

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 CO<sub>2</sub>, 0.0959 g H<sub>2</sub>O. — 0.2136 g Sbst.: 12.1 ccm N (21.5°, 771 mm). — 0.1852 g Sbst.: 0.1303 g AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NCl. 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.

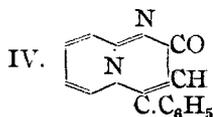
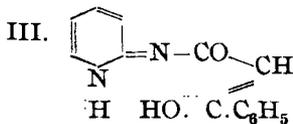
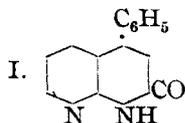
Zur weiteren Identifizierung wurde die freie Base mit Ammoniak ausgefällt, sie schmilzt nach 2-maligem Krystallisieren aus Alkohol bei 52°. Außerdem wurde nach Rassow<sup>5)</sup> das entsprechende Phenol dargestellt, es schmilzt bei 161–162°. Die durch Acetylieren aus dem *p*-Amino-biphenyl erhaltene Acetylverbindung schmilzt bei 172°.

### 68. O. Seide: Über die Konstitution des Phenyl-oxy-1.8-naphthyridins von Palazzo und Tamburini. Zur Tautomerie-Frage des $\alpha$ -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  $\alpha$ -Aminopyridin“<sup>1)</sup> beschreiben Palazzo und Tamburini eine Verbindung, die sie nach der bekannten Knorr'schen Chinolin-Synthese durch Einwirkung von Benzoyl-essigester auf  $\alpha$ -Aminopyridin und Abspaltung von Wasser aus dem [Benzoyl-essigsäure]-[ $\alpha$ -pyridylamid] erhalten haben und als das 4-Phenyl-2-oxy-1.8-naphthyridin (I) auffassen. Nachdem es sich in einigen Fällen<sup>2)</sup> erwiesen hatte, daß Derivate des  $\alpha$ -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  $\beta$ -Stellung des Pyridin-Ringes gebildet hat. Da aber aus dem Referate im Zentralblatt<sup>3)</sup> 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 Ätzlaugen nicht löst, was mit Formel I nicht vereinbar ist. Starke Ätzlaugen lösen den Körper ebenfalls nicht und zersetzen ihn beim Kochen unter Abspaltung von Acetophenon. Dieses Verhalten der



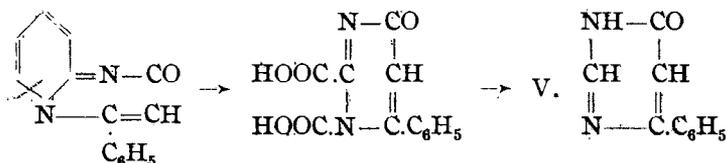
<sup>5)</sup> J. pr. [2] 68, 453 [1901].

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

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

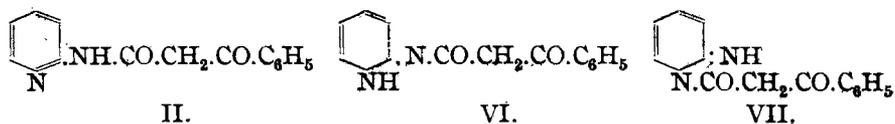
<sup>3)</sup> C. 1911, I 987. Das Original der Arbeit war mir nicht zugänglich.

Verbindung gegen Ätzelagen bekräftigt die Ansicht, daß die Palazzosche Verbindung sich durch Ringschluß zum Kern-Stickstoff gebildet hat, gemäß dem Schema: II (s. u.)  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  IV. Der Beweis konnte aber erst durch Oxydation der Verbindung erbracht werden. Sie ließ sich mit Permanganat zu dem 6-Phenyl-4-oxy-pyrimidin (V) abbauen, welches mit einem synthetischen Präparat identisch war:



Damit ist gezeigt, daß die Palazzosche Verbindung die Struktur eines Pyrimidin-Körpers und nicht die eines 1.8-Naphthyridin-Derivates besitzt.

