

lauge unter Eiskühlung und Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Xylole entsteht das eben beschriebene 2.7-Benzoyl-diphenylcarbaminyl-dioxy-naphthalin vom Schmp. 170°, so daß auch hier die Einführung der verschiedenen Reste in umgekehrter Reihenfolge zu dem gleichen Endprodukt führt.

Wir hatten noch, bevor sich herausstellte, daß der Benzylrest sich ebenso wenig wie der Methylrest in das Monobenzoyl-2.7-dioxy-naphthalin einführen läßt, das Monobenzyl-2.7-dioxy-naphthalin dargestellt.

Man schüttelt eine Lösung von 1.6 g Dioxy-naphthalin in 10 ccm Methylalkohol mit 1.3 g Benzylchlorid und 10 ccm $n/1$ -Natronlauge, bis die anfänglich gebildeten Öltröpfchen verschwunden sind, filtriert am nächsten Tag von wenig glänzenden Krystallen ab (Schmp. 141°, wahrscheinlich die Dibenzylverbindung) und versetzt mit etwas Wasser. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen teilweise harzigen Krystalle werden abgesaugt, mit etwas Methylalkohol vom Harz befreit, wieder in verd. Natronlauge gelöst und nach dem Filtrieren mit Salzsäure ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 151—152°, die sich mit Eisenchlorid nicht färben.

0.1668 g Sbst.: 0.4953 g CO₂, 0.0847 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂ (250). Ber. C 81.57, H 5.6. Gef. C 81.01, H 5.6.

Es gelang auf keine Weise, eine Monoacetyl- bzw. -benzoyl-Verbindung des 2.6- und 1.5-Dioxy-naphthalins zu erhalten, auch nicht durch Erhitzen molekularer Mengen der Di-derivate und der freien Dioxy-naphthaline.

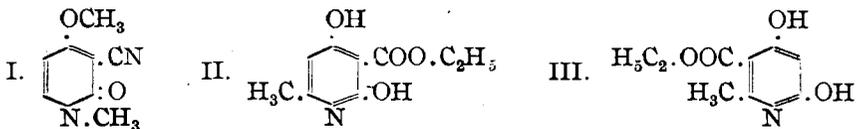
Techn.-chem. Labor. der Techn. Hochschule Charlottenburg.

386. Ernst Späth und Georg Koller: Eine neue Synthese des Ricinins (IV. Mitteilung).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

In mehreren früheren Arbeiten¹⁾ konnten wir durch Abbaureaktionen und durch die Synthese der erhaltenen Abbauprodukte zeigen, daß dem Ricinin, dem alkaloidischen Bestandteil der Ricinuspflanze, die Formel I zugesprochen werden muß. Schließlich haben wir dieses Ergebnis durch die Synthese des Ricinins bestätigen können.



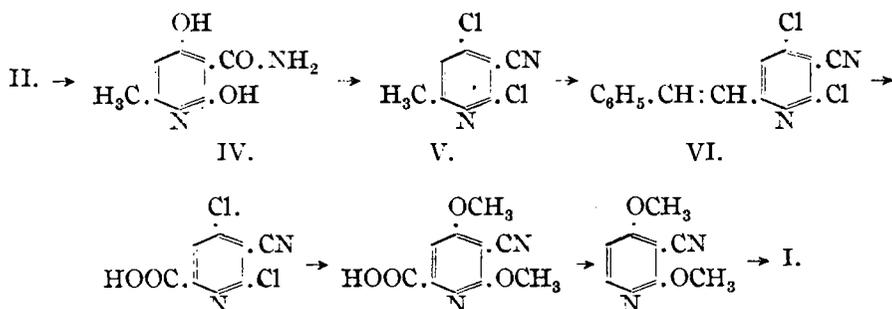
Unter den damals mitgeteilten vergeblichen Versuchen zur künstlichen Darstellung des Ricinins hatte der eine den von Knövenagel und Fries²⁾ dargestellten Ester als Ausgangsmaterial. Diese Autoren hatten durch Kondensation von Malonsäure-äthylester und β -Amino-crotonsäure-ester mittels Natriumäthylats eine Verbindung von der Formel C₉H₁₁O₄N erhalten. Da dieser Stoff durch Hydrolyse in Kohlendioxyd, Äthylalkohol und 2.4-Dioxy-picolin zerfiel, faßten sie ihn als den Äthylester einer 2.4-Dioxy-picolin-carbonsäure auf, deren Carboxylgruppe an den Stellen 3 oder 5 des Pyridin-

