

Prod. nach Cloetta $C_{52}H_{76}O_{20}$ (mit 6 Acet.). Ber. C 61.15, H 7.50 } Gef. im Mittel
andererseits $C_{50}H_{74}O_{19}$ (mit 5 Acet.). Ber. „ 61.30, „ 7.62 } C 60.99,
oder $C_{54}H_{78}O_{21}$ (mit 7 Acet.). Ber. „ 60.97, „ 7.40 } H 7.47.

Gewichtige Einwände gegen andere Dinge dürfte übrigens Windaus vorzubringen haben.

394. Oskar Seide: Synthesen von Derivaten des 1.8-Naphthyrindins.

[Aus d. Laborat. f. Organ. Chem. d. Techn. Hochschule Moskau.]

(Eingegangen am 6. September 1926.)

Versuche zur Darstellung des 1.8-Naphthyrindins und seiner Derivate sind von verschiedenen Forschern schon vor längerer Zeit unternommen worden. Der erste, der — allerdings erfolglos — solche Versuche anstellte, war Marckwald¹⁾, der durch Übertragung der Skraupschen und Döbner-Millerschen Chinolin-Synthesen auf das α -Amino-pyridin und α -Aminolepidin Naphthyrindine zu erhalten hoffte. Einige Jahre später ist es dann Reißert²⁾ gelungen, ein Hydro-Derivat des 1.8-Naphthyrindins, das Oktahydro-1.8-naphthyridin, durch Destillation der Di- $[\gamma$ -amino-propyl]-essigsäure zu erhalten. Zur selben Zeit gewann derselbe Forscher³⁾ einen dem Oktahydro-naphthyridin analog konstituierten Körper, welchen er als Tetrahydro- α -naphthinolin bezeichnete, durch Reduktion und Wasser-Abspaltung aus der Di- $[o$ -nitro-benzyl]-essigsäure. Auf ähnliche Weise erhielten später Marckwald und Dettmer⁴⁾, die vom Monamid der aus β -Naphthochinolin erhältlichen Phenyl-pyridin-dicarbonensäure ausgingen, eine Reihe übersichtlicher Reaktionen das von ihnen „Iso-chinon- β -pyridin“ benannte 3.4-Benzo-1.8-naphthyridin. Besonderes Interesse dürfen aber die Versuche Marckwalds, Reißerts und anderer Forscher beanspruchen, durch Anlagerung eines Pyridin-Ringes mittels Ringschlusses in β -Stellung des fertigen Pyridin-Kernes 1.8-Naphthyridin-Derivate zu erhalten. Marckwald war dies, wie erwähnt, nicht gelungen; Reißert⁵⁾ aber glaubte, durch Einwirkung von α -Chlor-nicotinsäure auf Anthranilsäure unter Salzsäure- und Wasser-Abspaltung die sogenannte α -Chinochinolon-carbonsäure gewonnen zu haben. Ich konnte aber vor kurzem beweisen⁶⁾, daß Reißerts Produkt die Struktur eines Chinazolins und nicht eines Naphthyridin-Derivates besitzt. Das von Palazzo und Tamburini⁷⁾ nach der bekannten Knorr'schen Chinolin-Synthese durch Einwirkung von Benzoyl-essigester auf α -Amino-pyridin gewonnene Produkt, das von den genannten Autoren als 4-Phenyl-2-oxy-1.8-naphthyridin aufgefaßt wurde, erwies sich ebenfalls, wie ich zeigen konnte⁸⁾, nicht als Naphthyridin-Derivat, sondern gehört zur Pyrimidin-Reihe. In neuester Zeit veröffentlichten nun auch Schmid und Bangler⁹⁾ Versuche zur Darstellung von Naphthyridin. Nach erfolglosen Bestrebungen, die Skraupsche Chinolin-

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

2) Reißert, B. **26**, 2137 [1893], **27**, 982 [1894]. 3) B. **27**, 2244, 2252 [1894].

4) Marckwald, Dettmer, B. **35**, 296 [1902]. 5) Reißert, B. **28**, 120 [1895].

