

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].

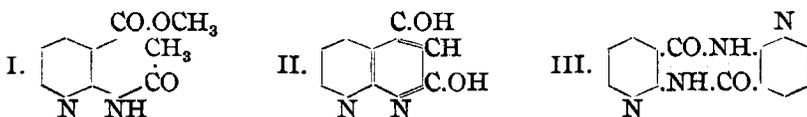
³⁾ Marckwald, A. 274, 367, 376 [1893], 279, 1, 16 [1894].

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

⁵⁾ Reißert, B. 27, 2244, 2252 [1894].

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

fertigen Pyridin-Ring durch Ringschluß zur β -Stellung des fertigen Pyridin-Kernes hin. Marckwald war dies, wie erwähnt, nicht gelungen; Reißert⁶⁾ aber glaubte, durch Einwirkung von α_1 -Chlor-nicotinsäure auf Anthranilsäure unter Salzsäure- und Wasser-Abspaltung die α -Chino-chinolon-carbonsäure gewonnen zu haben. Ich konnte aber den Beweis⁷⁾ erbringen, daß Reißerts Produkt sich durch Ringschluß zum Stickstoffatom des Pyridin-Kernes und nicht zur β -Stellung hin gebildet hat und ein Chinazolin-, nicht aber ein 1.8-Naphthyridin-Derivat ist. Nachdem ich mich auch in einigen anderen Fällen überzeugt hatte, daß Ringschluß zur β -Stellung hin nicht oder jedenfalls nur schwer eintritt, versuchte ich nunmehr, 1.8-Naphthyridin-Derivate durch Kohlenstoff-Kondensation in den Seitenketten eines Pyridin-Körpers zu gewinnen. Zu diesem Zweck wählte ich den Methylester der α -Acetylamino-nicotinsäure (I) und ließ darauf Natriumalkoholat in absol. Alkohol einwirken in der Hoffnung, daß zwischen der Ester- und der Acetogruppe eine Reaktion, analog der Acetessigester-Bildung, eintreten und sich das 2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin (II) bilden würde⁸⁾. In der



Tat reagiert der Methylester der α -Acetamino-nicotinsäure beim Eintragen in Natriumalkoholat-Lösung unter schwacher Erwärmung, und es entsteht mit vorzüglicher Ausbeute ein neuer Körper, der sich aus dem Methylester durch Abspaltung von Methylacetat, wie dies die Analysen bewiesen, gebildet hat. Die Substanz erwies sich aber als das Anhydrid der α -Amino-nicotinsäure (III) und ist dem von Schroeter und Eisleb⁹⁾ beschriebenen Dianthranilid analog. Als ich den Methylester der α -Acetamino-nicotinsäure mit trockenem Natriumalkoholat bis auf 300° erhitzte, erhielt ich ebenfalls nur das Anhydrid der α -Amino-nicotinsäure. Die Bildung des Dioxy-naphthyridins konnte ich nicht beobachten.

Beschreibung der Versuche.

Methylester der α -Acetamino-nicotinsäure.

2 g Methylester der α -Amino-nicotinsäure¹⁰⁾ wurden mit dem gleichen Gewicht Essigsäure-anhydrid 15 Min. am Rückflußkühler gekocht, das überschüssige Anhydrid mit Wasser zersetzt, die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb eine krystallisierende Masse, die im Vakuum destilliert werden kann. Der acetylierte Methylester der α -Amino-nicotinsäure krystallisiert aus Ligroin in gelblichen, sechseckigen Täfelchen, die in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester sich leicht lösen. Er riecht angenehm aromatisch. Schmp. 88°. Ausbeute 2 g.

6.980 mg Sbst.: 14.283 mg CO₂, 3.397 mg H₂O. — 9.277 mg Sbst.: 1.205 ccm N (22°, 752 mm).

C₉H₁₀O₃N₂. Ber. C 55.64, H 5.19, N 14.44. Gef. C 55.81, H 5.44, N 14.48.

⁶⁾ Reißert, B. 28, 120 [1895]. ⁷⁾ wird an anderer Stelle veröffentlicht.

⁸⁾ vergl. Camps, Ar. 237, 690.