¹⁾ I.: Späth und Tschelnitz, M. 42, 251 [1921]; II.: Späth und Koller, B. 56, 880 [1923]; III.: Späth und Koller, B. 56, 2454 [1923].

²⁾ B. 31, 768 [1898].

Kernes entsprechend den Formeln II und III sitzen mußte. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln konnten diese Autoren nicht erbringen. Mit Rücksicht auf die leichte Abspaltbarkeit des Kohlendioxyds aus der Carboxylgruppe der durch Verseifung des Esters entstandenen Säure haben wir von vornherein angenommen, daß dem Ester von Knövenagel und Fries die Formel II zukommen werde. Schreibt man die diesem Ester zugrunde liegende Säure in der möglichen Keto-Form, so ist klar ersichtlich, daß die dann auftretende Formulierung $-\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CO}$ — Anlaß zur Abspaltung von Kohlendioxyd geben wird. Unter der Voraussetzung der Richtigkeit dieser Überlegungen konnte der Ester von Knövenagel und Fries geeignet sein, eine Umwandlung bis zum Ricinin zu ermöglichen, was uns mit Rücksicht auf die Einfachheit der verwendeten Ausgangsmaterialien, die im Pflanzenkörper vorkommen können, besonders verlockend erschien.

Um den genannten Ester für weitere Umsetzungen brauchbar zu machen, mußte die Stabilität der Carboxylgruppe erhöht werden. Dies war durch die Bildung solcher Reaktionsprodukte denkbar, welche die Kettisierung der Hydroxylgruppen nicht mehr zuließen. Dies sollte einerseits durch Ersatz der beiden Hydroxylreste durch Chloratome, andererseits durch Methylierung am Hydroxyl-Sauerstoff erreicht werden. Bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf den Ester von Knövenagel und Fries erhielten wir neben Verbindungen von nicht saurem Charakter nur eine kleine Menge einer Säure, die übrigens nach den Ergebnissen der Analyse mit der 6-Methyl-2,4-dichlor-pyridin-3-carbonsäure nicht identisch sein konnte. Nun haben wir den Knövenagelschen Ester mittels Diazo-methans methyliert, wobei anscheinend Methylierung am Sauerstoff und am Stickstoff eintrat. Das in Alkali unlösliche Reaktionsprodukt zeigte daher einen zu geringen Methoxyl-Gehalt. Immerhin waren wir imstande, durch Verseifung und Krystallisation eine Säure abzuscheiden, in welcher die 6-Methyl-2,4-dimethoxy-pyridin-3-carbonsäure vorliegen konnte. Diese Säure wäre nun für die weiteren Umwandlungen verwendbar gewesen. Wir setzten aber diesen Weg nicht fort, weil wir zu große Mengen Diazo-methan verbrauchten und ferner eine bessere Methode zur Umwandlung des bekannten Esters in Ricinin auffanden.



Formelgemäß wurden die obenstehenden Umwandlungen vorgenommen, wobei wir die Formel II für den Ester von Knövenagel und Fries einsetzten.

