

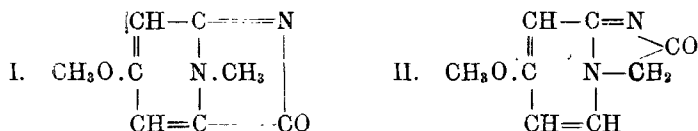
124. Ernst Späth und Georg Koller: Die Konstitution des Ricinins.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 10. Februar 1923.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit haben E. Späth und E. Tschelnitz¹⁾ zwei Abbauprodukte des Ricinins, des Alkaloids der Ricinus-pflanze, synthetisch dargestellt. Das eine von Maquenne und Philippe²⁾ zuerst gewonnene Produkt $C_6H_7NO_2$, welches diese Autoren durch Erhitzen von Ricinin mit konz. Salzsäure erhalten hatten, erwies sich gemäß der Synthese als 1-Methyl-4-oxy-2-pyridon, während der zweite Körper $C_7H_9O_2N$, den Winterstein, Keller und Weinhagen³⁾ aus Ricinin und Schwefelsäure erhalten hatten, den Methyläther der ersteren Verbindung, also 1-Methyl-4-methoxy-2-pyridon vorstellte. Damit wären die früher angenommenen Konstitutionen des Ricinins unmöglich geworden.

Es war nun die Frage, wie die Formel des Ricinins gebaut sein müsse, um unter Vermittlung von 2 Mol. •Wasser 1-Methyl-4-methoxy-2-pyridon als Spaltprodukt zu liefern. Bei der Auswahl unter den noch immer in größerer Zahl möglichen Formeln waren folgende Überlegungen bestimmend: Da im Ricinin der 2-Pyridon-Sauerstoff nicht so wie in seinen Abbauprodukten durch seine charakteristischen Farbenreaktionen nachweisbar ist, darf man schließen, daß in diesem Alkaloid der Pyridon-Sauerstoff nur latent vorhanden sei und erst beim Abbau sich bilde. Im Ricinin muß ferner der Glyoxalin-Kern vorkommen, weil es die typischen Reaktionen dieses Ringgebildes gibt. Es wurden daher die Formeln I und II als wahrscheinlich



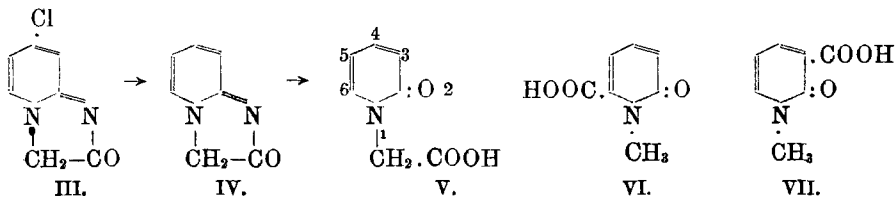
angenommen. Um aber eine sichere Auswahl treffen zu können, mußte versucht werden, die Haftstellen der bei der Hydrolyse des Ricinins abgespaltenen Produkte, Kohlendioxyd und Ammoniak, am 1-Methyl-4-methoxy-2-pyridon zu bestimmen. Da die Synthese der obengenannten Verbindungen I und II, die eine Entscheidung hätte bringen können, mit zu großen Schwierigkeiten verknüpft war, sind wir wieder zum Abbau zurückgekehrt und konnten nun eine vollständige Klärung herbeiführen.

Zu diesem Zwecke haben wir die sog. Ricininsäure, die beim Kochen von Ricinin mit Pottasche entsteht und eigentlich keine Säure, sondern ein 4-Oxy-pyridin vorstellt, mit Phosphoroxychlorid erhitzt, wobei die Hydroxylgruppe durch ein Chloratom ersetzt wurde. Der übrige Komplex blieb bei dieser Einwirkung unverändert, weil die chlorhaltige Verbindung beim Umsetzen mit Natrium-methylat wieder in Ricinin zurückverwandelt werden konnte. Wir haben dann die folgenden Umwandlungen an der chlorhaltigen Verbindung vorgenommen, die unter Zugrundelegung der Formel II des Ricinins wiedergegeben seien.

1) M. 42, 251 [1921].

