

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].

leichten technischen Zugänglichkeit des Stickoxyds sowohl als des Chlors hätte dieser Weg also durchaus Aussicht auf technische Verwirklichung. Das erhaltene Nitroso-benzol könnte man leicht je nach Bedarf in Nitrobenzol bzw. Anilin überführen.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Reaktion gleich von vornherein in ganz andere Bahnen geleitet wird, und zwar infolge Bildung eines sehr stabilen Additionsproduktes von Nitrosylchlorid an Aluminiumchlorid²⁾. Dieses letztere ist offenbar auch in Benzol-Lösung sehr beständig, sodaß die Reaktion der beiden Komponenten mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nahezu ausbleibt. Toluol zeigt dasselbe Verhalten. Man hat hier ein neues Beispiel dafür, daß die Friedel-Crafts'sche Reaktion infolge Bildung eines Additionsproduktes aus Katalysator und einwirkendem Agens verhindert wird. Damit ist meines Erachtens ein neuer Hinweis für meine vor kurzem geäußerte Ansicht erbracht, daß bei normalem Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion der Katalysator nicht das Säurechlorid aktiviert, sondern den Kohlenwasserstoff, und daß die Reaktion unter Umständen ausbleibt, wenn sich eine stabile Additionsverbindung aus Katalysator und Säurechlorid bildet. Ich bin auf alle diese Verhältnisse in einer Abhandlung näher eingegangen, die in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“³⁾ erschienen ist.

Läßt man auf die Mischung von Benzol und Aluminiumchlorid Nitrosylchlorid einwirken, so findet nur geringfügige Erwärmung statt. Chlorwasserstoffbildung tritt nicht ein. Das Aluminiumchlorid löst sich während des Eintragens des Nitrosylchlorids, und man erhält schließlich eine intensiv schwarzbraune, dickflüssige Masse. Wird diese Masse auf Eis gegeben, so erhält man unter Entwicklung von Stickoxyden neben geringen Mengen von Nitrobenzol die Hauptmenge des Benzols unverändert zurück. Eine wesentliche Reaktion tritt erst ein, wenn die Masse erwärmt wird. Dabei entwickelt sich Chlorwasserstoff. Aus den Zersetzungsprodukten läßt sich nunmehr *p*-Amino-biphenyl, neben harzartigen, braunen Kondensationsprodukten, isolieren; gleichzeitig entstehen geringe Mengen von Phenol und pyridin-artig riechenden Basen.

Wir fanden, daß mit der Menge des Aluminiumchlorids die Ausbeute an Kondensationsprodukten steigt und mit der Temperatur die Menge der amorphen Nebenprodukte. Aus folgender Tabelle sind die Reaktionsverhältnisse in bezug auf Aluminiumchlorid und Erhitzung der Masse ersichtlich:

In Benzol	2 Stdn. auf schließlich 60°	2 Stdn. auf schließlich 70°	2 Stdn. auf schließlich 80°
1 Mol. NOCl + 1/2 Mol. Al ₂ Cl ₆	6 g amorphe Produkte	24 g amorphe Produkte	58 g amorphe Produkte 6 g <i>p</i> -Amino-biphenyl

²⁾ Schaarschmidt, Über die Ursachen der Explosionskatastrophen in Zschornowitz und Bodio, Z. Ang. 86, 533, 565 [1923].

³⁾ Z. Ang. 87, 286ff. [1924].

	In Siedehitze das NOCl eingetragen, 1 Mol. C ₆ H ₆	10 Stdn. auf schließlich 80° erhitzt, 3 Mol. C ₆ H ₆
1 Mol. NOCl + 1 Mol. Al ₂ Cl ₆	60 g amorphe Produkte 20 g <i>p</i> -Amino-biphenyl	120 g amorphe Produkte 55 g <i>p</i> -Amino-biphenyl

Die Bildung des Amino-biphenyls und der Nebenprodukte zeigt also, daß das Nitrosylchlorid beim Erwärmen doch noch in Reaktion tritt, und daß das erwünschte primäre Kondensationsprodukt aus Aluminiumchlorid, Benzol und Nitrosylchlorid gebildet wird. Man kann ihm wohl in Analogie zu dem aus Aluminiumchlorid, Benzol und Stickstofftetroxyd gebildeten Komplex folgende Formulierung geben: (2 AlCl₃, 3 R, 3 NOCl). Der Komplex ist zweifellos unbeständig und spaltet leicht Chlorwasserstoff ab; damit entsteht freies Nitroso-benzol neben Aluminiumchlorid. Das Nitroso-benzol wird unter Mitwirkung des Aluminiumchlorids und des Benzols von neuem in Reaktion treten und dann die oben aufgeführten Umsetzungsprodukte liefern.

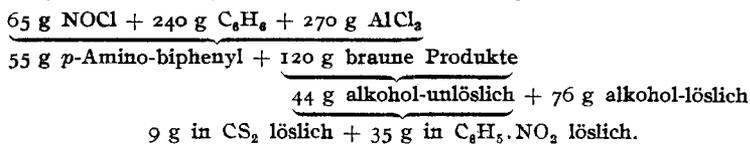
Die Umsetzungen erinnern in mancher Beziehung an die Reaktionsverhältnisse, die A. Kliegl und H. Huber⁴⁾ bei der Einwirkung von aromatischen Nitrokörpern auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid beobachteten. Auch dort wurde, wenn auch in geringer Ausbeute, *p*-Amino-biphenyl gebildet.

