

Abbau des Hydrazids des Brucinonsäure-hydrazons.

Man löste 1.13 g lufttrockenes Hydrazid ($\frac{2}{1000}$ Mol.) bei 0° in 40 ccm $n/5$ -HCl (4 Mol.) und fügte allmählich 0.32 g Natriumnitrit (2 Mol.) in wenig Wasser zu. Es entstand eine klargelbe, durch Stickstoff-Entwicklung schäumende Lösung, die später einen amorphen, weiter krystallinischen Niederschlag kleiner Prismen abschied, dessen Menge nach $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. Stehen bei 15° 0.65 g betrug. Der Schmelzbereich war 208 — 220° . Es dürfte das Azid der Brucinonsäure vorliegen. Zur Verkokung erhitzte man das Filtrat und die 0.65 g mit 50 ccm Wasser getrennt oder auch zusammen auf 100° , wobei sich Stickstoff entwickelte und Formaldehyd neben Stickstoffwasserstoffsäure zu riechen war. Man versetzte bei 0° mit 10 ccm n -KHCO₃ und schüttelte öfters mit Chloroform aus. Die alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern 0.3 g Brucinonsäure, während das Chloroform einen festen Stoff hinterließ, dessen Menge nach dem Auskochen mit 20 ccm Alkohol 0.37 g betrug. Man löste in etwa 800 R.-Tln. heißem absol. Alkohol, erhielt aber erst durch Eindampfen auf $\frac{1}{5}$ anscheinend einheitliche Spieße und breite Nadeln. Da sie nach der Analyse (gef.: C 62.12, 62.47, H 5.78, 5.70) nicht rein waren, krystallisierte man sie aus 100 Tln. heißem Eisessig zu kleinen, derben, rechtwinkligen Prismen um.

Der Verlust bei 95° (u. 150°) u. 15 mm war 0.3%.
C₂₁H₂₃O₆N₂ (398). Ber. C 63.33, H 5.52, N 7.03. Gef. C 63.05, H 5.60, N 6.82, 7.10.

Der Körper beginnt sich von 270° an zu zersetzen, stärker gegen 305° . Er ist in Chloroform und in heißem Wasser schwer löslich, erst beim Einengen fallen aus Wasser lanzettförmige Krystalle. Verdünnte HCl oder Bicarbonat löst nicht, n -Lauge ziemlich leicht.

Die übersättigte Lösung in Eisessig zeigt:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{+0.04^\circ \times 200}{0.94 \times 1.05} = +8.1^\circ.$$

Hrn. Dr. W. Rob. Leuchs verdanken wir einige ergänzende Versuche.

353. Oskar Seide: Über die Einwirkung von Natriumamid auf das β -Picolln.

[Aus d. Laborat. f. Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Moskau.]

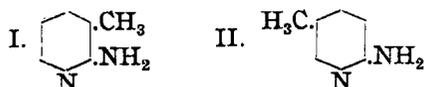
(Eingegangen am 25. August 1924.)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumamid auf Pyridin-Homologe¹⁾ habe ich das β -Picolln in dieser Hinsicht studiert und gefunden, daß es ebenfalls unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von aminierter Base reagiert. Man konnte erwarten, daß sich bei dieser Reaktion die beiden theoretisch möglichen Isomeren I und II bilden werden. Der Versuch zeigte aber, daß sich nur ein monoaminiertes Picolin, und zwar I mit guter Ausbeute, bildet. Dasselbe wurde in das entsprechende Chlor-picolin verwandelt und weiter zur Chlor-nicotinsäure oxydiert. Letztere Säure erwies sich identisch mit der aus α -Oxy-nicotinsäure²⁾ durch Phosphorpentachlorid erhältlichen α -Chlor-

¹⁾ O. A. Seide, *Z.* 50, 534 (C. 1923, III 1022); B. 57, 791 (C. 1924, II 44).