Das Säure-amid IV wurde in glatter Weise durch Erhitzen des 6-Methyl-2.4-dioxy-pyridin-3-carbonsäure-äthylesters mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 130° erhalten. Erwärmt man diese Verbindung mit reinem Phosphoroxychlorid 18 Stdn. auf 100°, so werden die beiden Hydroxylreste durch Chloratome ausgetauscht, aus dem Säureamidrest wird Wasser unter Bildung der Nitrilgruppe abgespalten und so in guter Ausbeute 6-Methyl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin gebildet. Die Methylgruppe an der Stelle 6 wollten wir zunächst zur Carboxylgruppe oxydieren und anschließend Kohlendioxyd abspalten. Die direkte Oxydation in der gewünschten Richtung haben wir aber nicht durchführen können. Um die Verbindung für die Oxydation geeigneter zu machen, kondensierten wir dieselbe mit Benzaldehyd zu einem substituierten Stilbazol. Nach einer Reihe mühsamer Versuche gelang diese Umsetzung, und das Kondensationsprodukt wurde als gelbe, gut krystallisierte Verbindung erhalten. Es besaß die Eigentümlichkeit, bereits im zerstreuten Tageslicht in eine dimere farblose Verbindung überzugehen. Über die Konstitution dieser Verbindung läßt sich noch nichts Genaues aussagen. Wahrscheinlich liegen ähnliche Verhältnisse vor wie beim Übergang der Zimtsäuren in die Truxillsäuren. Es scheint, daß bei der Bildung dieses dimeren Stilbazols die Kondensation an der Doppelbindung eintritt, die von der Stelle 6 gegen den Benzolkern gerichtet ist. Über die Art dieser Verknüpfung könnte erst eine eingehende Untersuchung Auskunft geben. Die Oxydation des durch Kondensation erhaltenen 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridins gelang in guter Ausbeute durch KMnO_4 in acetonischer Lösung. Wenn man nun die gewonnene 2.4-Dichlor-3-cyan-pyridin-6-carbonsäure erhitzt, so tritt wohl anscheinend Kohlendioxyd-Abspaltung ein, gleichzeitig findet aber Schwärzung unter totaler Zersetzung statt, eine Erscheinung, die bei mehreren Chlorpyridin- und Chlor-chinolin-carbonsäuren in ähnlicher Weise auftritt. Das gesuchte 2.4-Dichlor-3-cyan-pyridin konnten wir hierbei nicht gewinnen. Wir haben daher die Chloratome gegen Methoxylreste ausgetauscht und dann die Kohlendioxyd-Abspaltung vorgenommen. Der Ersatz der Chloratome gegen Methoxylreste gelang durch Erhitzen der 2.4-Dichlor-3-cyan-pyridin-6-carbonsäure mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung, wobei unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen die Cyangruppe unangegriffen blieb. Diese Säure konnten wir nun durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd allerdings mit schlechter Ausbeute in eine Verbindung überführen, die nach Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt mit dem bei der früheren Synthese des Ricinins erhaltenen 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridin identisch war. Der weitere Verlauf der Umsetzung dieser Verbindung zum Ricinin war etwa derselbe, wie er bei unserer ersten Synthese dieses Alkaloids durchgeführt worden war. Die erhaltene Verbindung erwies sich mit dem natürlichen Ricinin identisch.

Da es also gelang, durch Umwandlung des Knövenagelschen Esters zum Ricinin zu kommen, und da ferner die Konstitution dieses Alkaloids durch unsere früheren Arbeiten eindeutig festgelegt erscheint, ist demnach erwiesen, daß die von uns vermutete Konstitution dieses Esters, welche die Grundlage für diese Arbeit bildete, entsprechend der Formel II zu Recht besteht. Die Synthese des Knövenagelschen Esters weist auf die einfachen Ausgangsmaterialien hin, die für den Aufbau des Ricinins in der Pflanze in Betracht kommen könnten.

Beschreibung der Versuche.

Methylierung des 2.4-Dioxy-6-methyl-pyridin-3-carbonsäure-äthylesters durch Diazo-methan.

