Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Kondensation von 2-Amino-Pyridin mit Thiophosgen

Von

Leopold Schmid und Burkhard Becker

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1925)

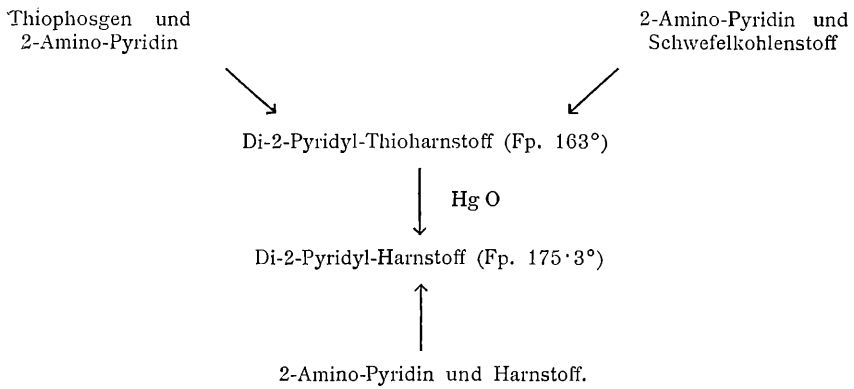
Die verhältnismäßig leichte Zugänglichkeit des 2-Amino-Pyridins aus Pyridin und Natriumamid veranlaßte mich, zu versuchen, ob man über das 2-Amino-Pyridin zu dem entsprechenden 2-Pyridyl-Senföl gelangen könne.

In der Literatur ist diesbezüglich nur ein Fall beschrieben (Camps, Ar. 240 bis 350), wo versucht wird, das Senföl über den Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff darzustellen. Da dieser Weg nicht zum Ziele führte, versuchten wir, das Pyridyl-Senföl aus dem Thiophosgen durch Umsetzung mit Amino-Pyridin darzustellen. Bei dieser Reaktion erhielten wir den Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff in einer Ausbeute von zirka 60%; das Senföl jedoch war auch nicht spurenweise nachzuweisen.

Das Vorhandensein dieses Di-Pyridyl-Thioharnstoffes konnten wir durch Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit dem aus Schwefelkohlenstoff und 2-Amino-Pyridin dargestellten Material leicht nachweisen; ferner führten wir die Thioverbindung mit Hilfe von Mercurioxyd und Alkohol in den entsprechenden Di-2-Pyridyl-Harnstoff über.

Der Di-2-Pyridyl-Harnstoff wurde aus 2-Amino-Pyridin und Harnstoff durch Erhitzen auf 180° dargestellt. Die Identität dieser Verbindung mit dem aus dem Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff durch Entschwefelung dargestellten Körper wurde ebenfalls durch einen Mischschmelzpunkt festgestellt.

Zur Übersicht diene untenstehendes Schema:



©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Im folgenden versuchten wir die Darstellungsmethoden für Senföle auf das 2-Amino-Pyridin zu übertragen, und zwar:

1. das Kochen von Di-Pyridyl-Thioharnstoff mit Phosphorsäure an Stelle von Salzsäure; dabei trat Spaltung in 2-Amino-Pyridin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ein;

2. die Braun'sche Methode; auch diese wurde ohne Erfolg angewendet.

Die Ursache, warum beim 2-Amino-Pyridin manche Reaktionen, welche dem Anilin zukommen, nicht eintreten, dürfte zum Teil darin seinen Grund haben, daß das 2-Amino-Pyridin oft in der tautomeren Form als Pyridon-Imid in Reaktion tritt, wie von Tschitschibabin (Bd. 54, p. 814) und mehreren anderen Seiten gezeigt wurde.

In diesem Zusammenhang soll noch erwähnt werden. daß sich das 2-Amino-Pyridin wie dem CS_2 auch dem Benzolsulfochlorid gegenüber ausschließlich als primäres Amin verhält, denn es tritt 1 Mol Amino-Pyridin mit 1 Mol Benzolsulfochlorid unter Abspaltung von HCL in Reaktion. Das Reaktionsprodukt bildet schöne Krystalle vom Fp. 172·5° Es ist in Alkalien leicht löslich.

Versuchsteil.

1. Thiophosgen und 2-Amino-Pyridin.

Das Thiophosgen wurde nach der Vorschrift von Klason (B. 20/2377) aus dem Trichlormethylschwefelchlorid ($CCl_3.SCl$) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt.

Das Trichlormethylschwefelchlorid wurde aus Schwefelkohlenstoff und trockenem Chlorgas erhalten.

Versuch 1: Um Thiophosgen und Amino-Pyridin zur Umsetzung zu bringen, lösten wir entsprechende Mengen beider Substanzen in wenig Benzol und versetzten hierauf die Thiophosgenlösung nach und nach mit der der Base. Dabei trat heftige Erwärmung ein, so daß wir das weitere Zugießen unter äußerer und Rückflußkühlung vornehmen mußten. Die abgekühlte Lösung wurde sodann in wenig H_2O gegossen und mit Natriumkarbonat neutralisiert, da sie stark sauer reagierte. Die Krystallmasse, die durch Extraktion mit Äther erhalten wurde, bestand hauptsächlich aus Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff neben wenig unverändertem 2-Amino-Pyridin.