²⁾ Philips, A. 288, 264 [1895].

nicotinsäure. Dementsprechend sind alle unten beschriebenen Derivate des β -Picolins *ortho*-Verbindungen. Die Bildung von α_1 -Aminoderivaten des β -Picolins konnte trotz sorgfältiger Untersuchung nicht erwiesen werden.



Das α -Amino- β -picolin besitzt im allgemeinen den übrigen α -aminierten Pyridinbasen ähnliche Eigenschaften. Es ist eine einsäurige Base, die gut krystallisierende Salze bildet. Es reagiert leicht mit salpetriger Säure, wobei es in verd.-schwefelsaurer Lösung unter Stickstoff-Entwicklung in das α -Oxy- β -picolin übergeht. Eine Diazoverbindung konnte mit β -Naphthol-Lösung nicht nachgewiesen werden. Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid wird α -Oxy- β -picolin mit befriedigender Ausbeute in α -Chlor- β -picolin umgewandelt. Letztere Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften; sie löst sich zwar in starken Säuren, wird aber beim Verdünnen mit Wasser abgeschieden. Salpeter-Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf die Aminogruppe des α -Amino- β -picolins ein und verwandelt es in das α -Nitramino- β -picolin. Dieses α -Nitramino- β -picolin geht unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur leicht in das, in diesem Falle der Theorie nach einzig mögliche, α -Amino- β_1 -nitro- β -picolin über. Das α -Amino- β -picolin und seine wasserlöslichen Salze sowie das Acetylderivat besitzen eine cocain-ähnliche Wirkung.

Beschreibung der Versuche.

α -Amino- β -picolin.

23 g reines synthetisches β -Picolin wurden in einem Rundkolben mit 50 ccm trockenem Xylol versetzt und 15 g feinst gepulvertes Natriumamid eingetragen. Das Gemisch wurde in einem Ölbad bei 135–140° erwärmt. Die Wasserstoff-Entwicklung fängt bei 130° an, und nach 2 Stdn. hatten sich 4 l Gas entwickelt. Nach 6 Stdn. wurde der Versuch unterbrochen, nachdem sich 4.75 l Gas gesammelt hatten. Das Reaktionsprodukt wurde mit kaltem Wasser zersetzt und mit techn. Salzsäure angesäuert, die wäßrige Schicht vom Xylol getrennt und das α -Amino- β -picolin durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge in Freiheit gesetzt. Das Gemisch wurde mehrmals mit Äther extrahiert, nach dem Trocknen der Äther abdestilliert und der Rest im Vakuum bei 12 mm Druck in 3 Fraktionen zerlegt: Fraktion I (bis 100°): 0.4 g; Fraktion II (101–102°): 14 g; Fraktion III (102–120°): 1.6 g. Beim weiteren Destillieren stieg das Thermometer rasch auf 170°; das bei dieser Temperatur Überdestillierte wurde nicht untersucht. Die Fraktion I ist unverändertes β -Picolin. Fraktion II ist das α -Amino- β -picolin. Fraktionen II und III wurden in alkohol. Lösung in pikrinsaure Salze verwandelt, um eine Trennung der isomeren Amino- β -picoline zu bewirken. Es wurde aber nur das unten beschriebene Pikrat des α -Amino- β -picolins erhalten. Die aus dem Pikrat isolierte Base siedet bei 222° bei 748 mm Barometerstand und bei 95° bei 8 mm Druck.

Das α -Amino- β -picolin ist eine starke Base. In Wasser und den üblichen Lösungsmitteln löst es sich leicht, nur in Ligroin und starken wäßrigen Alkalien ist es schwer löslich. In einer Kältemischung erstarrt es und schmilzt (mit eingesenktem Thermometer ermittelt) bei 24°. Die Substanz ist hygroscopisch. 0.1140 g Sbst.: 24.5 ccm N (10°, 760 mm). — $C_6H_8N_2$. Ber. N 25.92. Gef. N 25.62.

Salze des α -Amino- β -picolins.