6) Seide, A. **440**, 311 [1924].

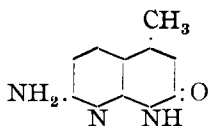
7) Palazzo, Tamburini, R. A. L. [5] **20**, I 37 [1911]; C. **1911**, I 987.

8) B. **58**, 352 [1925].

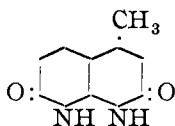
9) Schmid, Bangler, B. **58**, 1971 [1925], **59**, 1360 [1926].

Synthese auf das α -Amino-pyridin zu übertragen, unternahmen die genannten Autoren es, über das den Keton-anilen analoge Kondensationsprodukt aus α -Amino-pyridin und Acetophenon nach Knövenagel¹⁰⁾ einen Ringschluß zum entsprechenden Naphthyridin zu erzielen. Das Reaktionsprodukt erwies sich aber nicht als Naphthyridin-Derivat. Auch das von Räth¹¹⁾ beschriebene und als Dihydro-naphthyridin angesprochene Produkt ist, wie Tschitschibabin¹²⁾ zeigen konnte, kein Naphthyridin, sondern höchstwahrscheinlich ein Pyrimidazol-Derivat.

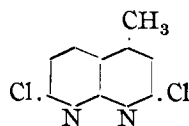
Seit der Entdeckung der Aminierungs-Reaktion des Pyridins mit Natrium-amid¹³⁾ wurden im hiesigen Laboratorium zahlreiche Untersuchungen ausgeführt, die das Ziel hatten, bicyclische Derivate des Pyridins, insbesondere Derivate des α -Naphthyridins und α -Pyrindols, darzustellen. Diese Untersuchungen führten jedoch zur Überzeugung, daß das α -Amino-pyridin, im Gegensatz zum Anilin, eine auffallend geringe Neigung zu solchen *ortho*-Kondensationen aufweist, an welchen das β -ständige Kohlenstoff-Atom Anteil nehmen sollte. Anstatt der erwarteten α -Naphthyridin- bzw. α -Pyrindol-Derivate bilden sich mit größter Leichtigkeit die von Tschitschibabin¹⁴⁾ vorausgesagten, durch Ringschluß zum Pyridin-Stickstoff entstehenden, einen Pyrimidin- oder Imidazol-Kern enthaltenden Systeme¹⁵⁾. Nachdem auch Versuche, zu 1.8-Naphthyridin-Derivaten durch Kohlenstoff-Kondensationen in den Seitenketten eines α -Amino-pyridin-Abkömmlings zu gelangen, fehlgeschlagen waren^{16), 17)}, hatte es den Anschein, als ob durch die üblichen Chinolin-Synthesen Derivate des α -Naphthyridins aus α -Amino-pyridin nicht zu erhalten sind.



I.



II.



III.

Wie seinerzeit in einer Untersuchung über das α, α' -Diamino-pyridin¹⁸⁾ gezeigt wurde, besitzt das in β -Stellung dieser Pyridin-Base befindliche Wasserstoff-Atom große Beweglichkeit. Diese Eigenschaft hat es nunmehr ermöglicht, auf einfache Weise Derivate des 1.8-Naphthyridins zu synthetisieren. Erhitzt man molekulare Mengen von α, α' -Diamino-pyridin und Acetessigester auf etwa 150°, so resultiert mit befriedigender Ausbeute durch Alkohol- und Wasser-Abspaltung das 2-Oxo-4-methyl-

¹⁰⁾ B. 55, 1915 [1922]. ¹¹⁾ B. 58, 346 [1925].

¹²⁾ Tschitschibabin, B. 58, 1707 [1925].

¹³⁾ Tschitschibabin, Seide, *Ж.* 46, 1220; C. 1915, I 1064.

¹⁴⁾ Tschitschibabin, R. Konowalowa und A. Konowalowa, B. 54, 816 [1921]; *Ж.* 53, 193 [1921].

