. Theoretisch läßt sich voraussagen, daß nur enolisierbare α -Dicarbonylverbindungen den gewünschten Ringschluß ergeben können:



Die Reaktionsprodukte sind resonanzstabilisiert gemäß



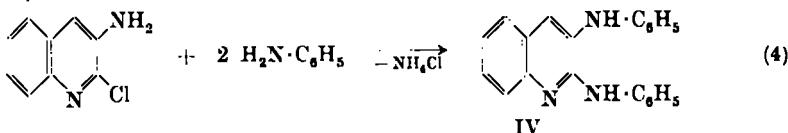
Legt man die nicht polarisierte Form als Schreibformel zugrunde, so sind die nach (1) entstehenden Verbindungen als Derivate des 3,4-Dihydro-1,4,5-triaza-naphthalins aufzufassen. Nicht enolisierbare α -Dicarbonylverbindungen können nur noch in saurer Lösung zu Ammoniumsalzen reagieren:



Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß 2-Anilino-3-amino-pyridin mit Diacetyl ($R' = \text{CH}_3$, $R''' = \text{H}$) und Acetyl-benzoyl ($R' = \text{C}_6\text{H}_5$, $R''' = \text{H}$) nach (1) reagiert, wenn die Komponenten in absolut alkoholischer Lösung unter Rückfluß gekocht werden. Die tiefrote Farbe der Verbindungen spricht für die nach (2) formulierte Mesomerie. Auch 2-Cyclohexylamino-3-amino-pyridin liefert mit Diacetyl ein rotes kristallines Produkt. Versuche, durch Einwirkung von Benzil auf 2-Anilino-3-amino-pyridin in alkoholischer Salzsäure die Reaktion (3) durch ein Beispiel zu belegen, führten nicht zu einem einwandfreien Ergebnis.

Der Wunsch, die in der Pyridinreihe durchgeführten Versuche auf die Chinolinreihe zu übertragen, stellte zunächst die Aufgabe, Vertreter der bisher noch nicht beschriebenen Gruppe der 2,3-Diamino-chinoline zu synthetisieren. Die Versuche hierzu ergaben einen interessanten Unterschied in der Reaktionsfähigkeit von 2-Chlor-3-amino-pyridin und 2-Chlor-3-amino-chinolin mit Anilin. Erhitzt man nach O. v. Schick⁵⁾ 2-Chlor-3-amino-pyridin mit überschüssigem Anilin 20 Stdn. im Bombenrohr auf 200°, so erhält man 2-Anilino-3-amino-pyridin. Unterwirft man jedoch 2-Chlor-3-amino-chinolin und Anilin den gleichen Bedingungen, so ist das erwartete 2-Anilino-3-amino-

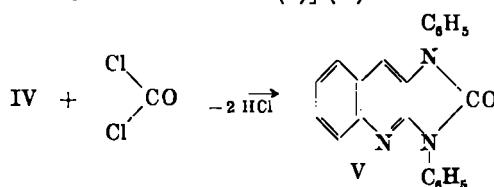
chinolin nicht zu fassen. Es reagiert vielmehr sofort mit einem zweiten Molekül Anilin unter Ammoniak-Abspaltung. Das Endprodukt ist 2,3-Dianilino-chinolin(IV):



Diese Verbindung ist sehr stabil und zeigt insofern eine viel größere Bildungstendenz als 2-Anilino-3-amino-pyridin, als sie sich nach (4) bereits ohne Druckanwendung durch einfaches Kochen der Ausgangskomponenten unter Rückfluß in 50-proz. Ausbeute bildet, während 2-Anilino-3-amino-pyridin unter diesen Bedingungen nur zu etwa 10 % entsteht.

