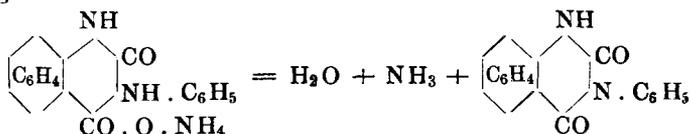


enthält eine in Alkohol schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende Substanz, die an ihren charakteristischen Eigenschaften als das erwähnte Diketochinazolin erkannt wurde.

Beim Eindampfen des Ammonsalzes der Ureidosäure tritt also nicht nur partielle Dissociation, sondern auch innere Anhydridbildung ein:



Phenylcyanat und m-Amidobenzoësäure.

m-Phenylureidobenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, aus der Lösung ihres Natronsalzes mit Schwefelsäure gefällt, erwies sich in Alkohol noch schwerer löslich wie die betreffende Orthoverbindung. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in weissen, verfilzten Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 264° . Kühn (loc. cit.), welcher dieselbe Verbindung durch Erhitzen der freien Aminosäure mit Phenylcyanat darstellte, fand den Schmelzpunkt 270° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 65.62, H 4.69.

Gef. » » 65.42, » 4.84.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auch auf das Verhalten des Phenylcyanats gegen die Salze secundärer Aminosäuren in wässriger Lösung ausgedehnt werden.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Schilling, welcher mich bei Ausführung dieser Versuche aufs Eifrigste unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

191. Arnold Reissert: Ueber Octohydro.1.8.naphtyridin und β -(ω -Amidopropyl)piperidon.

II. Mittheilung.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 5. März vom Verfasser.)

In der ersten Mittheilung über Octohydronaphtyridin ¹⁾ habe ich die Darstellung dieser Base aus Di-(γ -amidopropyl)essigsäure beschrieben. Eine Analyse der freien Base konnte damals wegen der geringen Substanzmenge, welche mir zur Verfügung stand, nicht aus-

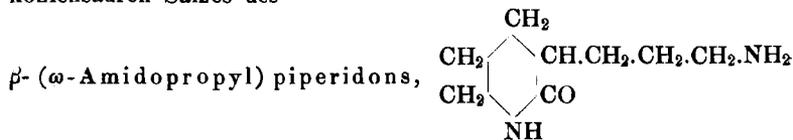
¹⁾ Diese Berichte 26, 2137.

geführt werden und wurde ihre Zusammensetzung aus der vollständigen Analyse des Platindoppelsalzes ermittelt.

Nachdem nunmehr die Darstellung des Octohydronaphtyridins mit grösseren Mengen Ausgangsmaterial durchgeführt worden ist, habe ich sowohl diese Base genauer charakterisiren, als auch eine zweite Substanz gewinnen können, welche ihre Entstehung dem Austritt nur einer Molekel Wasser aus der Diamidopropylelessigsäure verdankt und welche man als β -(ω -Amidopropyl)piperidon bezeichnen kann. Beide Basen entstehen neben einander, wenn die Diamidosäure der trockenen Destillation unter Atmosphärendruck unterworfen wird, und der hierbei stattfindende Condensationsvorgang entspricht mithin vollkommen dem in der ersten Mittheilung¹⁾ gegebenen Schema.

Darstellung von β -(ω -Amidopropyl)piperidon und von Octohydro . 1 . 8 . naphthyridin.

Wird Di-(γ -amidopropyl)essigsäure in einer geräumigen Retorte erhitzt, so findet starkes Aufschäumen unter Entwicklung von Wasserdämpfen statt. Es ist nothwendig, die Diamidosäure vor dem höheren Erhitzen längere Zeit auf 100° zu erwärmen, um sie vollkommen zu entwässern, da andernfalls starkes Stossen und ein Uebergehen unveränderter Säure in die Vorlage stattfindet. Wenn durch Erhitzen mit der directen Flamme die entstehenden Wasserdämpfe abdestillirt sind, so steigt das Thermometer unter vorübergehender Grünfärbung der Substanz rasch auf ca. 248° und bei dieser Temperatur geht ein in der Vorlage theilweise zu weissen Nadeln erstarrendes Oel über. Nach einiger Zeit erstarrt dann plötzlich der Retorteninhalt zu einer nicht schmelzbaren, bei höherem Erhitzen verkohlenden Masse. Diese Masse besteht aus dem kohlen sauren Salz einer Base und verdankt ihre Entstehung offenbar einem Gehalt des Ausgangsmaterials an Kohlensäure. Die Diamidopropylelessigsäure zieht, wie schon früher erwähnt wurde, sehr leicht Kohlensäure aus der Luft an und wird daher beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen an der Luft stets zum Theil in ihr Carbonat verwandelt. Dieses Carbonat verliert beim Erhitzen nicht wie die freie Säure 2 Mol., sondern nur 1 Mol. Wasser unter Bildung des soeben erwähnten nicht destillirbaren kohlen sauren Salzes des



Die freie Base wird erhalten, wenn man das Carbonat durch starke Natronlauge zersetzt. Sie stellt ein farb- und geruchloses,

¹⁾ loc. cit. 2139.

stark basisches Oel dar, welches in Wasser ziemlich löslich ist und bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Beim Erwärmen mit Chloroform und Alkali tritt Carbylamingeruch auf, es liegt also eine primäre Base vor. Durch Destillation lässt sich die Verbindung nicht reinigen, da sie hierbei in Wasser und Octohydronaphtyridin zerfällt. Zur Charakterisirung der Base wurden daher einige ihrer Salze dargestellt.