Wie Tschitschibabin und andere Forscher (vergl. Anm. 2) gezeigt haben, reagiert das  $\alpha$ -Amino-pyridin bei Umsetzungen mit anderen Körpern derart, daß sich entweder Derivate des  $\alpha$ -Amino-pyridins oder Abkömmlinge des isomeren  $\alpha$ -Pyridin-imids bzw.  $\alpha$ -Imino-dihydro-pyridins bilden. Diese Ergebnisse müssen berücksichtigt werden bei der Entscheidung über die Struktur des Einwirkungsproduktes von Benzoyl-essigester auf das  $\alpha$ -Amino-pyridin; denn es können sich Umsetzungsprodukte bilden, für die Konstitutionsformeln II, VI oder VII in Betracht zu ziehen sind. Eine Entscheidung



zwischen diesen Formeln lieferte die Verseifung des Jodmethyl-Additionsproduktes: Verbindungen vom Typus II und VI reagieren nämlich leicht mit Jodmethyl unter Anlagerung an den Kern-Stickstoff<sup>4)</sup>, dagegen können Verbindungen der Art VII Jodmethyl nur an das Imino-Stickstoffatom anlagern, da der Ring-Stickstoff in diesem Falle als Säure-amid-Stickstoff fungiert. Wie aber die Erfahrung lehrt, sind Säure-amide nicht befähigt, Jodmethyl direkt zu addieren. Verseift man die Jodmethylate von II und VI, so muß  $\alpha$ -Pyridon-imid bzw. dessen Salze entstehen, aus dem Jodmethylat von VII aber Monomethyl- $\alpha$ -amino-pyridin. Der Versuch entschied zugunsten der Formeln II und VI, da sich durch Verseifung des Jodmethylats mit verd. Salzsäure mit fast quantitativer Ausbeute Salze des  $\alpha$ -Pyridon-imids isolieren ließen. Ob dem [Benzoyl-essigsäure]-[ $\alpha$ -pyridyl-amid] die Struktur II oder VI zukommt, kann zur Zeit nicht entschieden werden.

Das Amid von der Formel VI kann aber durch Wasserabspaltung zum Kern-Stickstoff hin nur in die Verbindung von der Struktur IV übergehen. Damit ist unverkennbar bewiesen, daß das Palazzosche „Phenyl-oxy-1.8-naphthyridin“ in Wirklichkeit eine Verbindung, der die Konstitution IV zukommt, darstellt, die als [Pyridino-1'.2']-1.2-[6-phenyl-4-oxo-(pyrimidin-dihydrid-1.4)] bezeichnet werden kann.

<sup>4)</sup> siehe bei Tschitschibabin, B. 54, 814, und zwar 819—820 [1921].

### Beschreibung der Versuche.

#### $\alpha$ -Amino-pyridin und Benzoyl-essigester.

Da ich viel bessere Ausbeuten als Palazzo und Tamburini erhalten habe, beschreibe ich die Ausführungsform der Reaktion. 19.2 g frisch destillierter Benzoyl-essigester und 10 g  $\alpha$ -Amino-pyridin wurden in einem Einschmelzrohr, das zur Hälfte gefüllt war, im Ölbad 4 Stdn. bei 155–160° erhitzt. Das Rohr erwies sich unter Druck. Der Rohrinhalt wurde mit Äther herausgespült, dabei krystallisierte ein Teil des Reaktionsproduktes aus. Die Krystalle wurden abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 140° nicht übersteigender Temperatur vom Äther, Acetophenon und nicht in Reaktion getretenem Ausgangsmaterial befreit, der Rückstand mit etwas Äther gewaschen und samt der ersten Portion Krystalle unter Zusatz von Knochenkohle aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 9 g oder 38% d. Th.

Das [Benzoyl-essigsäure]-[ $\alpha$ -pyridyl-amid] (II) krystallisiert aus Benzol-Ligroin in farblosen Nadeln, die in Alkohol und heißem Benzol leicht, in Äther mäßig, in Wasser und Ligroin schwer löslich sind. Die Verbindung färbt sich in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid momentan dunkelviolett und wird durch verdünnte Säuren leicht verseift. Schmp. 111–112°.

8.216 mg Sbst.: 21.030 mg CO<sub>2</sub>, 3.524 mg H<sub>2</sub>O. — 6.852 mg Sbst.: 0.708 ccm N (14°, 746 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69.96, H 5.04, N 11.67. Gef. C 69.81, H 4.80, N 11.82.

#### Jodmethylat des Amids II.

2.4 g des Amids II und 4 g Jodmethyl wurden im Einschmelzrohr im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach kurzem Erwärmen löste sich das Amid in Jodmethyl auf und nach etwa 15 Min. erstarrte die Reaktionsmasse. Nach 1 Stde. wurde abgekühlt und der Rohrinhalt in heißem Alkohol gelöst. Die Verbindung krystallisiert in schwach grauen Nadeln aus, die in Wasser und heißem Alkohol löslich sind, in Äther, Benzol und Chloroform sich nicht lösen. Schmp. 162°.