0.5 g des Esters wurden mit einer aus 5 ccm Nitroso-methylurethan bereiteten ätherischen Diazo-methan-Lösung übergossen. Unter Stickstoff-Entwicklung trat allmähliche Lösung des Esters ein. Nach 3-tägigem Stehen im Dunkeln wurde der durch Diazo-methan gelb gefärbte Äther abdestilliert, wobei eine ölige, teilweise mit Krystallen durchsetzte Masse hinterblieb. Die Bestimmung nach Zeisel wies darauf hin, daß entweder die Methylierung keine vollständige oder daß auch Methylierung am Stickstoff eingetreten war.

0.0293 g Sbst.: 0.0760 g AgJ (nach Zeisel). — $C_{11}H_{16}O_4N$. Ber. AgJ 0.0917 g.

Zur Reinigung wurde der Ester in Äther gelöst und mehrmals mit verd. Kalilauge ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren 0.4 g eines Öles, welches bei der Verseifung nahezu reine 2.4-Dimethoxy-6-methyl-pyridin-3-carbonsäure lieferte.

0.4 g des durch Behandeln mit Alkali teilweise gereinigten Esters wurden mit 2 ccm Äthylalkohol, einer Lösung von 0.1 g Na in 4 ccm Äthylalkohol und 1 ccm Wasser $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad mit Rückfluß erhitzt. Nach dem Hinzufügen von 10 ccm Wasser wurde der Hauptteil des Alkohols auf dem Wasserbad entfernt. Durch Ausäthern der Lösung wurden die unverseiften Produkte weggeschafft. Die so erhaltene wäßrige Lösung wurde mit HCl neutralisiert, dann im Vakuum eingeengt und zum Schluß durch Versetzen mit weiteren kleinen Mengen Salzsäure die Säure in krystallinischer Form ausgefällt. Die Ausbeute war 0.1 g, doch schien noch ein Teil in den Mutterlaugen vorhanden zu sein. Der Schmelzpunkt der rohen, getrockneten Säure lag bei $174-176^{\circ}$ (unter Gasentwicklung).

0.0220 g Sbst.: 0.0497 g AgJ (nach Zeisel).

$C_9H_{11}O_4N$. Ber. CH_3O 31.48. Gef. CH_3O 29.54.

Die weiteren Umsetzungen, die wir mit dieser Säure anstellten, verliefen nicht besonders zufriedenstellend.

Umsetzung des 6-Methyl-2.4-dioxy-pyridin-3-carbonsäure-äthylesters mit Ammoniak.

2.5 g des nach Knövenagel und Fries erhaltenen Esters wurden mit 36 ccm absolut-alkoholischem Ammoniak (1 ccm enthielt 0.053 g NH_3) im Einschlußrohr 48 Stdn. auf 130° erhitzt. Aus der alkohol. Lösung krystallisierten beim Erkalten schwach bräunlich gefärbte, stark lichtbrechende Nadeln. Dieselben wurden aus Alkohol, in dem sie in der Kälte schwer löslich sind, umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des rohen Produktes lag bei $270-273^{\circ}$ (unter Zersetzung), stieg aber nach dem Umlösen auf $280-281^{\circ}$, wobei gleichfalls Zersetzungserscheinungen auftraten. Übrigens ist der Schmelzpunkt von der Geschwindigkeit des Erhitzens etwas abhängig. Die Analysen stimmen auf das 6-Methyl-2.4-dioxy-pyridin-3-carbonsäureamid.

0.0946 g Sbst.: 0.1715 g CO_2 , 0.0421 g H_2O . — 0.0590 g Sbst.: 8.44 ccm N (13° , 746 mm) (nach Dumas).

$C_7H_8O_3N_2$. Ber. C 49.97, H 4.79, N 16.66. Gef. C 49.44, H 4.98, N 16.67.