¹⁵⁾ Tschitschibabin, B. 57, 1168, 2092 [1924]; *Ж.* 57, 399—425 [1926], sowie Fußnote 6 und 8; siehe auch Finger, Kraft, B. 57, 1950 [1924] und Fußnote 9.

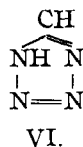
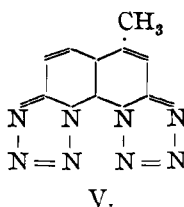
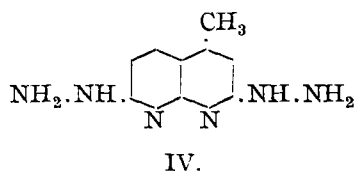
¹⁶⁾ Seide, B. 57, 1806 [1924]; Klisiecki und Sucharda, C. 1924, II 660.

¹⁷⁾ vergl. dagegen die leichte Bildung des 3-Oxy-[α, β -pyrido-thiophens] von Königs und Geisler, B. 57, 2076 [1924], und des 3-Carbolins von Perkin und Robinson, Soc. 125, 626 [1924].

¹⁸⁾ Tschitschibabin und Seide, *Ж.* 50, 522; C. 1923, III 1022.

7-amino-[1.8-naphthyridin-dihydrid-1.2] (I). Diese Verbindung ist in ihrem chemischen Verhalten dem analog konstituierten 2-Oxy-7-amino-lepidin äußerst ähnlich. Durch salpetrige Säure wird sie in mineralaurer Lösung glatt in das entsprechende 2.7-Dioxy-4-methyl-1.8-naphthyridin (II) umgewandelt. Letzteres konnte seinerseits mit guter Ausbeute durch Phosphorpentachlorid in das 2.7-Dichlor-4-methyl-1.8-naphthyridin (III) übergeführt werden. Versuche, das 4-Methyl-1.8-naphthyridin durch Ersatz der Chlor-Atome in diesem Dichlor-methyl-naphthyridin durch Wasserstoff-Atome vermittels Jodwasserstoffsäure oder naszierenden Wasserstoffs zu erhalten, waren leider bis jetzt erfolglos. Kocht man die Base mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflußkühler, so werden die Chlor-Atome durch Hydroxyl-Gruppen ersetzt, und es bildet sich 2.7-Dioxy-4-methyl-naphthyridin (II) in größter Reinheit. Erhitzt man jedoch im Rohr mit hochkonzentrierter Jodwasserstoffsäure, so entsteht eine Verbindung, die der Analyse und ihren Eigenschaften nach als ein Tetrahydro-methyl-naphthyridin angesehen werden kann, dessen Struktur aber bis jetzt nicht festgestellt wurde.

Die für das Einwirkungsprodukt von Acetessigester auf α,α' -Diaminopyridin angenommene Formel I gründet sich auf der Annahme, daß die Reaktion analog der Bildung des Oxy-lepidins nach der Knorr'schen Synthese verläuft. Da aber das α -Amino-pyridin und dessen Abkömmlinge in vielen Fällen, im Vergleich mit Anilin, bei Synthesen ein ganz abweichendes Verhalten aufweisen, so mußte die Struktur I noch einwandfreier bewiesen werden. Marckwald¹⁹⁾ hatte seinerzeit gezeigt, daß in den α - und γ -Chlorchinolinen, wie übrigens auch in den entsprechenden Pyridin-Derivaten, das Chlor-Atom leicht gegen den Hydrazin-Rest ausgetauscht werden kann. Man gelangt durch diese Umsetzung zu Hydrazin-Derivaten, die ein charakteristisches Verhalten gegen salpetrige Säure aufweisen: α -Hydrazino-pyridine bilden hierbei nämlich eigenartige Tetrazol-Derivate, die durch Oxydation mit Permanganat-Lösung quantitativ zum Tetrazol selbst abgebaut werden können.