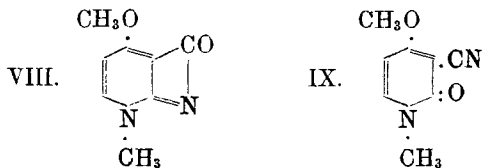
2) C. r. 138, 506, 139, 840 [1904].

3) Ar. 255, 524 [1917].



Hierbei wurde durch katalytische Reduktion das Chloratom durch ein Wasserstoffatom ausgetauscht und dadurch eine Verbindung erhalten, in welcher die Methoxygruppe des Ricinins durch ein Wasserstoffatom ersetzt war. Wir nennen diesen dem Ricinin verwandten Körper Ricinidin (IV). Durch Laugen ist diese Verbindung ähnlich wie Ricinin zersetzbar. Es entsteht hierbei Ammoniak, doch das Kohlendioxyd bleibt im Molekül, so daß wir nicht 1-Methyl-2-pyridon, sondern eine Carbonsäure dieser Verbindung erhielten. Derartige Säuren sind fünf möglich, nämlich die durch Formel V wiedergegebene und noch die vier anderen isomeren vom 1-Methyl-2-pyridon sich ableitenden Monocarbonsäuren.

Die 1-Methyl-2-pyridon-4-carbonsäure fällt weg, da die Stelle 4 des Pyridin-Kernes im Ricinin durch eine Methoxygruppe besetzt ist. Die 1-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäure war bereits von H. Meyer⁴⁾ dargestellt, doch im Schmelzpunkte von unserer Abbausäure verschieden. Waren die früheren Formeln des Ricinins I und II richtig, so hätte die Säure V oder VI mit unserer Abbausäure identisch sein müssen. Wir gewannen die Verbindung V aus 2-Methoxy-pyridin durch Anlagerung von Jodessigsäure-methylester und Spaltung des Additionsproduktes mit Kalilauge. Die Säure VI erhielten wir durch Methylieren der bereits von E. Fischer und K. Heß⁵⁾ dargestellten 2-Oxy-pyridin-6-carbonsäure. Da diese beiden Verbindungen mit der durch Abbau gewonnenen Säure nicht übereinstimmten, waren die von uns früher als wahrscheinlich angenommenen Formeln I und II des Ricinins nicht mehr haltbar. Nun stellten wir noch die Verbindung VII dar, und diese Säure war schließlich der Abbausäure gleich. Damit waren für das Ricinin nur mehr folgende Formeln möglich:



Formel VIII hatte deshalb eine gewisse Bedeutung, weil das Ricinin die bekannte Rotfärbung der 2-Pyridone mit Ferrichlorid nicht gibt, während diese Farbenreaktion bei den Abbauprodukten des Ricinins auftritt. Eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Formeln konnten wir durch die Synthese des Ricinidins erbringen. Wenn man nämlich die synthetische mit der Abbausäure identische Verbindung, die 1-Methyl-2-pyridon-3-carbonsäure (VII) aufeinanderfolgend mit Thionylchlorid und Ammoniak behandelt, so entsteht ein Amid, welches bei der Wasser-

⁴⁾ M. 26, 1311 [1905].

⁵⁾ B. 45, 2456 [1912].

abspaltung mit Phosphorpentoxyd oder besser mit Phosphoroxychlorid einen Körper gibt, der mit dem Ricinidin identisch war. Ferner glich das Amid in allen Eigenschaften der Verbindung, die durch vorsichtige Spaltung des Ricinidins mit Natrium-methylat erhalten worden war.

Durch die Synthese des Ricinidins war festgestellt, daß dem Ricinin die Konstitution eines 1-Methyl-3-cyan-4-methoxy-2-pyridons (IX) zukommt. Mit diesem Ergebnisse stand in Übereinstimmung, daß das Ricinidin beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphor-pentachlorid in 2-Chlor-3-cyan-pyridin überging. Wir haben diesen Körper aus 2-Chlor-pyridin-3-carbonsäureamid durch Wasserabspaltung gewonnen und durch direkten Vergleich die Identität mit dem aus dem Ricinidin erhaltenen Körper nachweisen können. Durch die Darstellung des 1-Methyl-3-cyan-2-pyridons war die Synthese einer Verbindung erreicht, welche dem Ricinin im Aufbau nahe stand. Wir hoffen daher demnächst über Versuche berichten zu können, welche die Synthese des Ricinins selbst zum Gegenstande haben werden.