6-Methyl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das eben beschriebene Amid mit POCl_3 auf 100° erhitzt. 9 g des 6-Methyl-2.4-dioxy-pyridin-3-carbonsäureamids wurden mit 72 ccm reinen, frisch destillierten Phosphoroxychlorids im Einschlußrohr 18 Stdn. auf 100° erhitzt. Dann wurde der Inhalt der Bombenröhre unter guter Kühlung in $\frac{1}{2}$ l Wasser eingetragen und hierauf Pottasche bis zur dauernden alkalischen Reaktion hinzugefügt. Das hierbei flockig ausgeschiedene Produkt wurde durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung, die mit Pottasche getrocknet wurde, hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers eine krystallinische Verbindung, die durch Umlösen aus wenig Äthylalkohol leicht gereinigt werden konnte. Sie schmolz scharf bei $101-102^\circ$ und wog 8.5 g. Die Mutterlaugen enthielten noch geringe Mengen einer unreineren Fraktion.

0.1414 g Sbst.: 0.2327 g CO_2 , 0.0226 g H_2O . — 0.1328 g Sbst.: 17.3 ccm N (16° , 744 mm) (nach Dumas). — 0.0520 g Sbst.: 0.0806 g AgCl (nach Carius).
 $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 44.92, H 2.15, N 14.98, Cl 37.93. Gef. C 44.89, H 1.78, N 14.78, Cl 38.32.

Wir versuchten nun, durch direkte Oxydation des 6-Methyl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridins zur entsprechenden Carbonsäure zu gelangen. Trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen wurden keine günstigen Ergebnisse erzielt. Wir kondensierten daher mit Benzaldehyd zu einem Stilbazol und oxydierten nachher mit Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung.

6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin.

4 g des 6-Methyl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridins wurden mit 2.4 g reinen Benzaldehyds und 9.32 g wasserfreien Zinkchlorids in einer evakuierten Bombe im Ölbad 3 Stdn. auf 125° erhitzt. Anfangs trat leichtes Schäumen der hellen Schmelze auf. Gegen Ende der Einwirkung erstarrte das Reaktionsprodukt zu einer braunen, krystallinischen Masse. Der Bombeninhalt wurde nun durch abwechselndes Behandeln mit Äther und Wasser und öfteres Reiben mit einem Glasstab in einen Scheidetrichter gebracht und dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Pottasche getrockneten ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Abdestillieren des Äthers 5.55 g einer gelben, mit Benzaldehyd durchsetzten Krystallmasse, die unter Verwendung von etwa 150 ccm 97-proz. Alkohol umkrystallisiert wurde. Hierbei schieden sich 2.304 g gelber Nadeln aus, die bei $168-169^\circ$ schmolzen. Durch weiteres Umlösen konnte der Schmelzpunkt nicht geändert werden. Aus den alkoholischen Mutterlaugen wurden noch 0.22 g der reinen Verbindung gewonnen. Bei dieser Kondensation bilden sich noch geringe Mengen einer Verbindung, die sich aus den Mutterlaugen in rotgelben Körnern ausscheidet. Wir haben diesen Stoff aber nicht näher untersucht. Alle diese Operationen sind zweckmäßig im Dunkeln vorzunehmen, da das gelbe Kondensationsprodukt, welches die Hauptmenge ausmacht, bei Belichtung eine Umwandlung in ein farbloses Dimeres erfährt. Die Analysen stimmen auf das erwartete 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin.

0.0229 g Sbst.: 0.0512 g CO_2 , 0.0063 g H_2O . — 0.0699 g Sbst.: 6.25 ccm N (16° , 737 mm) (nach Dumas). — 0.0288 g Sbst.: 0.0299 g AgCl (nach Carius). — 0.0117 g Sbst.: 0.1298 g Campher, Depression 13° .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 61.09, H 2.93, N 10.18, Cl 25.78, M.-G. 275.
 Gef. „ 60.97, „ 3.07, „ 10.02, „ 25.65, „ 277.3.

Ein Dimeres des 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridins.