Das Chlorhydrat der Base wurde durch Abrauchen mit konz. Salzsäure gewonnen. Es krystallisiert aus wenig Alkohol in farblosen, kleinen Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Das Salz wurde im Vakuum-Exsiccator getrocknet und dann analysiert.

0.1124 g Sbst.: 0.1100 g AgCl. — $C_8H_8N_2$, HCl. Ber. Cl 24.53. Gef. Cl 24.17.

Das Pikrat fällt auf Zusatz von alkohol. Pikrinsäure-Lösung zur alkohol. Lösung der Base als gelber Niederschlag aus. Beim langsamen Abkühlen krystallisiert es aus Aceton in langen, dunkelgelben, glänzenden, wohlausgebildeten Prismen, die schwer löslich sind. Schmp. 229°.

0.0978 g Sbst.: 17.2 ccm N (10°, 756 mm).

$C_8H_8N_2$, $C_6H_2(NO_2)_3$.OH. Ber. N 20.77. Gef. N 20.86.

Das Chloroplatinat scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid-Lösung zur salzsäuren Lösung der Base als orangefarbener Niederschlag ab. Aus kochendem Wasser krystallisiert es in kleinen, orangefarbenen Prismen, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind und etwas leichter sich in heißem Wasser lösen. Schmilzt unter Zersetzung bei 209°.

0.1333 g Sbst.: 0.0404 g Pt, 0.0040 g H_2O .

$(C_8H_8N_2, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Ber. Pt 30.26, H_2O 2.80. Gef. Pt 30.33, H_2O 3.00.

Acetylierung des α -Amino- β -picolins.

3 g Base wurden mit 5 g Essigsäure-anhydrid etwa $\frac{1}{4}$ Stde. zum Sieden erhitzt und unter vermindertem Druck destilliert. Zuerst destilliert Essigsäure und überschüssiges Essigsäure-anhydrid, dann steigt das Thermometer, und bei 14 mm Druck geht bei 156—158° ein dickes Öl über, welches beim Reiben nach längerem Stehen erstarrt. Die Substanz wurde aus Benzol umkrystallisiert; sie scheidet sich in farblosen, rhombischen Krystallen ab, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther und Benzol mäßig, in Ligroin schwer löslich sind. Schmp. 64°.

5.770 mg Sbst.: 0.970 ccm N (26°, 750 mm). — $C_8H_{10}ON_2$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.31.

Das α -Acetamino- β -picolin kann längere Zeit als dickes Öl verbleiben; beim Impfen mit fertigen Krystallen geht es unter Wärmeentwicklung in den krystallinischen Zustand über.

Benzoylierung des α -Amino- β -picolins.

Zur Lösung von 1.2 g α -Amino- β -picolin und 2 g Soda in 50 ccm Wasser wurden in kleinen Anteilen 3.5 g Benzoylchlorid hinzugegeben und jedesmal stark geschüttelt. Die Mischung färbte sich anfangs grün, entfärbte sich aber beim weiteren Zusatz von Benzoylchlorid. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert, gewaschen und aus Alkohol krystallisiert. Die Substanz scheidet sich in weißen, verfilzten Nadeln ab, die in Wasser und organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind und bei 220° schmelzen.

12.605 mg Sbst.: 1.060 ccm N (26°, 750 mm). — $C_{20}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 8.86. Gef. N 9.15.

Nitrierung des α -Amino- β -picolins. α -Nitramino- β -picolin.

2 g α -Amino- β -picolin wurden unter guter Kühlung mit Eiswasser in 20 g konz. Schwefelsäure gelöst und 2 g Salpetersäure (D. 1.4) unter Rühren und Kühlen allmählich zugegeben. Die Lösung wurde 2 Stdn. stehen gelassen und dann in 200 ccm Eiswasser gegossen. Es krystallisierten glänzende Blättchen aus, die aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurden. Die Substanz krystallisiert in hellgelben, flachen Nadeln, die in Wasser und

Alkohol schwer löslich sind, in ätzenden und kohlen sauren Alkalien sich leicht lösen. Schmp. 159° (unt. Zers.). Ausbeute 1.5 g.