Beschreibung der Versuche.

Abbau des Ricinins.

Zunächst wurde gemäß den Angaben von Böttcher⁶⁾ aus Ricinin durch Kochen mit Pottasche-Lösung Ricininsäure dargestellt und dann durch Einwirken von Phosphoroxychlorid in letzterer Verbindung die Hydroxylgruppe durch ein Chloratom ersetzt.

4 g Ricininsäure wurden mit 60 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid 6 Stdn. im Einschlußrohre auf -100° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde das überschüssige Phosphoroxychlorid im Vakuum abgedunstet. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Soda schwach alkalisch gemacht und mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt. Die beim Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Krystallmasse wurde vorsichtig im Vakuum destilliert. Man erhielt so eine rasch krystallinisch erstarrende Masse, welche zum Niesen reizte und nach 2-maligem Umlösen aus Äthylalkohol den Schmp. 159° zeigte. Ausbeute 3.5 g. Die Analyse stimmte auf die Verbindung $C_7H_5ON_2Cl$, in welcher also die Hydroxylgruppe der Ricininsäure durch ein Chloratom ersetzt ist.

0.1070 g Subst.: 0.1939 g CO_2 , 0.0323 g H_2O . — 0.1265 g Subst.: 0.1044 g AgCl.

$C_7H_5ON_2Cl$. Ber. C 49.85, H 2.99, Cl 21.07.

Gef. » 49.44, » 3.38, » 20.57.

Zur Sicherung der Annahme, daß bei dieser Umsetzung der Ricininsäure keine Änderung der Konstitution eintritt, haben wir das genannte Chlorprodukt durch Natrium-methylat in Ricinin zurückverwandelt.

0.2 g des chlorhaltigen Körpers wurden in einem Kölbchen mit einer Lösung von 0.04 g Natrium in 5 ccm absol. Methylalkohol übergossen und am Rückflußkühler 34 Stdn. am Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum bei 40° vom Methylalkohol befreit und der Rückstand zur Trennung von gebildeter Ricininsäure mit verd. Natronlauge behandelt. Nach dem Ansäuern des alkalischen Filtrates erhielten wir 0.076 g Ricininsäure vom Schmp. 293° . Das Filtrat von der Ricininsäure und der mit Lauge ausgezogene Rückstand wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei beim Verdampfen des Lösungsmittels 0.08 g eines krystallisierten Körpers zurückblieb, der bei $195-197^{\circ}$ schmolz und nach dem Mischen mit reinem Ricinin keine Änderung des Schmelzpunktes gab.

⁶⁾ B. 51, 673 [1918].

Aus dem chlorhaltigen Körper konnte durch Einwirkung von Wasserstoff bei Anwesenheit von Palladium-Bariumsulfat ein glatter Ersatz des Chloratoms gegen Wasserstoff erzielt werden.

1.5 g des chlorhaltigen Körpers wurden in wenig heißem Äthylalkohol gelöst und nach dem Erkalten mit 3 g 4-proz. Palladium-Bariumsulfat und 4.5 g Natriumacetat in eine Schüttel-Ente gebracht und unter Druck hydriert. Es wurden rasch 217 ccm Wasserstoff bei 25° und 760 mm aufgenommen, während sich theoretisch 218 ccm Wasserstoff berechnen lassen. Im Verlauf der Reaktion war der ungelöste Teil des chlorhaltigen Körpers vollkommen in Lösung gegangen. Die Lösung wurde klar filtriert, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verblieben 1.256 g des chlorfreien Körpers, der im Vakuum bei 18 mm und 243° (unkorr.) destillierte und bei 140° schmolz. Die Analyse stimmte auf eine Verbindung $C_7H_6ON_2$, in der die Methoxygruppe des Ricinins durch ein Wasserstoffatom ersetzt war. Wir nannten diesen Körper Ricinidin.

0.0764 g Sbst.: 0.1804 g CO_2 , 0.0258 g H_2O .