Wenn auch die Reaktion nicht im gewünschten Sinne, Bildung von Nitroso-benzol, hat durchgeführt werden können, so eröffnet sich doch hier ein bequemer Weg sowohl hinsichtlich der Ausgangsmaterialien als auch der Arbeitsweise zur Herstellung von *p*-Amino-biphenyl.

Auch mit Toluol ist, wie erwähnt, die gewünschte Reaktion nicht zu erzielen.

Die neben dem *p*-Amino-biphenyl erhaltenen Nebenprodukte ließen sich trennen in eine alkohol-lösliche Hauptmenge und einen alkohol-unlöslichen Anteil. Der erstere war stickstoff-frei, der letztere stickstoff-haltig. Der alkohol-unlösliche Teil war z. T. in Schwefelkohlenstoff, z. T. in Nitrobenzol löslich. Die weitere Aufarbeitung haben wir vorläufig zurückgestellt

Folgendes Schema gibt Aufschluß über die Mengenverhältnisse:



Erwähnenswert ist noch die Entstehung von geringen Mengen von pyridin-artig riechenden Basen, die wir auch, wenn auch in noch geringeren Mengen, bei der Umsetzung von Eisenchlorid und Stickstoff-tetroxyd mit Benzol, über die demnächst berichtet werden wird, beobachteten.

Beschreibung der Versuche.

In die Aufschlammung von 270 g Aluminiumchlorid und 240 g Benzol wurden unter kräftigem Rühren 65 g Nitrosylchlorid eingeletet, die durch vorsichtiges Destillieren von 127 g Nitrosylschwefelsäure-Krystallen

⁴⁾ B. 58, 1646 [1920].

mit 60 g Kochsalz dargestellt waren. Bei Beginn des Versuches betrug die Temperatur im Kolben + 5°. Im Verlauf der Reaktion stieg sie bis auf schließlich 15°, hielt sich aber im allgemeinen auf ungefähr 10°. Nachdem alles Nitrosylchlorid eingeleitet war — was 3 Stdn. beanspruchte — wurde der Kolben am Rückflußkühler mit Chlorcalcium-Rohr versehen und im Wasserbad langsam erwärmt, wobei bei 30° Außentemperatur eine lebhaft Salzsäuregas-Entwicklung einsetzte. Beim Nachlassen der HCl-Abspaltung wurde die Wärmezufuhr gesteigert. In der entweichenden Salzsäure konnte durch Geruch und Jodkalium-Stärke-Papier Chlor nachgewiesen werden. Nach 8-stdg. Erwärmen war man mit der Außentemperatur bis auf 80° gelangt. Bei dieser Temperatur wurde der Kolben noch 2 Stdn. erhalten, bis nach schließlich 10-stdg. Erwärmen die Salzsäure-Abspaltung aufhörte. Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt in kleinen Anteilen auf Eis gegeben, wobei nur sehr geringe Reaktionswärme auftrat.

Das Reaktionsprodukt stellte sich dar als braungefärbte, wäßrige Flüssigkeit, in der beträchtliche Mengen eines braunschwarzen Produktes verteilt waren. Das unveränderte Benzol wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Die zurückbleibende Mischung wurde siedend heiß durch ein Faltenfilter gegossen, wobei sich ungefähr 150 g eines braunschwarz gefärbten, diphenylartig riechenden Körpers auf dem Filter ansammelten. Aus dem Filtrat, das schwach sauer reagierte, schieden sich beim Erkalten ungefähr 30 g eines hellbraun gefärbten, krystallinen Körpers ab. Der braunschwarze Rückstand wurde noch 3-mal mit siedend heißer, sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen, wodurch beim Abkühlen nochmals ca. 30 g des oben erwähnten, hellbraunen Körpers erhalten wurden. Die Mutterlaugen wurden nach dem Absaugen der festen Abscheidungen mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei ein intensiver, pyridin-ähnlicher Geruch auftrat und sich noch geringe Mengen der bereits als salzsaures Salz erhaltenen freien Base abschieden, die nicht mehr isoliert wurden, da die Mengen unwesentlich waren. Beim Durchtreiben von Wasserdampf gingen aber geringe Mengen von Öltröpfchen über, die, mit Salzsäure eingeengt, eine krystalline Abscheidung ergaben, welche wieder mit Alkali versetzt, den bereits vorher erwähnten Geruch von Pyridin oder dessen Homologen hatten. Die erhaltenen Mengen waren leider zu gering, um die Art der Verbindung näher festzustellen.