0.1076 g Sbst.: 25 ccm N (10° , 752 mm). — $C_6H_6N_2H.NO_2$. Ber. N 27.46. Gef. N 27.40.

Das α -Nitramino- β -picolin löst sich leicht in konz. Schwefelsäure und wandelt sich in das isomere

α -Amino- β_1 -nitro- β -picolin

um.

1 g α -Nitramino- β -picolin wurden in 10 ccm Schwefelsäure (D. 1.84) unter Kühlung gelöst und über Nacht an einem kühlen Ort stehen gelassen. Dann wurde in Eiswasser gegossen, mit Soda alkalisch gemacht, der ausgeschiedene gelbe Niederschlag abfiltriert und aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Das α -Amino- β_1 -nitro- β -picolin scheidet sich in kleinen, gelben Prismen ab, die in kaltem und heißem Wasser sowie kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind, in siedendem Alkohol sich etwas leichter lösen und bei 255° schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in Mineralsäuren mit gelber Farbe.

0.1067 g Sbst.: 25.1 ccm N (11° , 753 mm). — $C_6H_7O_2N_3$. Ber. N 27.46. Gef. N 27.61.

α -Oxy- β -picolin.

5 g α -Amino- β -picolin wurden in 150 ccm 5-proz. Schwefelsäure gelöst und zu der Lösung unter Umrühren 6 g Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugegeben. Nachdem die Mischung 1 Stde. gestanden hatte, wurde sie auf $50-60^{\circ}$ erhitzt, mit Soda neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand wurde das α -Oxy- β -picolin mit siedendem Chloroform extrahiert. Das Chloroform wurde abdestilliert und das hinterbliebene α -Oxy- β -picolin bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es geht zwischen $288-290^{\circ}$ bei 752 mm als farbloses Öl über, das leicht zu einer weißen Masse erstarrte. Das α -Oxy- β -picolin wurde aus Ligroin-Chloroform umkristallisiert und in glänzenden, farblosen, platten Nadeln erhalten, die in Wasser, Alkohol, Chloroform und heißem Benzol löslich sind, in Ligroin dagegen sich schwer lösen. Es schmilzt bei 140° . Die wäßrige oder alkohol. Lösung des Oxy-picolins wird durch Eisenchlorid-Lösung rotbraun gefärbt.

5.169 mg Sbst.: 0.563 ccm N (10° , 760 mm). — C_6H_7ON . Ber. N 12.85. Gef. N 13.00.

α -Chlor- β -picolin.

5 g α -Oxy- β -picolin wurden mit 15 g Phosphorpentachlorid gemischt und 1 Stde. bei 150° im Ölbad erhitzt. Die Masse verflüssigt sich, und es entwickelt sich Chlorwasserstoff. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser zersetzt, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Pottasche ausgesalzen und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Öl, das bei 751 mm bei $192-193^{\circ}$ siedet.

Das α -Chlor- β -picolin besitzt schwach basische Eigenschaften. Es löst sich in Mineralsäuren, wird aber beim Verdünnen mit Wasser abgeschieden. In den meisten organischen Lösungsmitteln löst es sich leicht. Es besitzt einen eigenartigen Geruch.

0.1436 g Sbst.: 0.1624 g AgCl. — C_6H_6NCl . Ber. Cl 27.80. Gef. Cl 27.98.

Das Platindoppelsalz des α -Chlor- β -picolins wurde durch Eindampfen im Exsiccator der mit Platinchlorid-Lösung versetzten salzsauren Lösung der Base gewonnen. Es scheidet sich in wohlausgebildeten, orangefarbenen Prismen aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 208° schmelzen.

0.1000 g Sbst.: 0.0288 g Pt, 0.0029 g H₂O.
 (C₄H₄NCl, HCl)₂PtCl₄ + H₂O. Ber. Pt 28.58, H₂O 2.64. Gef. Pt 28.80, H₂O 2.90.