$C_7H_6ON_2$. Ber. C 62.66, H 4.22.

Gef. » 63.08, » 3.82.

Die durch Reduktion erhaltene Verbindung wurde durch methylalkoholische Lauge verseift.

0.5 g Ricinidin wurden mit 50 ccm einer Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm absol. Methylalkohol 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet und der Methylalkohol im Vakuum abgedampft. Der Chloroform-Auszug des Rückstandes gab beim Abdampfen des Lösungsmittels 0.3 g einer Substanz, welche bei 207° schmolz. Bei kürzerer Einwirkung lag der Schmp. tiefer. Durch Umlösen aus Cumol wurde der Schmp. auf 216° erhöht. In diesem Körper lag die Verbindung $C_7H_8O_2N_2$ vor, ein Stoff, der durch Anlagern von 1 Mol. Wasser an das Ricinidin entstanden war.

0.1105 g Sbst.: 0.2232 g CO_2 , 0.0524 g H_2O . — 0.1604 g Sbst.: 25.3 ccm N (17°, 765 mm).

$C_7H_8O_2N_2$. Ber. C 55.24, H 5.31, N 18.41.

Gef. » 55.08, » 5.30, » 18.68.

Die so erhaltene Verbindung $C_7H_8O_2N_2$ wurde durch weitere Einwirkung von Lauge in eine 1-Methyl-2-pyridon-carbonsäure umgewandelt.

0.095 g der obigen Verbindung wurden mit 40 ccm Natrium-methylat-Lösung der früher genannten Konzentration 62 Stdn. unter Rückfluß im Wasserstoff-Strome erhitzt und die entweichenden Gase in verd. Salzsäure aufgefangen. Beim Abdampfen der Säurelösungen blieb Ammoniumchlorid zurück, das wir durch Überführen in *m*-Nitro-benzamid vom Schmp. 142° identifizieren konnten. Die alkoholischen Laugen wurden im Vakuum eingeeengt, mit Salzsäure angesäuert; dann völlig zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absol. Äthylalkohol ausgekocht. Nach dem Abdunsten des letzteren hinterblieb eine bräunliche Masse, die, einmal aus wenig heißem Wasser umgelöst, in weißen Nadelchen krystallisierte und den Schmp. 184° zeigte. Dieselbe Säure wurde auch aus den alkalischen Mutterlaugen bei der Darstellung der Verbindung $C_7H_8O_2N_2$ aus dem Ricinidin als Nebenprodukt erhalten. Ferner entstand sie auch direkt aus dem Ricci-

nidin durch Kochen mit Lauge unter Ammoniak-Entwicklung. Die Analyse stimmt auf die Bruttoformel einer 1-Methyl-2-pyridon-carbonsäure, $C_7H_7O_3N$.

0.1088 g Spst.: 0.2204 g CO_2 , 0.0434 g H_2O .

$C_7H_7O_3N$. Ber. C 54.88, H 4.61.

Gef. » 55.24, » 4.46.

Synthese der Abbausäure.

Zunächst stellten wir die 2-Pyridon-1-essigsäure auf folgende Weise dar: Wir gewannen zuerst das 1-Methyl-2-pyridon, welches wir durch Einwirken von Phosphoroxychlorid in 2-Chlor-pyridin überführten. Durch Umsetzen mit Natrium-methylat erhielten wir 2-Methyl-pyridin und lagerten dann an diese Verbindung Jod-essigsäure-methylester an.

2.3 g 2-Methoxy-pyridin wurden mit 6.97 g Jod-essigsäure-methylester 12 Stdn. im Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dampf behandelt, um überschüssiges 2-Methoxy-pyridin zu entfernen. Der Rückstand wurde stark alkalisch gemacht, 2 Stdn. sich selbst überlassen und dann mit Chloroform erschöpfend ausgezogen, wobei 0.3 g eines Öles, vermutlich 1-Methyl-2-pyridon, gewonnen wurden. Die alkalisch-wäßrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit absol. Äthylalkohol ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Alkohols blieb ein brauner jodhaltiger Rückstand, den wir unter Zusatz von etwas Natriumbisulfid in wenig heißem Wasser lösten, klar filtrierten und dann kristallisieren ließen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, im Vakuum sublimiert und aus Cumol umgelöst. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung, die in einer Menge von 0.74 g erhalten wurde, lag bei 220—223°.

