

nadeln zu isolieren, die den gleichen Schmelzpunkt zeigten wie das durch Reduktion aus dem *trans-o*-Nitro-stilbazol erhaltene Amino-stilbazol, nämlich 98–99°. Der übrige Teil des auf obige Weise erhaltenen Amino-stilbazols bleibt dagegen eine zähe, leimartige Masse. Durch wiederholtes Umlösen aus Petroläther gelingt es schließlich, die letzten Anteile des krystallinen Körpers aus dem amorphen Produkt zu entfernen. Der amorphe gelbe Körper besitzt seinen Analysen nach die Zusammensetzung des Amino-stilbazols; er muß daher als Isomere der krystallinen Form angesehen werden und ist deshalb als das *cis-o*-Amino-stilbazol anzusprechen.

0.1555 g Sbst.: 0.4521 g CO₂, 0.0906 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 12.7 ccm N (24°, 766 mm).

C₁₃H₁₃N₃. Ber. C 79.55, H 6.17, N 14.28. Gef. C 79.32, H 6.52, N 14.35.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf α -*o*-Nitro-stilbazol-alkin.

5 g des Alkins wurden mit dem Fünffachen der theoretisch erforderlichen Menge Bromwasserstoff (bei 0° gesättigte Eisessig-Lösung) 8 Stdn. im Bombenrohr auf 125° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde sodann unter starker Kühlung alkalisch gemacht, wobei sich ein gelbgrüner Körper abschied. Beim Aufnehmen in Äther blieb ein Teil ungelöst, der sodann durch Ausschütteln mit Chloroform herausgezogen werden konnte. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten des Äthers ein Gemisch von *cis*- und *trans-o*-Nitro-stilbazol, das nach der oben angegebenen Arbeitsweise in seine beiden Komponenten zerlegt werden konnte.

Die Chloroform-Lösung hinterließ beim Eindunsten eine sehr geringe Menge eines halogenhaltigen Körpers, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 222° lieferte. Die Stickstoff-Bestimmung desselben schien auf das Vorhandensein des Bromhydrates des *o*-Nitro-monobrom-hydrostilbazols hinzuweisen. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers war nicht möglich, da derselbe immer nur in sehr geringen Mengen erhalten werden konnte.

0.1862 g Sbst.: 11.5 ccm N (24°, 769 mm).

C₁₃H₁₁O₂N₃Br, HBr. Ber. N 7.21. Gef. N 7.18.

66. O. Räth: Über intramolekulare Kondensationsreaktionen von Amino-acetalen und Amino-aldehyden, III.: Über das 2-Amino-3-methyl-pyridin und das 1.2-Dihydro-naphthyridin.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

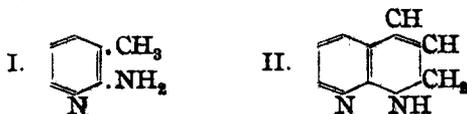
(Eingegangen am 6. Januar 1925.)

Im November-Heft 1924 der „Berichte“ gibt O. Seide¹⁾ eine Darstellungsmethode für das 2-Amino-3-methyl-pyridin (I) an. Ich möchte nicht verfehlen, darauf hinzuweisen, daß dieser Körper bereits von mir und einem Mitarbeiter²⁾ vor längerer Zeit dargestellt worden ist. Ich habe darüber nichts in den „Berichten“ veröffentlicht, da mir diese Reaktion unter Würdigung der Tschitschibabinschen Arbeiten nichts wesentlich Neues zu bieten schien, und ich diese Verbindung eigentlich nur dargestellt hatte, um im Rahmen einer größeren Arbeit ihre Fähigkeit zur Bildung des 1.2-

¹⁾ B. 57, 1802 [1924].

²⁾ G. Prange, Inaug.-Dissertat., Berlin 1923.

Dihydro-naphthyridins (II) nach der von mir aufgefundenen Darstellungsweise des 1,2-Dihydro-chinolins⁸⁾ zu untersuchen.



Über die Synthese des 1,2-Dihydro-naphthyridins und über andere auf diesem Gebiete liegende Ringschlüsse habe ich bis jetzt aus bestimmten Gründen nichts veröffentlicht. Unter Berücksichtigung der letzten Publikationen von O. Seide sehe ich mich jedoch gezwungen, zur Wahrung meiner Prioritätsrechte die in der angezogenen Dissertation bereits niedergelegten Versuchsergebnisse zu veröffentlichen.

Im Gegensatz zu den Angaben von O. Seide (s. oben) konnte ich den Schmelzpunkt des 2-Amino-3-methyl-pyridins mit 104° wesentlich höher bestimmen. Allerdings wurde die durch Destillation gereinigte Base vor der Schmelzpunkts-Bestimmung aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch umkrystallisiert und so in silberglänzenden Schuppen vom Schmp. 103—104° erhalten. Der von O. Seide angegebene Schmp. von 24° für die reine Base erscheint mir schon deswegen unwahrscheinlich, weil das 2-Amino-pyridin einen Schmp. von 58° besitzt und ein höheres Homologes normalerweise auch einen höheren Schmp. zeigen müßte. Den von O. Seide nicht angegebenen Schmp. des Chlorhydrates fand ich bei 177—178°. Der Siedepunkt der Base und der Schmp. des Pikrates sind durch die Angaben von O. Seide bestätigt worden. Auch ich konnte bei den damals angestellten Versuchen keine Bildung von 6-Amino-3-methyl-pyridin beobachten.