0.3 g des 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridins wurden zwischen Glasplatten dem zerstreuten Sonnenlichte ausgesetzt. Bereits nach einigen Stunden war die oberste Schicht der gelben Verbindung gebleicht. Unter mehrmaligem Umwenden wurde einige Tage belichtet, wobei direktes Sonnenlicht vermieden wurde. Bei der Betrachtung unter dem Mikroskop zeigte sich ein Zerfall der ursprünglich gelben Nadeln in rissige, trübe, farblose Krystalle. Durch die Belichtung war der Schmelzpunkt von 169° auf $212-213^{\circ}$ hinaufgegangen. Nach dem Umlösen aus etwa 40 ccm 97-proz. Alkohol erhielten wir 0.23 g einer weißen, nur langsam krystallisierenden Substanz. Die Verbindung schmolz bei $213-214.5^{\circ}$ nach knapp vorangehendem Sintern. Unter dem Mikroskop sah man körnige, stark lichtbrechende Krystalle. Zur Analyse wurde im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.0943 g Sbst.: 0.2106 g CO_2 , 0.0265 g H_2O . — 0.0148 g Sbst. gaben in 0.1275 g Campher nach Rast 8.5° Gefrierpunkt-Depression.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_4$. Ber. C 61.09, H 2.93, M.-G. 550. Gef. C 60.90, H 3.14, M.-G. 548.1.

2.4-Dichlor-3-cyan-pyridin-6-carbonsäure.

Anfangs versuchten wir, das 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin mittels Kaliumpermanganats in Eisessig zu oxydieren. Wir erhielten aber auf diese Weise keine merklichen Mengen der zu erwartenden Carbonsäure. Weitaus besser verlief die Oxydation der genannten Verbindung durch Kaliumpermanganat in Aceton.

1 g des Kondensationsproduktes wurde in 75 ccm trockenem, fast kaliumpermanganat-beständigem Aceton gelöst und dann 1.53 g Kaliumpermanganat (fein gepulvert und in kleinen Portionen) eingetragen, wobei mit kaltem Wasser gekühlt wurde. Nach einstündigem Schütteln wurde das Aceton im Vakuum bei gelinder Temperatur entfernt und der braune Rückstand mit wenig kaltem Wasser ausgezogen. Die nach Benzaldehyd riechenden Filtrate wurden mit Salzsäure vorsichtig angesäuert. Sofort fielen weiße Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuum 0.65 g wogen. Zur Entfernung der eventuell vorhandenen Benzoesäure wurde mehrere Stunden im Vakuum auf 100° erhitzt. Auf diese Weise hinterblieben 0.622 g Säure vom Schmp. 173° . Durch Umlösen aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 180° . Bei etwa 183° zersetzt sich die klare Schmelze unter Gasentwicklung und Trübung. Die Analysen zeigen, daß die erwartete Säure vorliegt.

0.1056 g Sbst.: 0.1491 g CO_2 , 0.0115 g H_2O . — 0.0498 g Sbst.: 0.0665 g AgCl (nach Carius). — 0.0945 g Sbst.: 11 ccm (22° , 743 mm) (nach Dumas).

$\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 38.71, H 0.92, Cl 32.68, N 12.91.

Gef. „ 38.50, „ 1.21, „ 33.01, „ 12.82.

2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridin-6-carbonsäure.

Da die Abspaltung von Kohlendioxyd aus der 2.4-Dichlor-3-cyan-pyridin-6-carbonsäure infolge totaler Zersetzung beim Erhitzen nicht erzielt werden konnte, versuchten wir durch Ersatz der beiden Chloratome gegen zwei Methoxylreste ein gegen höhere Temperaturen stabileres Gebilde zu erzeugen. 0.622 g der 2.4-Dichlor-3-cyan-pyridin-6-carbonsäure wurden in 80 ccm kaltem Methylalkohol eingetragen und eine Lösung von 0.2307 g Natrium ($3\frac{1}{2}$ Mol.) hinzugefügt. Diese Mischung wurde unter Vermeidung des Eintrittes von Wasser und Kohlendioxyd $4\frac{1}{2}$ Std. am Rückflußkühler