Die Analyse stimmte auf einen Körper $C_7H_7O_3N$.

0.1241 g Subst.: 0.2476 g CO_2 , 0.0501 g H_2O .

$C_7H_7O_3N$. Ber. C 54.88, H 4.61.

Gef. » 54.41, » 4.51.

Dieser Körper war mit unserer Abbausäure nicht identisch, denn beide Verbindungen zeigten einen verschiedenen Schmelzpunkt und gaben nach dem Vermischen eine starke Depression.

Nun versuchten wir die Synthese der 1-Methyl-2-pyridon-6-carbonsäure. Gemäß den Angaben von E. Fischer und K. Heß⁷⁾ wurde aus Dehydroschleimsäure 2.5-Dihydro-furan-2.5-dicarbon-säure gewonnen und durch Einwirken von Ammoniak im Rohr die 2-Oxy-pyridin-6-carbonsäure dargestellt. Die Methylierung dieser Verbindung am Stickstoff bereitete einige Schwierigkeiten. Durch Erhitzen des Dinatriumsalzes dieser Säure mit Jodmethyl auf 100—140° erhielten wir nur unveränderte Säure. Schließlich gelang die Methylierung durch Einwirken von Jodmethyl auf das Disilbersalz der Säure.

1 g der 2-Oxy-pyridin-6-carbonsäure wurde in wäßrige Kalilauge, die 1.23 g Ätzkali in 20 ccm Wasser enthielt, eingetragen und in einem Gusse mit einer Lösung von 2.44 g Silbernitrat unter Umrühren versetzt. Das gelatinös abgeschiedene Disilbersalz, das durch mitgefälltes Silberoxyd braun gefärbt war, wurde abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei es zu einer hornartigen Masse ein-

⁷⁾ B. 45, 2456 [1912].

schrumpfte. Das feingepulverte Salz wurde im Einschlußrohre mit 8 ccm Jodmethyl 48 Stdn. auf 100° und dann 12 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Jodmethyls wurde mit heißem Wasser ausgezogen, filtriert und dann mit Lauge 1 Stde. am Wasserbade erhitzt. Beim vorsichtigen Versetzen mit Salzsäure erhielten wir eine krystallinische Säure, die nach 2-maligem Umlösen aus Wasser bei 247—248° schmolz und in einer Ausbeute von 0.1505 g vorlag. Die Umsetzung des Disilbersalzes ging sehr langsam vor sich. Wir haben diesen Körper wohl nicht analysiert, doch zeigen können, daß Methylierung am Stickstoff eingetreten war. Denn beim direkten Destillieren gab er 1-Methyl-2-pyridon.

0.1 g dieser Säure wurde in einem Röhrchen erhitzt. Es entstand ein bräunliches, nicht erstarrendes Destillat, das wir mit Äther aufnahmen und mit der entsprechenden Menge Mercurichlorid, welches in wenig Äther gelöst war, versetzten. Sofort fielen kugelige Gruppen seidenglänzender, weißer Nadeln aus, die bei 127° schmolzen und beim Vermischen mit dem Quecksilber-Doppelsalze des 1-Methyl-2-pyridons keine Depression des Schmelzpunktes zeigten. Es liegt demnach zweifellos die 1-Methyl-2-pyridon-6-carbonsäure vor.

Da auch diese Säure nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit dem Körper, den wir durch Abbau des Ricinidins erhalten hatten, nicht identisch war und die einleitend erwähnten zwei anderen 1-Methyl-2-pyridon-carbonsäuren nicht in Betracht kamen, gingen wir an die Synthese der letztmöglichen Säure, der 1-Methyl-2-pyridon-3-carbonsäure.