2,3-Dianilino-chinolin bildet ein wohl definiertes Dipikrat und eine Diacetylverbindung. Mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung entsteht 2,3-Bis-nitrosanilino-chinolin. Dieses ist nur unterhalb von 50° beständig. Versuche, es mit Zinkstaub und Eisessig bzw. mit Lithiumaluminumhydrid in Tetrahydrofuran zu der entsprechenden Bis-phenylhydrazino-Verbindung zu überführen, schlugen fehl. Es bildete sich in jedem Falle das stabile 2,3-Dianilino-chinolin zurück.

Mit Phosgen reagiert 2,3-Dianilino-chinolin in Xylo-Lösung glatt zu 1,3-Diphenyl-[chinolino-2'.3':4,5-imidazolon-(2)] (V):



Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir dem Fonds der Chemie, für die Beratung in Nomenklaturfragen Herrn Prof. Dr. F. Richter vom Beilstein-Institut.

Beachreibung der Versuche*)

2-Methyl-3-methylen-4-phenyl-3,4-dihydro-1,4,5-triaza-naphthalin (II): Das Gemisch von 0.37 g (= 0.002 Mol) 2-Anilino-3-amino-pyridin in 9 ccm absol. Äthanol und 0.17 g Diacetyl in 3 ccm absol. Äthanol wird unter Rückfluß gekocht. Schon nach 5 Min. färbt sich die Lösung tiefrot, und alsbald setzt sich im Kölben ein Rand roter Kristalle ab. Nach insgesamt 15 Min. wird die alkoholische Lösung mit Wasser angespritzt. Es scheiden sich rote Flocken ab, die abgesaugt und im Exsiccator getrocknet werden. Aus Ligroin feine dunkelrote Nadeln, Schmp. 152° unter Braufärbung. Ausb. 12% d. Theorie.

$C_{15}H_{13}N_3$ (235.3) Ber. C 76.57 H 5.57 N 17.86 Gef. C 76.81 H 5.71 N 18.18

2,4-Diphenyl-3-methylen-3,4-dihydro-1,4,5-triaza-naphthalin (III): 0.37 g (= 0.002 Mol) 2-Anilino-3-amino-pyridin und 0.3 g Acetyl-benzoyl werden in 12 ccm absol. Äthanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Rotfärbung, nach $\frac{1}{4}$ Stde. tief dunkelrot. Nach 1stdg. Kochen scheiden sich im Kühlschrank kleine rote, quadratische Täfelchen ab. Nach Filtrieren und Waschen mit wenig Äther analysenrein, Schmp. 325

*) Schmpp. unkorrigiert.

bis 327°. Spritzt man das Filtrat mit Wasser an, so erhält man Schmieren, die kristallisieren. Aus viel Ligroin erhält man noch eine weniger reine Fraktion der roten Kristalle. Ausb. 5.5% d. Theorie.

Löslich in der Hitze gut in Xylol, Nitrobenzol und Dioxan. In kochendem Alkohol wenig, in kochendem Ligroin sehr wenig löslich. Jedoch ist nur Ligroin zur Umkristallisation geeignet.

$C_{20}H_{15}N_3$ (297.3) Ber. C 80.78 H 5.09 N 14.13 Gef. C 80.81 H 5.32 N 14.44

2-Cyclohexylamino-3-amino-pyridin⁷), Diacetyl derivat: Die Lösung von 0.94 g 2-Cyclohexylamino-3-amino-pyridin in 36 ccm Acetanhydrid wird 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, eingedampft und der grobkristalline Rückstand 2 mal aus Alkohol (Aktivkohle!) umkristallisiert; rein weiße kleine, aber kompakte Prismen vom Schmp. 199–200°.