Ist nun die für das Einwirkungsprodukt von Acetessigester auf das α,α' -Diamino-pyridin angenommene Formel (I) richtig, so müßte sich durch Einwirkung von Hydrazin-Hydrat auf das aus I gewonnene Dichlor-methyl-naphthyridin (III) das 2.7-Dihydrazino-4-methyl-1.8-naphthyridin (IV) bilden. Dies ist in der Tat der Fall. Auf die Gewinnung der freien Base mußte allerdings vorläufig verzichtet werden, da sie sich an der Luft äußerst leicht oxydiert und in indifferenten organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Analysiert wurden jedoch das salzsaure Salz und das

¹⁹⁾ Marckwald, B. **31**, 2496 [1898], **33**, 1885, 1895 [1900], **36**, 1113 [1903]; vergl. auch Fargher, Furness, Soc. **107**, 688 [1915].

Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd. Das Dihydrazino-methylnaphthyridin (IV) lieferte bei der Einwirkung von salpetriger Säure mit vorzüglicher Ausbeute einen Körper, dem die Struktur V zukommt, da er durch Oxydation mit Permanganat-Lösung zu Tetrazol (VI) abgebaut werden konnte. Die Ausbeute an Tetrazol war, entsprechend den beiden Tetrazol-Resten im Molekül, 93% der von der Theorie für eine Verbindung der Formel V verlangten Menge. Damit ist bewiesen, daß die Verbindungen I bis V Derivate des 1.8-Naphthyridins darstellen, in denen die Methylgruppe sich in γ -Stellung des Pyridin-Ringes befindet.

Beschreibung der Versuche.

α, α' -Diamino-pyridin und Acetessigester.

10 g Base und 14 g frisch destillierter Ester wurden im Metallbade 4 Stdn. auf 145–150° erhitzt. Anfangs löste sich das α, α' -Diamino-pyridin im Acetessigester auf, nach einiger Zeit färbte sich die Masse dunkel und schäumte etwas, während Alkohol und Wasser abdestillierten, die in einem gewogenen Kölbchen aufgefangen wurden. Nach etwa 2-stdg. Erwärmen wurde der Kolbeninhalt fest, und beim weiteren Erhitzen gingen dann nur noch geringe Mengen Alkohol und Wasser über. Das Reaktionsprodukt wurde aus dem Kolben mit Alkohol herausgespült, abfiltriert und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Auf diese Weise gewonnen, stellt es ein dunkelgelb gefärbtes, krystallinisches Pulver dar. Das Gewicht des Rohproduktes war 9 g. Das zum größten Teil aus Wasser und Alkohol bestehende Destillat wog 6 g. Das Rohprodukt wird am besten über das gut krystallisierende Chlorhydrat gereinigt, aus welchem die Base durch Erwärmen mit Ammoniak-Lösung als hellgelbes Pulver wieder abgeschieden werden kann.

Die neue Verbindung I ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, sogar Pyridin, Eisessig und Nitro-benzol lösen sie nicht merklich. Etwas besser löst sie sich dagegen in siedendem Chinolin, aus dem sie sich in glänzenden Kryställchen wieder abscheidet.

Die Verbindung wird am besten auf folgende Weise umkrystallisiert: Man schlämmt sie in kochendem Wasser auf und setzt, unter fortwährendem Sieden, tropfenweise Salzsäure hinzu, bis der Niederschlag sich aufgelöst hat, filtriert dann und läßt langsam abkühlen. Die Verbindung scheidet sich hierbei in sehr feinen, zugespitzten Nadelchen ab, die filtriert und mit kochendem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen werden. Das Produkt ist chlorfrei (Beilstein-Probe).

0.0900 g Sbst.: 0.2026 g CO₂, 0.0421 g H₂O. — 3.954 mg Sbst.: 0.812 ccm N (18°, 762 mm).

C₆H₅ON₃. Ber. C 61.68, H 5.18, N 24.00. Gef. C 61.46, H 5.23, N 23.67.