Das aus dem 2-Amino-3-methyl-pyridin durch Umsetzung mit Chloracetal gewonnene 1,2-Dihydro-naphthyridin stellt eine hellgelbe Flüssigkeit dar, die unter 12 mm Druck zwischen 113—117° siedet. Krystallisierte Salze desselben konnten nicht erhalten werden.

Bei der Durchführung der angezogenen experimentellen Arbeiten hat mich Hr. G. Prange in dankenswerter Weise unterstützt.

Beschreibung der Versuche.

2-Amino-3-methyl-pyridin.

Gleiche Mengen 3-Methyl-pyridin und Natriumamid wurden in der gleichen Gewichtsmenge Toluol 8 Stdn. im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis zerlegt und daraus die Base in der üblichen Weise isoliert. Man erhält so das 2-Amino-3-methyl-pyridin als eine unter 11 mm Druck zwischen 113—116° siedende Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit in der Vorlage zu einer farblosen, krystallinen Masse erstarrt. Die leicht in Benzol lösliche Substanz wird aus diesem Lösungsmittel durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther in silberglänzenden Schuppen ausgeschieden. Die Base besitzt den Schmp. 103—104°.

0.1070 g Sbst.: 0.2617 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.0911 g Sbst.: 20.55 ccm N (20°, 750 mm).

C₆H₇N₂. Ber. C 66.63, H 7.46, N 25.92. Gef. C 66.73, H 7.62, N 25.93.

Das Chlorhydrat der Base bildet feine, weiße Krystalle vom Schmp. 177—178°. 0.0771 g Sbst.: 0.0776 g AgCl. — C₆H₇N₂, HCl. Ber. Cl 24.53. Gef. Cl 24.90.

⁸⁾ B. 57, 550 [1924].

Das Pikrat ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Aceton, in dem es mäßig löslich ist, erhält man es in kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. 229°. Das Pikrat ist explosiv.

1.2-Dihydro-naphthyridin.

2 Mol. 2-Amino-3-methyl-pyridin werden mit 1 Mol. Brom-acetal ca. 7 Stdn. im Einschlußrohr auf 250° erhitzt. Das mit Alkohol und verd. Salzsäure herausgespülte, dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird durch Wasserdampf-Destillation vom Alkohol befreit. Aus dem sodann stark alkalisch gemachten Rückstand wird das erhaltene Basengemisch mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat wird mit Stangennatron versetzt und die abgeschiedene Basen mit Äther ausgeschüttelt. Beim Fraktionieren im Vakuum erhält man die gesuchte Base als eine hellgelbe Flüssigkeit, die bei 12 mm Druck zwischen 112—117° siedet.

0.0912 g Sbst.: 16.2 ccm N (22°, 767 mm). — $C_8H_8N_2$. Ber. N 21.21. Gef. N 20.74.

Das Chlorhydrat der Base konnte trotz mehrmaligen Umlösens aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, nicht kristallin erhalten werden.

0.1896 g Sbst.: 0.1640 g AgCl. — $C_8H_8N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 21.04. Gef. Cl 21.40.

57. Alfred Schaarschmidt und Max Raack: Kondensationsreaktionen mit Nitrosylchlorid.

[Aus d. Techn.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Januar 1925.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat der eine von uns¹⁾ gezeigt, daß man durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzol oder Halogen-benzole (= R) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Additionsprodukte erhält, die zusammengesetzt sind nach der Formulierung: $(2AlCl_3, 3R, 3N_2O_4)$. Es handelt sich hier um stabile Komplexe. Das Aluminiumchlorid wird daher in stöchiometrischen Mengen verbraucht. Der Versuch, die Reaktion katalytisch zu leiten, gelingt deshalb nicht. Aber auch dann, wenn die Primärreaktion einen katalytischen Verlauf nehmen und das Aluminiumchlorid wieder abgespalten würde, könnte der Gesamtverlauf des Prozesses nicht mit katalytischen Mengen von Aluminiumchlorid durchgeführt werden, weil bei der Abspaltung des Katalysators auch gleichzeitig salpetrige Säure in Freiheit gesetzt würde, die das Aluminiumchlorid natürlich zerstören müßte.

Wir haben aus diesen Gründen nach einem Nitriermittel gesucht, bei dem einerseits ein leichter Zerfall des Komplexes vorausgesetzt werden konnte und fernerhin hierbei die Bildung von Spaltprodukten, die den Katalysator zerstören, ausgeschlossen ist. Diesen Voraussetzungen konnte das Nitrosylchlorid entsprechen. Wir hofften, daß dieses Säurechlorid sich mit Hilfe von Aluminiumchlorid an aromatische Kohlenwasserstoffe würde addieren lassen, und daß der neue Komplex nach Abspaltung von Chlorwasserstoff sich in Nitroso-benzol überführen lassen würde. Es würde also das Stickoxyd-Radikal des Nitrosylchlorids völlig für die Nitrosierung ausgenutzt, während das Chloratom in Salzsäure übergeführt würde. Bei der

¹⁾ Schaarschmidt, B. 57, 2065 [1924].