⁹⁾ Schroeter, B. 40, 1609 [1907]; Schroeter, Eisleb, A. 367, 101, 140, 153.

¹⁰⁾ Kirpal, M. 21, 962.

Anhydrid der α -Amino-nicotinsäure.

1 g metallisches Natrium wurde in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und in die erkaltete Lösung 2 g des Methylesters der α -Acetylamino-nicotinsäure eingetragen. Beim Umschütteln löst sich der Ester, die Flüssigkeit erwärmt sich, färbt sich gelb und scheidet eine ölige Schicht ab. Die Mischung wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht und nach Verlauf dieser Zeit der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde in 20 ccm Wasser gelöst und schwach angesäuert. Nach einiger Zeit bildete sich ein Niederschlag, der aus viel kochendem Wasser unter Tierkohle-Zusatz umkrystallisiert wurde. Es schieden sich kleine, glänzende, weiße, rhombische Krystalle aus, die sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer lösen, in heißem Wasser mäßig und in heißem Eisessig leicht löslich sind. Die Krystalle schmelzen unt. Zers. bei 384° , korr. 390° .

8.230 mg Sbst.: 18.161 mg CO_2 , 2.300 mg H_2O . — 6.170 mg Sbst.: 1.329 ccm N (24° , 747 mm). — 5.734 mg Sbst.: 1.200 ccm N (23° , 752 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 59.95, H 3.36, N 23.34. Gef. C 60.18, H 3.13, N 23.60, 23.21.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 78.17 mg Sbst. in 10.35 g Eisessig, Depression 0.115 $^{\circ}$.
 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. Mol.-Gew. 240. Gef. Mol.-Gew. 256.

Das Anhydrid der α -Amino-nicotinsäure hat den Charakter eines Phenols; es löst sich in Natronlauge und wird durch Kohlendioxyd wieder gefällt. Die warmen wäßrig-alkoholischen Lösungen des Anhydrids färben sich mit Eisenchlorid-Lösung rotbraun. Die alkalische Lösung färbt sich mit schwacher Kupfervitriol-Lösung nicht. Es löst sich leicht in konz. Schwefelsäure, wird dabei nicht verändert und kann durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden werden.

Beim Kochen mit starker Kalilauge wird es glatt in die α -Amino-nicotinsäure übergeführt: 0.5 g Anhydrid wurden mit 10 g 30-proz. Kalilauge 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, mit schwefliger Säure bis zum bleibenden Geruch behandelt und die ausgeschiedene Säure aus Wasser umkrystallisiert. Sie ist identisch mit der α -Amino-nicotinsäure nach Mischprobe und übrigen Eigenschaften¹¹⁾.

355. Fritz Eisenlohr und Leo Schulz: Über den molekularen Brechungskoeffizienten¹⁾.

(Eingegangen am 3. September 1924.)

Unter dieser Überschrift haben v. Auwers und Kolligs²⁾ eine z. T. recht scharfe Kritik veröffentlicht, welche sich an der Hand neuer Untersuchungsdaten mit den von Eisenlohr³⁾, z. T. in Gemeinschaft mit Wöhlisch, aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten des „molekularen Brechungskoeffizienten“ ($M \times n_D^{20}$) beschäftigt. Und zwar richten sich diese Angriffe gegen dort ausgesprochene Gesetzmäßigkeiten für die

¹¹⁾ Als diese Arbeit beendet und größtenteils zum Druck fertig war, erhielt ich Heft 5 des „Chem. Zentralblatts“, in dem eine Abhandlung der HHrn. Klisiecki und E. Sucharda referiert ist, die auf ähnlichem Wege, nämlich durch Einwirkung von metallischem Natrium auf 2-Amino-nicotinsäure-methylester und Äthylacetat das Anhydrid der α -Amino-nicotinsäure erhielten. Dies veranlaßt mich, einen Teil meiner bis jetzt erzielten Resultate in dieser Form zu veröffentlichen. O. Seide.

¹⁾ Leo Schulz, Dissertat., Königsberg 1924.

²⁾ B. 55, 21 [1922].

³⁾ B. 53, 1746 u. 2053 [1920], 54, 299 [1921].