

kalten bildete der Inhalt des Rohres zwei Schichten, eine wäßrige und eine ölförmige, nach Phenol riechende. Nach dem Versetzen mit wenig Wasser wurde das Öl mit Äther extrahiert. Aus der ätherischen Lösung konnten wir reines krystallinisches Phenol gewinnen. Aus der wäßrigen Lösung wurde nach Neutralisieren mit Soda und Abdampfen durch Extrahieren mit Chloroform das reine α -Pyridon vom Schmp. 106—107° erhalten.

In einem auf analoge Weise durchgeführten Versuch mit dem Phenyläther des Carbostyrils wurde mit Äther ebenfalls reines Phenol extrahiert. Die salzsaure Lösung ließ nach dem Abdampfen auf einem Wasserbade reines Carbostyryl übrig.

Darstellung des *N*-Allyl- α -chinolons.

2 g Carbostyryl-Kalium wurden mit 20 g Alkohol versetzt und Wasser tropfenweise bis zum völligen Auflösen des Salzes zugesetzt. Dann wurden in das Gemisch 3 g Allylbromid eingetragen und das Ganze 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, wobei sich Kaliumbromid ausschied. Hiernach wurden Alkohol und Allylbromid auf einem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es schied sich ein dickes, schweres Öl aus, welches mit Äther extrahiert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand destilliert. Es ging bei 326—329° ein fast ungefärbtes Öl über.

0.1687 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 755 mm). — $C_{12}H_{11}NO$. Ber. N 7.57. Gef. N 7.60.

Das *N*-Allyl- α -chinolon ist ein ziemlich scharf riechendes Öl, welches sich mit Brom verbindet und Chamäleon-Lösung entfärbt. Es gab ein nur beim längeren Stehen allmählich krystallisierendes Chloroplatinat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kurze, orange Nadeln bildete.

Versuch zur Darstellung des α -Oxy-chinolin-allyläthers. 0.4 g Natrium wurden in 20 g Allylalkohol aufgelöst. Nach dem Zusatz von 2 g α -Chlorchinolin wurde das Gemisch 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich Natriumchlorid ausschied. Dann wurde der Allylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Es schied sich ein gelbliches, ziemlich angenehm riechendes Öl aus. Dieses Öl wurde mit Äther extrahiert und mit Pottasche getrocknet. Alle Versuche, aus ihm irgend ein krystallinisches Salz zu erhalten, schlugen fehl. Dann wurde das Öl destilliert, wobei alles bei 325—329° überging. Allem Anscheine nach findet jedoch beim Destillieren Isomerisation statt, da das überdestillierte Öl einen scharfen Geruch hatte und ein Chloroplatinat gab, welches die gleichen Eigenschaften, wie das oben beschriebene Salz des Allyl-chinolons aufwies.

Moskau, Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule.

232. A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow: Darstellung von Oxy-carbonsäuren aus Oxy-pyridinen.

(Eingegangen am 10. Mai 1924.)

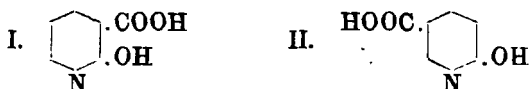
Die von Tschitschibabin entdeckte Hydroxylierungsreaktion des Pyridins, Chinolins und ihrer Homologen¹⁾, sowie die vor einiger Zeit von Tschitschibabin und Seide aufgefundene Aminierungsreaktion von Pyridinkerne enthaltenden Verbindungen machen α -Oxyderivate von Pyridin- und Chinolinbasen leicht zugänglich, weshalb die ausführliche Untersuchung dieser Verbindungen ein erneutes Interesse darbietet.

Auf diesem Gebiete ist in unserem Laboratorium und zum Teil schon früher im Laboratorium der Universität von Schaniawski eine Reihe von

¹⁾ B. 56, 1379 [1923].

Untersuchungen ausgeführt worden; vor allem wurden Nitrierungsreaktionen des α -Pyridons²⁾ und des Carbostyrils, Phenylierungsreaktionen des Pyridons und des Carbostyrils³⁾, sowie die Benzoylierung des α -Pyridons untersucht.

Ein besonderes Interesse dürfen aber solche Reaktionen beanspruchen, bei welchen kohlenstoff-haltige Radikale in den Pyridinkern eintreten. Die vorliegende Arbeit erscheint als der erste Fortschritt in dieser Richtung. Wie unsere Untersuchungen zeigen, geht die Anlagerung des Kohlendioxyds an das α -Pyridon äußerst leicht unter denselben Bedingungen vor sich, unter welchen auch die Anlagerung an das Phenol stattfindet; arbeitet man unter erhöhtem Druck und bei Temperaturen, die höher als 180° liegen, so kann man die Umsetzung mit dem Natriumsalz des Pyridons (nach Kolbe-Schmitt), aber auch mit dem Pyridon selbst bei Gegenwart von wasserfreier Pottasche (nach Marasse) vornehmen. Im Gegensatz zur Kolbeschen Synthese konnten wir jedoch unter keinen Bedingungen die Bildung der der Salicylsäure analogen α -Oxy-pyridin- β -carbonsäure (α -Oxy-nicotinsäure, I) nachweisen; falls überhaupt eine Anlagerung stattfand, lagerte sich das Kohlendioxyd in *p*-Stellung zur Oxygruppe an, und es bildete sich die α' -Oxy-pyridin- β -carbonsäure (α' -Oxy-nicotinsäure, II). Daß das zur α -Oxygruppe *ortho*-ständige Kohlenstoffatom keine Neigung hat, Kohlendioxyd anzulagern, kommt besonders auch darin zum Ausdruck, daß das Carbostyril, in welchem die *p*-Stellung durch den Benzolkern besetzt ist, unter den Bedingungen, unter welchen die Anlagerung des Kohlendioxyds an das Pyridon stattfindet, und sogar bei höheren Temperaturen, überhaupt nicht mit Kohlendioxyd in Reaktion tritt.