auf dem Wasserbade gekocht. Nun wurde der Methylalkohol im Vakuum bei gelinder Temperatur verdampft. In den mit wenig Wasser versetzten weißen Rückstand wird Kohlendioxyd eingeleitet. Dann wird durch Zufügen von wenig Wasser klar gelöst und das Filtrat vorsichtig mit Salzsäure versetzt. Hierbei tritt eine voluminöse Fällung ein, die aus weißen, verfilzten Nadelchen besteht. Sie wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum wurden noch weitere Mengen der Säure erhalten. Die Substanz sintert bei 204° und schmilzt bei 205—206°. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1217 g Sbst.: 0.2308 g CO₂, 0.0428 g H₂O. — 0.0207 g Sbst.: 0.0472 g AgJ (nach Zeisel).

C₉H₈O₄N₂. Ber. C 51.90, H 3.87, CH₃O 29.82. Gef. C 51.68, H 3.86, CH₃O 30.09.

2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridin.

Beim Destillieren der 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridin-6-carbonsäure im Vakuum trat keine Kohlendioxyd-Abspaltung ein. Erhitzt man aber unter Atmosphärendruck vorsichtig über freier Flamme, so findet Gasentwicklung statt. Nach der Beendigung derselben wird der braune, teilweise krystallinisch erstarrende Rückstand der fraktionierten Vakuum-Sublimation unterworfen. Bei 100° und 10 mm sublimieren derbe, weiße Nadeln, die bei 145—146° scharf schmelzen. Denselben Schmelzpunkt zeigt das von uns früher auf anderem Wege dargestellte 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridin, und auch das Gemisch der beiden Verbindungen zeigte das gleiche Verhalten. Aus 0.05 g der Säure wurden bestenfalls 0.0089 g des 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridins erhalten.

Die Kohlendioxyd-Abspaltung verlief besser, wenn man die Säure im Röhrchen unter Atmosphärendruck bei Verwendung eines Metallbades 2½ Min. auf 260° erhitzte. Neben dem gesuchten 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridin entstand ein Produkt, welches erst bei ca. 145° und 10 mm sublimierte. In nicht völlig reinem Zustand schmolz die Verbindung bei 183°. Sie war in Alkalien nicht löslich und nicht identisch mit Ricinin.

Synthetisches Ricinin.

Die Überführung des 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridins in das Ricinin erfolgte in ähnlicher Weise wie früher. 0.0079 g des 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridins vom Schmp. 146° wurden mit 0.8 ccm reinem Jodmethyl in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschlußrohr 5 Stdn. auf 120° und dann 1 Stde. auf 130° erhitzt. Hierauf wurde das Jodmethyl im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand mit 4 ccm Wasser kalt ausgezogen. Der im Rohr festhaftende Rückstand von unverändertem 2.4-Dimethoxy-3-cyan-pyridin wurde an der Pumpe trocken gesaugt, neuerlich mit Jodmethyl in derselben Weise umgesetzt und das Reaktionsgemisch wieder mit Wasser ausgezogen. Die vereinigten wäßrigen Auszüge wurden im Vakuum eingedampft und der erhaltene Rückstand im Vakuum fraktioniert sublimiert. Bei 10 mm und 100° ging eine kleine Menge des unveränderten Ausgangsmaterials über. Der gelbliche Rückstand wurde vorsichtig mit der freien Flamme übergetrieben. Das sofort krystallinisch erstarrte Destillat schmolz nach einer neuerlichen Sublimation bei 197° und gab nach dem Vermischen mit natürlichem Ricinin keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Das aus dem synthetischen Ricinin dargestellte Quecksilberchlorid-Doppelsalz schmolz ebenso wie das aus dem natürlichen Ricinin erhaltene Produkt bei 203—204°. Beide Stoffe gaben nach dem Vermischen keine Änderung des Schmelzpunktes.