Das bei der Wasserdampf-Destillation der ursprünglichen Reaktionsmasse übergegangene Benzol wurde vom Wasser abgetrennt und mehrmals mit 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt, die alkalischen Lösungen vereinigt, mehrmals mit Äther durchgeschüttelt und die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden geringen Mengen von Benzol, die in die alkalische Flüssigkeit hineingegangen waren, mit der Hauptmenge an Benzol vereinigt. Die alkalische Lösung war orange-gelb gefärbt. Sie wurde neutralisiert und ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung waren 0.2 g saurer Bestandteile, die zu schwach gelb gefärbten, chinon-ähnlich riechenden, haarbüschel-ähnlichen, krystallisierten Verbindungen erstarrten, die wahrscheinlich in der Hauptsache ein Gemisch von *o*- und *p*-Amino-phenol sind.

Hierauf wurde das Benzol 2-mal mit angesäuertem Wasser ausgeschüttelt. Aus der sauren, wäßrigen Lösung erhielt man durch entsprechende Behandlung wie oben 0.5 g eines basischen Körpers, über den noch zu berichten sein wird. Das Benzol wurde getrocknet und rektifiziert. Es wurden 75 g Reinstenzol und 2 g Nitro-benzol gewonnen.

Somit ergab der ganze Versuch: 75 g Benzol (1 Mol), 120 g eines braunschwarzen Produktes, 60 g einer hellbraun gefärbten, salzsauren Verbindung, 2 g Nitro-benzol, 0.2 g saure Verbindungen und ca. 0.1 g pyridin-ähnlich riechender Verbindungen.

Die 60 g der salzsauren basischen Verbindung lieferten bei der Krystallisation 55 g *p*-Amino-biphenyl-Chlorhydrat.

0.1850 g Sbst.: 0.4753 g CO₂, 0.0959 g H₂O. — 0.2136 g Sbst.: 12.1 ccm N (21.5°, 771 mm). — 0.1852 g Sbst.: 0.1303 g AgCl.

C₁₃H₁₁NCl. Ber. C 70.07, H 5.84, N 6.8, Cl 17.27 Gef. C 70.00, H 5.80, N 6.65, Cl 17.42.

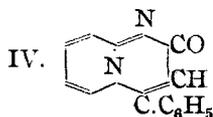
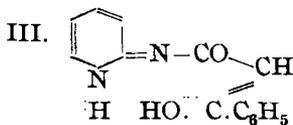
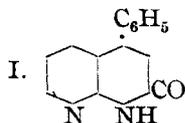
Zur weiteren Identifizierung wurde die freie Base mit Ammoniak ausgefällt, sie schmilzt nach 2-maligem Krystallisieren aus Alkohol bei 52°. Außerdem wurde nach Rassow⁵⁾ das entsprechende Phenol dargestellt, es schmilzt bei 161–162°. Die durch Acetylieren aus dem *p*-Amino-biphenyl erhaltene Acetylverbindung schmilzt bei 172°.

68. O. Seide: Über die Konstitution des Phenyl-oxy-1.8-naphthyridins von Palazzo und Tamburini. Zur Tautomerie-Frage des α -Aminopyridins.

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

(Eingegangen am 29. Dezember 1924.)

In einer Abhandlung betitelt: „Synthesen von Derivaten des 1.8-Naphthyridins aus α -Aminopyridin“¹⁾ beschreiben Palazzo und Tamburini eine Verbindung, die sie nach der bekannten Knorr'schen Chinolin-Synthese durch Einwirkung von Benzoyl-essigester auf α -Aminopyridin und Abspaltung von Wasser aus dem [Benzoyl-essigsäure]-[α -pyridylamid] erhalten haben und als das 4-Phenyl-2-oxy-1.8-naphthyridin (I) auffassen. Nachdem es sich in einigen Fällen²⁾ erwiesen hatte, daß Derivate des α -Aminopyridins leicht Ringschluß zum Stickstoff-Atom des Pyridin-Kernes erleiden, war es wahrscheinlich, daß die Palazzosche Verbindung sich ebenfalls durch Ringschluß nach dem Kern-Stickstoff und nicht zur β -Stellung des Pyridin-Ringes gebildet hat. Da aber aus dem Referate im Zentralblatt³⁾ nicht zu ersehen ist, daß der Palazzoschen Verbindung wirklich die Struktur eines 1.8-Naphthyridin-Derivates zukommt, habe ich es unternommen, die fragliche Substanz näher zu untersuchen. Hierbei zeigte sich sofort, daß die Palazzosche Verbindung kein Oxy-naphthyridin sein kann, da sie sich in Ätzlauge nicht löst, was mit Formel I nicht vereinbar ist. Starke Ätzlauge lösen den Körper ebenfalls nicht und zersetzen ihn beim Kochen unter Abspaltung von Acetophenon. Dieses Verhalten der



⁵⁾ J. pr. [2] 68, 453 [1901].

¹⁾ Palazzo und Tamburini, R. A. L. [5] 20, I 37–44 [1911]; C. 1911, I 987.

²⁾ Tschitschibabin, B. 57, 1168 [1924]; Finger und Kraft, B. 57, 1950 [1924]; Tschitschibabin, B. 57, 2092 [1924]; O. Seide, A. 440, 311–321.

³⁾ C. 1911, I 987. Das Original der Arbeit war mir nicht zugänglich.