Salzsaures β -(ω -Amidopropyl)piperidon, $C_8H_{16}N_2O \cdot HCl$, wurde direct aus dem Carbonat durch Abdampfen mit Salzsäure und Waschen mit absolutem Alkohol und wenig Aether als weisse Masse erhalten. Zur Reinigung wird das Salz in siedendem absoluten Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit Aether bis zur bleibenden Trübung versetzt. Es scheiden sich dann allmählich kleine, sehr harte Krystallwarzen des Hydrochlorats ab, welche sich leicht in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, schwer in Aether und den übrigen organischen Lösungsmitteln lösen und bei 159.5° uncorr. schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{17}N_2OCl$.

Procente: Cl 18.44.

Gef. » » 18.88.

Platindoppelsalz, $(C_8H_{16}N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6$, wird erhalten, wenn man die nicht zu verdünnte wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit starker Platinchloridlösung versetzt. Es bildet ziemlich hellgelbe, compacte Krystallprismen, welche sich schon äusserlich deutlich von den langen Nadeln des Hydronaphtyridinplatinchlorids¹⁾ unterscheiden. Man krystallisirt die Verbindung aus mit wenig Salzsäure angesäuertem Wasser um, worin sie ziemlich leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 220° uncorr.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{34}N_4O_2PtCl_6$.

Procente: Pt 27.25.

Gef. » » 27.08.

Pikrat, $C_8H_{16}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Dieses Salz entsteht, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt; es bildet einen gelben, voluminösen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus viel Alkohol weiche gelbe Nadeln vom Schmp. 207° uncorr. liefert. Das Salz löst sich schwer in Alkohol, Benzol, Ligroin und Wasser, leichter in Chloroform und Eisessig.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{19}N_5O_8$.

Procente: C 43.64, H 4.93, N 18.18.

Gef. » » 43.77, » 4.94, » 18.49.

β -(ω -Benzamidopropyl)piperidon, $C_8H_{15}N_2O \cdot COC_6H_5$. 1 Mol. des salzsauren Salzes wird in 50 Th. Wasser gelöst, darauf

¹⁾ Diese Berichte 26, 2144.

2 Mol. Natronhydrat zugesetzt und mit 1 Mol. Benzylchlorid bis zum Verschwinden des Geruchs geschüttelt. Das entstehende Product bleibt grösstentheils gelöst. Man schüttelt die Lösung mit Chloroform aus, nach dessen Verdunsten eine krystallinische Masse zurückbleibt, die zu ihrer Reinigung zunächst mit Aether, worin sie schwer löslich ist, verrieben und dann aus Wasser wiederholt umkrystallisirt wird. Man erhält alsdann weisse, sehr kleine Nadelchen vom Schmp. 151° uncorr. Nur die vorher mit Aether gut durchgearbeitete Masse lässt sich aus Wasser umkrystallisiren.

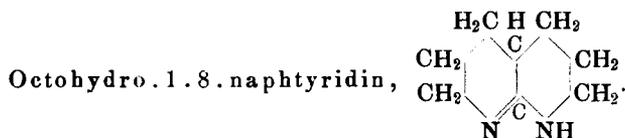
Das Product löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und starken Mineralsäuren in der Kälte, schwer in Benzol und Wasser selbst in der Siedehitze, und ist fast unlöslich in Aether und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{20}N_2O_2$.

Procente: C 69.23, H 7.69, N 10.77.

Gef. » » 68.84, » 8.04, » 10.95.

Eine zweite Benzoylgruppe lässt sich nicht in die Verbindung einführen.



Der bei der trocknen Destillation der Di-(γ -amidopropyl)essigsäure übergehende Antheil, welcher aus Nadeln besteht, die von einem nicht erstarrenden Oel durchtränkt sind, stellt ein Gemenge des oben beschriebenen Amidopropylpiperidons mit dem Octohydronaphtyridin dar. Wird diese Masse einer nochmaligen Destillation unterworfen, so gehen anfangs wiederum Wasserdämpfe über, alsdann steigt das Thermometer rasch auf 248° (Bar. 754, Therm. bis 145° i. D.), und bei dieser Temperatur destillirt constant ein fast farbloses, rasch und vollständig zu weissen Nadeln erstarrendes Oel über. Diese Nadeln bestehen aus reinem Octohydronaphtyridin, sie fühlen sich fettig an und haben eine paraffinähnliche Consistenz. An der Luft ziehen sie so begierig Kohlensäure an, dass es fast unmöglich ist, die Base direct ganz frei von Kohlensäure zu erhalten. Dies gelang jedoch einigermaassen auf die Weise, dass die destillirte Masse in einem verschlossenen Gläschen auf 100° erwärmt und der noch flüssige Theil in ein fest verschliessbares Gläschen abgegossen wurde. Der zurückbleibende, nicht geschmolzene Antheil besteht hauptsächlich aus kohlenurem Salz, während die verflüssigte Masse die freie Base darstellt. Dieselbe schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei ca. 67° uncorr., löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in starker Alkalilauge, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Aether, schwer in Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt

stark alkalisch gegen Lakmus. Im Gegensatz zu dem geruchlosen Amidopropylpiperidon besitzt das Octohydronaphtyridin einen namentlich beim Erwärmen der wässrigen Lösungen stark hervortretenden alkaloidartigen sehr charakteristischen Geruch.