Versuch 2: Um zu verhindern, daß die bei der Umsetzung freiwerdende Salzsäure mit der Base reagiere und diese so der weiteren Umsetzung entziehe, wurde eine berechnete Menge NaOH nach und nach zugesetzt. Eine langsame Umsetzung der beiden Komponenten erzielten wir dadurch, daß wir das Amino-Pyridin in der gerade notwendigen Menge HCl lösten, während das Thiophosgen in Chloroform gelöst, zugesetzt wurde.

Wir verwendeten 15 *g* Amino-Pyridin und 19 *g* $CS.Cl_2$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das in Chloroform gelöste Thiophosgen wurde vorsichtig mit der wässerigen Lösung des salzsauren Amino-Pyridins überschichtet. Unter Wasserkühlung und ständigem Schütteln wurde nach und nach die zur Neutralisation der von der Base gebundenen Salzsäure erforderliche Menge verdünnter NaOH gegossen, wobei die (untere) rotgelbe Lösung von Thiophosgen sich nahezu entfärbte. Da die wässerige Lösung noch sauer reagierte, wurde sie durch einen weiteren Zusatz von NaOH neutralisiert. Vor der Aufarbeitung stellten wir das Gemisch der beiden Lösungen 1 Stunde auf die Schüttelmaschine.

Nach Trennung der beiden Schichten wurde die wässerige Lösung stark alkalisch gemacht, um etwa vorhandenes Amino-Pyridin zurückzugewinnen. Die Chloroformlösung wurde filtriert und eingedampft; der Rückstand in Benzol gelöst und in der Hitze mit Petroläther gefällt. Die gelbgefärbten Krystalle reinigten wir durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther. Durch den Schmelzpunkt 163° und durch Mischschmelzpunkt wurden sie als Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff erkannt. Die Mutterlauge enthielt eine stark verunreinigte, übelriechende Masse, aus der durch wiederholtes Umkrystallisieren und Destillieren unter vermindertem Druck Di-Pyridyl-Thioharnstoff und Amino-Pyridin gewonnen wurden.

Die übrigen Versuche mit Thiophosgen und 2-Amino-Pyridin, die wir in ähnlicher Weise durchführten, hatten alle das gleiche Ergebnis.

II. Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff und H_3PO_4.

3 *g* Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff wurden mit 10 *g* H_3PO_4 von der Dichte 1·7 3/4 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Die Lösung schäumte anfangs stark auf. Die vorsichtig neutralisierte Lösung wurde hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei aber nur 2-Amino-Pyridin zurückgewonnen werden konnte.

III. Entschwefelung des Di-2-Pyridyl-Thioharnstoffes.

3 *g* Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit 5 *g* Mercurioxyd unter Rückflußkühlung zirka $1^1/_2$ Stunden erhitzt. Hierauf wurde vom HgS abfiltriert, die alkoholische Lösung eingedampft. Die zurückbleibenden Krystalle krystallisierten wir dreimal aus Benzol-Petroläther um, worauf sie den konstanten Fp. 175° zeigten.

IV. 2-Amino-Pyridin und Harnstoff.

4 *g* Amino-Pyridin wurden mit 10 *g* Harnstoff in einem mit Steigrohr und Thermometer versehenen Rundkolben 3 Stunden lang auf 180 bis 185° erhitzt. Die bei dieser Temperatur noch zähe, flüssige Masse gossen wir in kaltes Wasser ein; dadurch ging ein Teil unverbrauchten Materials in Lösung. Nach Abfiltrieren und

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Trocknen der nicht in Lösung gegangenen Anteile wurden diese aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Die erhaltenen weißen Krystalle vom Fp. 175° erwiesen sich bei Ausführung eines Mischschmelzpunktes als mit dem nach III gewonnenen Di-2-Pyridyl-Harnstoff identisch.

Die mit dem nach I dargestellten Di-2-Pyridyl-Thioharnstoff ausgeführte Schwefelbestimmung ergab:

Einwage: 0·0278 *g* Auswage: 0·0279 *g* ($BaSO_4$);
gef.: 13·79% S ber.: 13·92% S.

V. Amino-Pyridin und Benzolsulfochlorid.

4·7 *g* Amino-Pyridin wurden mit 100 cm^3 einer 12%igen Kalilauge versetzt. Hierauf setzten wir entsprechend $1^1/_2$ Mol Benzolsulfochlorid zu und erwärmten gegen Schluß. Nach dem Abkühlen wurde die alkalische Lösung mit HCl angesäuert und das dadurch ausgefällte Produkt mit Äther extrahiert. Das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol gewonnene reine Produkt hatte den Fp. 172·5° Es ist in Alkalien leicht löslich.

Die Stickstoffbestimmung (Mikro-) ergab:

Ber.: 11·97% N; gef.: 12·37% N;

CH-Bestimmung:

	Gef.:	Ber.:
C:	56·22%	56·38%
H:	4·23%	4·30%

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: 134_2b

Autor(en)/Author(s): Schmid Leopold, Becker Burkhard

Artikel/Article: Kondensation von 2-Amino-Pyridin mit Thiophosgen. 671-674