Wir gewannen hierzu aus Chinolin Chinolinsäure, die wir über das Anhydrid⁸⁾ und die Chinolinamidsäure⁹⁾ in die 2-Amino-pyridin-3-carbonsäure und diese durch Diazotierung in 2-Oxy-pyridin-3-carbonsäure überführten. Diese Verbindung wurde am Stickstoff methyliert. Wir haben das Disilbersalz der 2-Oxy-pyridin-3-carbonsäure dargestellt und mit überschüssigem Jodmethyl 40 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Jodmethyls wurde der Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen. Der nach dem Abdampfen verbleibende Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, das vorhandene freie Jod mit einigen Tropfen wäßriger schwefliger Säure entfernt und nun stark mit Lauge alkalisch gemacht und 1 Stde. am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure vorsichtig die Säure ausgefällt und hierbei weiße Nadeln vom Schmp. 184° erhalten. Die Methylierung verlief langsam, und die Ausbeute war mäßig. Besser kamen wir zum Ziele, als wir 1 g 2-Oxy-pyridin-3-carbonsäure in eine Lösung von Natrium-methylat, enthaltend 0.48 g Natrium in 20 ccm absol. Methylalkohol eintrugen, im Vakuum bis zur Staubtrockne eindampften und dann mit 16 ccm Jodmethyl 35 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzten. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Jodmethyls wurde der Rückstand in heißem Wasser gelöst und unter Zusatz von 2.7 g Ätzkali 1 Stde. am Wasserbade erwärmt. Die filtrierte Lösung wurde eingeeengt und die Säure mit der berechneten Menge Salzsäure in Freiheit gesetzt. Hierbei erhielten wir nach dem Einengen der Mutterlaugen 0.992 g der methylierten Säure vom Schmp. 183°. Die Säure ist im Vakuum sublimationsfähig und kann aus heißem Wasser umgelöst werden. Die Verbindung

⁸⁾ Bernthsen und Mettegang, B. 20, 1209 [1887].

⁹⁾ Philips, A. 288, 257.

zeigte den gleichen Schmelzpunkt wie die Abbausäure und gab nach dem Vermischen mit letzterer keine Depression des Schmelzpunktes. Zur Sicherheit haben wir noch eine Methylimid-Bestimmung vorgenommen, die die Methylgruppe am Stickstoff bewies.

0,1088 g Sbst.: 0,1751 g AgJ (nach Herzig und Meyer).

$C_6H_4O_3N \cdot CH_3$. Ber. NCH_3 18,95. Gef. NCH_3 19,85.

Konstitution und Aufbau des Ricinidins.

Es war von Interesse, festzustellen, ob die durch Abbau des Ricinidins erhaltene Verbindung vom Schmp. 216° das Amid der 1-Methyl-2-pyridon-3-carbonsäure vorstellt, was nur durch Synthese entschieden werden konnte. Der Versuch, dieses Amid aus der genannten Säure durch gelindes Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und darauffolgende Einwirkung von Ammoniak darzustellen, lieferte nicht ganz einheitliche Produkte, da unter diesen Bedingungen anscheinend der Pyridon-Sauerstoff angegriffen wurde. Die Darstellung des Amids gelang aber leicht aus der Säure mit Thionylchlorid und Ammoniak.

0,56 g der 1-Methyl-2-pyridon-3-carbonsäure wurden mit 5 ccm Thionylchlorid 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das ölige Produkt, das beim Abkühlen teilweise krystallisierte, wurde mit überschüssigem, wäbrigem, konz. Ammoniak auf einmal versetzt. Dann wurde das Ammoniak durch Abdampfen bei gelinder Temperatur im Vakuum entfernt und hierauf mit Chloroform erschöpfend ausgezogen. Beim Abdampfen des Chloroforms hinterblieben 0,425 g einer bei 210 — 215° schmelzenden Masse, die nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 216 — $217,5^\circ$ zeigte. Die Stickstoff-Bestimmung erwies, daß das erwartete Amid vorlag.

0,1100 g Sbst.: 18,4 ccm (19° , 743 mm).

$C_7H_8O_2N_2$. Ber. N 18,42. Gef. N 19,09.

Der Misch-Schmelzpunkt dieser Verbindung mit dem beim Abbau des Ricinidins erhaltenen Körper vom Schmp. 216° zeigte, daß diese beiden Verbindungen identisch sind.