94.40 mg Sbst.: 57.90 mg AgJ. — C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. J 33.22. Gef. J 33.15.

#### Verseifung des Jodmethylats des Amids II.

2 g des Jodmethylats wurden mit 20 ccm 10-proz. Salzsäure gekocht. Es entwickelt sich Kohlendioxyd, und allmählich scheiden sich Tropfen von Acetophenon aus. Nach ½ Stde. wurde die Flüssigkeit durch ein angenäßtes Filter gegossen und im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst und in zwei Hälften geteilt. Zur einen Hälfte wurde eine alkohol. Lösung von 1 g Pikrinsäure zugegeben. Es schied sich ein Pikrat aus, das aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde. Es schieden sich flache, gelbe, glänzende Nadeln aus, die bei 203° schmolzen und identisch waren mit dem Pikrat des Tschitschibabinschen *N*-Methyl-pyridon-imids. Zur anderen Hälfte der Flüssigkeit wurde Platinchlorid-Lösung zugegeben und das ausgeschiedene Chloroplatinat aus Wasser umkrystallisiert. Es besaß alle Eigenschaften des *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridonimid-Chloroplatinats.

#### Ringschluß des Amids II.

4 g des Amids II wurden in 20 g Schwefelsäure (D. 1.84) gelöst und 2 Stdn. im kochenden Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbte sich dunkelrot, und es entwickelte sich viel Gas, besonders am Anfang der Reaktion. Darauf

wurde mit Wasser verdünnt und mit Soda alkalisch gemacht. Es schied sich ein gefärbter Niederschlag ab, der aus verd. Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Verbindung IV erscheint in farblosen, flachen Nadeln, die in Wasser, Äther und Ligroin schwer löslich sind, in Benzol, Chloroform und Alkohol in der Wärme sich leicht lösen. Schmp. 151°. Ausbeute etwa 20% der theoretischen. Die Substanz besitzt basische Eigenschaften und bildet gut krystallisierende Salze. In Ätzalkalien löst sie sich nicht und wird beim Kochen mit starker Kalilauge unter Abspaltung von Acetophenon zersetzt. Die wäßrig-alkoholische Lösung der Substanz färbt sich mit Eisenchlorid-Lösung schwach orange-rot.

6.650 mg Sbst.: 18.529 mg CO<sub>2</sub>, 2.572 mg H<sub>2</sub>O. — 6.818 mg Sbst.: 0.755 ccm N (15°, 746 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 75.64, H 4.54, N 12.62. Gef. C 76.00, H 4.24, N 12.67.

#### Salze der Base IV.

Das Chlorhydrat der Base wurde durch Zusatz von alkohol. Salzsäure zur heißen alkohol. Lösung der Substanz erhalten. Es krystallisiert in farblosen kleinen Prismen, die in Wasser und heißem Alkohol sich leicht lösen, in kaltem Alkohol aber schwer löslich sind. Schmelzpunkt unter Zersetzung (Gasbildung) 211—216°.

63.87 mg Sbst.: 33.90 mg AgCl, 2.09 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, HCl + 1/2 H<sub>2</sub>O. Ber. Cl 13.25, H<sub>2</sub>O 3.37. Gef. Cl 13.13, H<sub>2</sub>O 3.27.

Das Pikrat krystallisiert aus Aceton in glänzenden, gelben Prismen, die in Aceton leicht, in heißem Alkohol mäßig, in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich sind. Schmelzpunkt 183°.

6.354 mg Sbst.: 0.866 ccm N (15°, 748 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 15.53. Gef. N 15.63.

Das Chloroplatinat scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid-Lösung zur salzsauren Lösung der Base als orange-farbener Niederschlag ab. Aus viel kochender verd. Salzsäure krystallisiert es in orangen kleinen Prismen, die in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, in heißem Wasser etwas leichter löslich sind. Beim Erhitzen schwärzt es sich bei etwa 262° und zersetzt sich über 300°.

84.24 mg Sbst.: 19.29 mg Pt. — (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Ber. Pt 22.85. Gef. Pt 22.89.

#### Base IV und Phosphorpentachlorid.

0.4 g der Base IV wurden mit überschüssigem Phosphorpentachlorid im Einschmelzröhrchen im Ölbad etwa 1/2 Stde. bei 160° erhitzt. Der Röhrcheninhalt wurde darauf mit Wasser zersetzt, mit Soda alkalisch gemacht und der ausgeschiedene Niederschlag zweimal aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung scheidet sich in schwach gelblichen Nadeln aus, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heißem Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 164°. Die Substanz ist chlorhaltig und stellt, wie die Analyse beweist, ein Chlor-Substitutionsprodukt der Base IV dar. Sie wurde nicht näher untersucht.