$C_{15}H_{21}O_2N_3$ (275.3) Ber. N 15.28 Gef. N 14.94

2.3-Dianilino-chinolin (IV): a) Im Bombenrohr: 6 g 2-Chlor-3-amino-chinolin und 18 g Anilin werden darin 20 Stdn. auf 190–210° erhitzt, dann wird das unverbrauchte Anilin mit Wasserdampf vertrieben. Der dunkel gefärbte Rückstand wird abfiltriert und mit kaltem Wasser neutral gewaschen. Das Rohprodukt (11–14 g) wird abgesaugt, mit 2n NaOH aufgeschlämmt und zur weiteren Reinigung mehrere Stunden im Perforator mit Äther extrahiert. Hierbei färbt sich die äther. Phase himmelblau bis blau-violett und zeigt eine schwache Fluoreszenz. Der graue ätherunlösliche Rückstand (7–8 g) wird 3 mal aus 7–8 Teilen *m*-Xylol umkristallisiert. Man benützt eine dampfgeheizte Nutsche, da die Löslichkeit in Xylol mit fallender Temperatur sehr rasch abnimmt. Die Verluste dabei sind gering. Ausb. 6.8–7.8 g (65–75% d. Th.); Schmp. 214–215°.

b) Durch Kochen unter Rückfluß: 1 g 2-Chlor-3-amino-chinolin wird mit 5 ccm Anilin 15 Min. gekocht. Schon nach 5 Min. tritt Kristallisation ein, und man riecht deutlich Ammoniak. Die grünliche Kristallmasse wird nach a) gereinigt. Ausb. 0.9 g (51.7% d. Th.), Misch-Schmp. mit dem unter a) gewonnenen Produkt ohne Depression.

Das 2.3-Dianilino-chinolin ist unlöslich in Ligroin, nur in der Hitze wenig löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, gut in heißem Dioxan, Nitrobenzol und Xylol, desgl. in Dimethylformamid und Pyridin. In Eisessig schon kalt beträchtlich löslich mit gelber Farbe. Neben Xylol ist Eisessig auch zur Umkristallisation geeignet.

$C_{21}H_{17}N_3$ (311.4) Ber. C 81.00 H 5.50 N 13.50 Gef. C 80.94 H 5.61 N 13.50

Dipikrat: In siedendem Dioxan mit methanol. Pikrinsäure-Lösung. Es fällt schon in der Hitze ein krist. gelber Niederschlag aus. Aus Eisessig Schmp. 255°.

$C_{21}H_{17}N_3 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$ (789.6) Ber. N 16.38 Gef. N 16.51

Diacetylverbindung: Durch 2–3 stdg. Kochen von 2.3-Dianilino-chinolin mit der 15fachen Menge Acetanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Aus Alkohol (Aktivkohle!) derbe Prismen, Schmp. 289–290°, löslich in heißem Eisessig, praktisch unlöslich in siedendem Xylol.

$C_{25}H_{21}O_4N_3$ (395.4) Ber. N 10.63 Gef. N 10.53

Dinitrosoverbindung: Zu 2 g 2.3-Dianilino-chinolin in 60 ccm Eisessig fügt man bei 50° 8 g Natriumnitrit in 12 ccm Wasser. Der feine blaßgelbe Niederschlag wird sofort abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Löslich in kaltem Äther und Tetrahydrofuran. Konz. Schwefelsäure zerstört augenblicklich unter Bildung von nitrosen Gasen.

$C_{21}H_{15}O_4N_3$ (369.4) Ber. N 18.96 Gef. N 18.95

1.3-Diphenyl-[chinolino-2'.3':4.5-imidazolon-(2)] (V): In eine auf 130° erwärmte Lösung von 2 g 2.3-Dianilino-chinolin in 30 ccm *m*-Xylol wird 1½ Stdn. lang Phosgen in langsamem Strom eingeleitet. Die beim Abkühlen erhaltenen gelben Kristalle werden mit 2n NaOH verrieben. Die gelbe Farbe bleibt in der alkalischen Suspension erhalten. Man filtriert, wäscht mit Wasser neutral, trocknet und erhält aus Eisessig gelbe verfilzte Nadeln, Schmp. 229–230°. Ausb. 0.4 g (18.5% d. Th.).

$C_{22}H_{15}ON_3$ (337.4) Ber. C 78.32 H 4.48 N 12.46 Gef. C 77.98 H 4.65 N 12.57