Aus diesem Amid erhielten wir durch Wasserabspaltung Ricinidin. Kochte man das Amid 1 Stde. mit Thionylchlorid, so wurde keine Wasserabspaltung erreicht. Beim Erhitzen des Amids in Cumol mit Phosphor-pentoxyd erhielten wir gleichfalls kein gutes Ergebnis. Schließlich kamen wir durch Destillieren des Amids mit Phosphor-pentoxyd im Vakuum zum Ziele. Unter starkem Aufblähen destillierte eine schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche sofort zu Nadeln erstarrte und bei 120 — 133° schmolz. Nach neuerlichem Sublimieren im Vakuum und Umlösen aus Alkohol lag der Schmp. bei 137 — 139° , nach dem Mischen mit Ricinidin bei 138 — 140° .

Eine bessere Einwirkung wurde erzielt, als wir die Wasserabspaltung aus dem Säureamid mit Phosphoroxychlorid vornahmen.

0,037 g Amid wurden mit 1 ccm Phosphoroxychlorid 5 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in wenig kaltes Wasser gegossen und die Lösung mit Pottasche alkalisch gemacht. Nach wiederholtem Ausschütteln mit Chloroform gewannen wir eine Krystallmasse, die unscharf bei 120° schmolz. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum konnten wir zunächst das leicht flüchtige 2-Chlor-3-cyan-pyridin und dann Ricinidin gewinnen, das bei 138 — 140° schmolz und nach dem

Vermischen mit aus Ricinin erhaltenem Ricinidin keine Depression des Schmelzpunktes zeigte. Die Ausbeute war 0.014 g synthetisches Ricinidin.

Die Richtigkeit der Annahme, daß im Ricinidin ein 1-Methyl-3-cyan-2-pyridon vorliegt, konnten wir auch dadurch beweisen, daß Ricinidin beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid und Phosphorpentachlorid 2-Chlor-3-cyan-pyridin lieferte, welches wir leicht synthetisch darstellen konnten.

1 g 2-Oxy-pyridin-3-carbonsäure wurde mit 2 g Phosphorpentachlorid und 25 ccm Phosphoroxchlorid 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und unter abermaligem Versetzen mit 2 g Phosphorpentachlorid weitere 4 Stdn. erhitzt. Der nach dem Verdampfen der Phosphorchloride im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit konz. wäßrigem Ammoniak versetzt und nach einigem Stehen wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine gelbe, krystallinische Masse vom Schmp. 159—161°, die nach dem Sublimieren im Vakuum bei 161—163° schmolz und 0.736 g wog. Durch Umlösen aus Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 163—164°.

0.2143 g Sbst.: 0.1961 g AgCl.

$C_6H_5ON_2Cl$. Ber. Cl 22.65. Gef. Cl 22.63.

0.05 g dieses Amids wurden mit 0.078 g Phosphorpentoxyd vorsichtig im Vakuum erhitzt. Schon bevor sich ein Schäumen bemerkbar machte, sublimierte eine blättrige, krystallinische Masse, die sich beim weiteren Erhitzen noch vermehrte. Sie wurde durch vorsichtige Sublimation gereinigt und schmolz bei 103—105°.

0.1356 g Sbst.: 0.2615 g CO_2 , 0.0070 g H_2O .

$C_6H_3N_2Cl$. Ber. C 51.99, H 2.18.

Gef. » 52.58, » 2.07.

Derselbe Körper wurde auch durch 3-stündiges Erhitzen von 0.04 g Ricinidin mit 0.045 g Phosphoroxchlorid und 0.42 g Phosphorpentachlorid auf 150° im Einschlußrohre erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde vorsichtig mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels blieb eine krystallinische Masse zurück, die nach der Sublimation gleichfalls bei 103—104° schmolz und nach dem Vermischen mit synthetischem 2-Chlor-3-cyan-pyridin keine Änderung des Schmelzpunktes zeigte.

Die Darstellung des Nitrils aus dem Amid wurde auch durch Einwirken von Phosphoroxchlorid erzielt. 0.318 g des Amids wurden mit 15 ccm Phosphoroxchlorid in einer Bombe 16 Stdn. bei 100° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde wieder das bei 104—105° schmelzende 2-Chlor-3-cyan-pyridin erhalten.