5.313 mg Sbst.: 12.742 mg CO<sub>2</sub>, 1.580 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Cl. Ber. C 65.49, H 3.54. Gef. C 65.50, H 3.31.

#### Oxydation der Verbindung IV.

Je 0.2 g der Base IV wurden in 500 ccm siedendem Wasser gelöst, heiß allmählich mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser versetzt, 1/4 Stde. gekocht, ein Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben und vom Mangandioxyd abfiltriert. Das Filtrat wurde im Wasserbad eingedampft und mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein geringer Nieder-

schlag ab (etwa 0.04 g), der aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde. Die Verbindung erscheint aus Wasser in kleinen Blättchen, die in kaltem Wasser und üblichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Sie löst sich in Ätzlaugen und starken Mineralsäuren und wird aus den alkalischen Lösungen durch Kohlensäure gefällt. Schmp. 267° ohne Zersetzung.

5.860 mg Sbst.: 14.952 mg CO<sub>2</sub>, 2.413 mg H<sub>2</sub>O. — 5.052 mg Sbst.: 0.746 ccm N (23°, 754 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 69.73, H 4.69, N 16.28. Gef. C 69.59, H 4.61, N 16.38.

Die Verbindung erwies sich identisch mit einem synthetisch aus 6-Phenyluracil gewonnenem 6-Phenyl-4-oxy-pyrimidin (V)<sup>5)</sup>. Die Mischprobe beider Verbindungen schmolz scharf bei 267°.

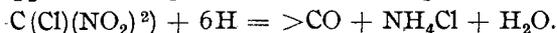
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### 69. Erich Schmidt und Alfons Ascherl: *Synthese von $\alpha$ -Oxy-ketonen (I).*

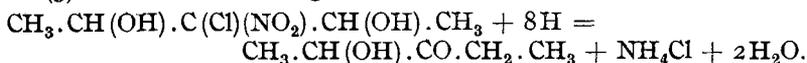
[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1924.)

Im Anschluß an die Untersuchungen über Nitro-glykole<sup>1)</sup> haben wir beobachtet, daß die >C(Cl)(NO<sub>2</sub>)-Gruppe durch katalytische Reduktion in die >CO-Gruppe nach folgendem Schema übergeführt wird:



Diese Reaktion kann zu einer bisher unbekanntem Synthese von  $\alpha$ -Oxy-ketonen dienen. So erhält man aus 3-Chlor-3-nitro-pentandiol-(2.4) durch Aufnahme von 8 Atomen Wasserstoff das Pentanol-(2)-on-(3) nach der Gleichung:



Nach gleicher Reaktion erhält man: aus 2-Chlor-2-nitro-butandiol-(1.3), CH<sub>3</sub>·CH(OH)·C(Cl)(NO<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·OH, das Butanol-(1)-on-(2)<sup>2)</sup> und aus 2-Chlor-2-nitro-pentandiol-(1.3), CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·C(Cl)(NO<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·OH, das Pentanol-(1)-on-(2).

Auf Grund der Molekularrefraktion ist für:

Pentanol-(2)-on-(3) die Oxo-Form CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·CH(OH)·CH<sub>3</sub> (I),

Butanol-(1)-on-(2) die Cyclo-Form CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·C(OH)·CH<sub>2</sub> (II),

Pentanol-(1)-on-(2) die Cyclo-Form CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(OH)·CH<sub>2</sub> (III)

anzunehmen.

Bemerkt sei noch, daß das Osazon des Oxy-ketons (I) identisch ist mit dem des Pentandions-(2.3) bzw. Pentanol-(3)-ons-(2). Von diesem Osazon

<sup>5)</sup> Darüber werde ich besonders berichten.

<sup>1)</sup> E. Schmidt und R. Wilkendorf, B. 55, 316ff. [1922].

<sup>2)</sup> Die Formulierung >C(Cl)(NO<sub>2</sub>), die Schwierigkeiten für das Verständnis der Reaktion bietet (vielleicht Reduktion und Hydrolyse: >C(Cl)(NO<sub>2</sub>) → >C(Cl)(NH<sub>2</sub>) → >C:NH → >C:O), ist vorbehalten.

<sup>3)</sup> A. Kläing, Bl. [3] 35, 209ff. [1906].