Oxydation des α -Chlor- β -picolins.

In einem Rundkolben wurden 2.5 g α -Chlor- β -picolin mit 7.5 g Kaliumpermanganat und 250 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgeschiedene Mangandioxyd wurde abfiltriert und 2-mal ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden mit Schwefelsäure neutralisiert und auf ca. 50 ccm eingedampft. Das nach dem Erkalten auskristallisierte Kaliumsulfat wurde abfiltriert und die α -Chlor-nicotinsäure aus dem Filtrat durch Zusatz von Salzsäure ausgeschieden. Ausbeute 2 g.

Die α -Chlor-nicotinsäure krystallisiert aus Wasser in farblosen, flachen Nadeln, die beim schnellen Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 193° schmelzen. Die Säure erwies sich identisch mit der aus 4 g α -Oxy-nicotinsäure³⁾ durch Einwirkung von 10 g Phosphorpentachlorid und 2 g Phosphoroxychlorid bei 140° von mir zuerst erhaltenen α -Chlor-nicotinsäure. Die Mischprobe beider Chlor-nicotinsäuren schmolz bei 193°.

0.1500 g Sbst.: 0.1376 g AgCl. — Ber. Cl 22.52. Gef. Cl 22.69.

354. Oskar Seide: Ein Versuch zur Darstellung von 1.8-Naphthyridin-Derivaten.

[Aus d. Laborat. f. Organ. Chem. d. Techn. Hochschule Moskau.]

(Eingegangen am 25. August 1924.)

Versuche zur Darstellung von 1.8-Naphthyridin¹⁾ und Derivaten desselben wurden von zahlreichen Forschern seit längerer Zeit unternommen. Der erste, der solche Versuche anstellte, war Marckwald²⁾, der die Skraupsche und Doebner-Millersche Chinolin-Synthesen auf das α -Amino-lepidin und α -Amino-pyridin, allerdings erfolglos, übertrug. Erst Reißert³⁾ war es gelungen, ein Hydroderivat des 1.8-Naphthyridins, und zwar das Oktahydro-1.8-naphthyridin, bei der Destillation der Di- $[\gamma$ -amino-propyl]-essigsäure zu erhalten. Zur selben Zeit gewann genannter Forscher⁴⁾ einen dem Oktahydro-naphthyridin analog konstituierten Körper, welchen er als Tetrahydro- α -naphthinolin bezeichnet, durch Reduktion und gleichzeitige Wasserabspaltung der Di- $[o$ -nitro-benzyl]-essigsäure. Das Oktahydro-naphthyridin, ebenso das Tetrahydro-naphthinolin entstehen nach Reißerts Darlegungen durch Wasserabspaltung, analog der Bildung des Hydrocarbostyris bei der Reduktion der o -Nitro-hydrozimsäure. Ähnlich verläuft auch die Bildung des von Marckwald und Dettmer⁵⁾ beschriebenen 6-Oxy-isochino- β -pyridins oder 1-Oxy-2.3-divinyl-1.8-naphthyridins. Besonders interessant sind die Versuche Marckwalds und Reißerts, 1.8-Naphthyridin-Derivate durch Anlagerung eines Pyridin-Ringes an einen

¹⁾ Philips, A. 288, 264 [1895]; vergl. Tschitschibabin, Kirssanow, B. 57, 1163, und zwar 1168 [1924].

²⁾ Über Nomenklatur: Reißert, B. 26, 2138 [1893]; Willgerodt, Ch. Z. 24, 311, 437 [1900].

³⁾ Marckwald, A. 274, 367, 376 [1893], 279, 1, 16 [1894].

⁴⁾ Reißert, B. 26, 2137 [1893], 27, 982 [1894].

⁵⁾ Reißert, B. 27, 2244, 2252 [1894].

⁶⁾ Marckwald, Dettmer, B. 35, 296 [1902]