Analyse¹⁾: Ber. für $C_8H_{14}N_2$.

Procente: C 69.57, H 10.14, N 20.29.

Gef. » » 69.68, » 10.76, » 20.14.

Das salzsaure Salz der Base konnte nur als nicht krystallisirender Syrup erhalten werden, das Platindoppelsalz ist schon in der ersten Mittheilung²⁾ ausführlich beschrieben worden.

Pikrat, $C_8H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Hydronaphtyridin und Pikrinsäure und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlages aus Alkohol. Die Substanz ist im Aussehen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen kaum von dem Pikrat des Amidopropylpiperidons zu unterscheiden. Auch die Schmelzpunkte beider liegen nahe zusammen; Octohydronaphtyridinpikrat schmilzt bei 208—209° uncorr.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}N_5O_7$.

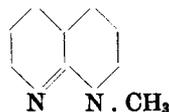
Procente: C 45.78, H 4.63, N 19.07.

Gef. » » 45.78, » 4.83, » 19.24.

Ein Acetyl- bzw. Benzoylderivat ist nach den üblichen Methoden leicht darstellbar, doch konnten beide Verbindungen nur in Gestalt dicker Oele erhalten werden, die sich nicht in eine zur Analyse geeignete Form überführen liessen.

Das Carbonat, welches sich bildet, wenn die Base dem Einfluss feuchter Luft ausgesetzt ist, unterscheidet sich äusserlich kaum von der freien Verbindung, sein Schmelzpunkt liegt jedoch bedeutend höher. Durch Waschen mit Benzol lässt sich etwa noch beigemengte freie Base leicht entfernen, man löst darauf den Rückstand in Chloroform, filtrirt und versetzt mit Ligroïn. Nach eintägigem Stehen hat sich das Carbonat in Krystallwarzen abgeschieden, welche sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer in Aether, schwer in Benzol und Ligroïn lösen und nach vorangegangenen Sintern bei 156° uncorr. schmelzen.

n-Methyloctohydro.1.8.naphtyridin,



Octohydronaphtyridin oder sein Carbonat wird in Holzgeist gelöst und nach Zusatz überschüssigen Jodmethyls eine Stunde am Rück-

¹⁾ Zur Analyse wurde die vorher geschmolzene Substanz in Glaskügelchen eingeschmolzen.

²⁾ Diese Berichte 26, 2144.

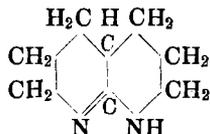
flusssäure gekocht. Nach dem Verjagen des Holzgeistes und Jodmethyls hinterbleibt eine bräunliche Masse, welche im Exsiccator zu kleinen Kryställchen eines jodwasserstoffsäuren Salzes erstarrt. Alkali scheidet hieraus die freie Base als Oel ab. Da nur eine sehr geringe Menge der neuen Verbindung zur Verfügung stand, so wurde dieselbe in Aether aufgenommen und das nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende, nicht zum Erstarren zu bringende basische Oel in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Es entsteht ein schwerlösliches Pikrat, $C_9H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, welches aus Alkohol in scharf ausgebildeten, glänzenden, gelben Nadelchen krystallisirt, die bei 209° uncorr. (also fast bei derselben Temperatur wie Octohydronaphtyridin-pikrat) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{19}N_5O_7$.

Procente: C 47.24, H 4.99.

Gef. » » 47.17, » 5.10.

Es lässt sich also eine Methylgruppe in die Hydronaphtyridinmolekel einführen, was mit der oben für diese Base gegebenen Formel



in vollem Einklang steht.

192. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. April vom Verf.)

In meiner ersten Mittheilung über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther (vergl. diese Berichte 26, 2126) habe ich eine grössere Anzahl von Verbindungen beschrieben, welche unter den Reactionsproducten aufgefunden wurden, und schliesslich die Bemerkung daran geknüpft, dass trotz der ansehnlichen Zahl der bereits isolirten Verbindungen die Menge derselben wahrscheinlich noch nicht erschöpft sei. Bei eingehenderer Untersuchung hat sich die Richtigkeit dieser Annahme ergeben, gleichzeitig aber konnte constatirt werden, dass von einer der dort erwähnten Verbindungen in Folge Verunreinigung mit einer stickstoffreicheren Substanz die Zusammensetzung [nicht richtig angegeben worden ist, von einer zweiten die damals angenommene Moleculargrösse verdoppelt werden muss.