Zu der im Autoklaven ausgeführten Reaktion wurde das bei 120° getrocknete Na-Salz des α -Pyridons oder das frisch destillierte Pyridon, mit geglühter und gepulverter Pottasche vermischt (auf 1 Tl. Pyridon 3—5 Tle. Pottasche), angewandt; dann wurde der Autoklav mit Kohlendioxyd bis 20 Atm. Druck gefüllt und einige Stunden auf 180—200° erhitzt. Hatten wir die Reaktion mit Pottasche ausgeführt, so wurde nach dem Erkalten das noch unveränderte Pyridon aus dem Gemisch mit Alkohol extrahiert, der Rückstand in Wasser aufgelöst und die gebildete Säure mittels Salz- oder Schwefelsäure ausgefällt. Das Produkt aus dem Pyridon-Natriumsalz wurde direkt in Wasser aufgelöst und mit Schwefelsäure ausgefällt. In beiden Fällen schied sich die α' -Oxy-nicotinsäure als ein tonartiges, in kaltem Wasser äußerst schwer lösliches Pulver ab. Beim Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser (zuweilen ist ein Zusatz von Knochenkohle erforderlich) bilden sich große, ungefärbte, flache Nadeln, die bei 304° unter Zersetzung schmelzen.

Die beiden, hier in Betracht kommenden Oxy-nicotinsäuren sind schon bekannt. Wir verfügen über ein Präparat der nach Philips⁴⁾, d. h. durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die α -Amino-nicotinsäure dargestellten α -Oxy-nicotinsäure, das, wie erwartet, bei 256° schmolz. Die α' -Oxy-nicotinsäure ist von mehreren Forschern

²⁾ H. 53, 233 [1921]; C. 1923, III 1025.

³⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung von Tschitschibabin und Jeletzky.

aus α -Oxy-chinolinsäure und aus Cumalinsäure dargestellt worden. Pechmann und Welsch⁵⁾, die diese Säure zum ersten Mal auf die letztere Weise dargestellt hatten, beschrieben sie als Nadeln (aus Wasser), die bei 301—302° unter Zersetzung schmolzen. Im Lehrbuch von V. Meyer-P. Jacobson⁶⁾ ist für sie als Schmp. 303° (unter Zersetzung) angegeben.

Die Eigenschaften unserer Säure lassen keinen Zweifel betreffs der Identität mit der α' -Oxy-nicotinsäure zu. Eine sorgfältige Untersuchung der Mutterlaugen von den Krystallisationen dieser Säure ergab keine Andeutung für die Gegenwart der α -Oxy-nicotinsäure. Alle Krystalle, die aus den Mutterlaugen überhaupt ausgeschieden werden konnten, zeigten starke Schmelzpunktdepressionen mit Krystallen der α -Oxy-nicotinsäure.

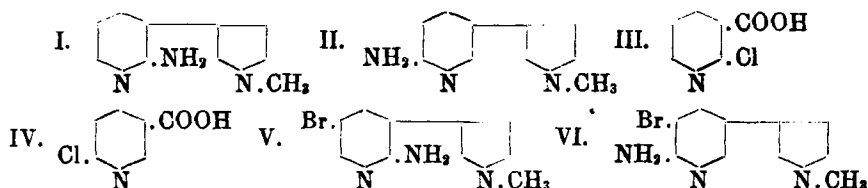
Die Untersuchung der Reaktion wird noch mit anderen Oxyderivaten des Pyridins und Chinolins fortgesetzt.

233. A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow: Aminierung des Nicotins mit Natrium- und Kaliumamid.

(Eingegangen am 10. Mai 1924.)

Vor einigen Jahren haben Tschitschibabin und Buholz¹⁾ gefunden, daß das natürliche Nicotin mit Natriumamid auf analoge Weise wie andere, Pyridinkerne enthaltende Verbindungen, d. h. unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von α -Amino-nicotin, reagiert.

Von den beiden möglichen α -Amino-nicotinen (I und II) wurde damals nur ein bei 124—125° schmelzendes Isomeres (Schmp. des Pikrats 224—225°) abgeschieden; aus den höheren Fraktionen wurde allerdings noch ein anderes Pikrat vom Schmp. 221—222° erhalten, doch nicht weiter untersucht. Jetzt haben wir die Aminierungsreaktion des Nicotins unter verschiedenen Bedingungen nicht nur mit Natriumamid, sondern auch mit Kaliumamid untersucht, und dabei konnten wir die beiden möglichen α -Amino-nicotine mit guten, wenn auch bei verschiedenen Versuchen etwas schwankenden Gesamtausbeuten erhalten. Die relativen Mengen der beiden Amino-nicotine waren bei den einzelnen Versuchen sehr verschieden; z. B. wurde bei einem Versuch mit Kaliumamid als Hauptprodukt das neue, bedeutend höher siedende Amino-nicotin vom Schmp. 60° erhalten, welches sich jedoch auch bei allen anderen Versuchen in großen Mengen bildete.



Die Trennung der beiden Isomeren kann z.T. schon durch Fraktionieren des rohen Produktes unter vermindertem Druck erreicht werden. Noch einfacher können die Isomeren durch Behandeln ihres Ge-

⁴⁾ A. 288, 264 [1895]. ⁵⁾ B. 17, 2390 [1884].

⁶⁾ V. Meyer, P. Jacobson, II. Bd., 3. Teil, S. 883.

¹⁾ *Ж.* 50, 540 [1920]; Berichte des Moskauer wissenschaftl. Instituts 1918, Chem. Teil, S. 147.