Im Schmelzpunkts-Röhrchen erhitzt, färbt sich das 2-Oxy-4-methyl-7-amino-1.8-naphthyridin von 340° an dunkel und zersetzt sich bei etwa 405°. Es besitzt zugleich schwach saure und basische Eigenschaften. Mit starken Mineralsäuren bildet es Salze, die durch Wasser und Alkohol leicht wieder zersetzt werden. Es ist eine einsäurige Base. In wäßrigen Laugen löst es sich nicht, leicht dagegen in heißer 1/2-n. alkohol. Kalilauge. Aus letzterer Lösung wird es durch wenig Wasser als voluminöse Masse wieder abgeschieden.

Das Hydrochlorid der Base wurde durch Auflösen in einem Gemisch gleicher Volumina starker Salzsäure und Alkohol gewonnen. Beim langsamen Abkühlen scheiden

sich wohlausgebildete, gelbe, stark glänzende Prismen aus, die durch Wasser und Alkohol zersetzt werden. Das Salz krystallisiert wasser-frei.

0.1431 g Sbst.: 13.5 ccm $\frac{1}{20}$ -n. AgNO₃-Lösung (Volhard).
C₉H₉ON₃, HCl. Ber. HCl 17.24. Gef. HCl 17.20.

2.7-Dioxy-4-methyl-1.8-naphthyridin (II).

10 g 7-Amino-2-oxy-4-methyl-naphthyridin wurden in der 10-fachen Menge 33-proz. Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde in Eiswasser abgekühlt, wobei sich ein Teil des Sulfats der Base abschied. Das Gemenge wurde mit einer aus 6 g Nitrit bereiteten Lösung diazotiert und zur Vollendung der Reaktion einige Stunden stehen gelassen. Sofort nach Zugabe der ersten Tropfen Nitrit-Lösung begann kräftige Stickstoff-Entwicklung und starkes Schäumen, weshalb es zweckmäßig ist, die Mischung mit Äther zu überschichten. Zur diazotierten Mischung wurden darauf 300 ccm kochendes Wasser vorsichtig hinzugegossen. Das beim Abkühlen ausgefallene Dioxy-methyl-naphthyridin wurde abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Es stellt ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar. Ausbeute 9.3 g.

Das Rohprodukt wurde über das weiter unten beschriebene Natriumsalz gereinigt und aus viel Eisessig umkrystallisiert. Das Dioxy-methyl-naphthyridin scheidet sich dann in feinen, fast farblosen Nadelchen aus, die bei 337° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen.

0.1106 g Sbst.: 0.2478 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 5.720 mg Sbst.: 0.787 ccm N (18°, 752 mm).

C₉H₈O₂N₂. Ber. C 61.33, H 4.58, N 15.91. Gef. C 61.11, H 4.51, N 15.65.

Die Verbindung ist schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Etwas leichter löst sie sich in Eisessig. In verd. Säuren ist sie unlöslich; dagegen löst sie sich leicht in Natronlauge, aus welcher beim Abkühlen das Natriumsalz auskrystallisiert. Die heiße wäßrig-alkoholische Lösung der Verbindung wird durch Eisenchlorid-Lösung schwach orange gefärbt.

Das Natriumsalz wurde durch Auflösen des Dioxy-methyl-naphthyridins in heißer verd. Natronlauge gewonnen. Es scheidet sich beim Abkühlen in flachen, gelben Nadeln aus. Das Salz ist schwer löslich in überschüssiger Natronlauge. Beim Trocknen verliert es Krystallwasser und färbt sich orange, ebenso beim Aufkochen mit Alkohol, in dem es schwer löslich ist.

0.1787 g Sbst.: 0.0468 g H₂O, 0.0465 g Na₂SO₄.

C₉H₇O₂Na + 4H₂O. Ber. H₂O 26.68, Na 8.51. Gef. H₂O 26.18, Na 8.42.

Das Salz ist durch Spuren einer hartnäckig anhaftenden Beimengung verunreinigt, durch welche es schwach gelb gefärbt wird. Trotz mehrmaligen Umkrystallisierens und Entfärbens mit Tierkohle bleibt das Natriumsalz gelb. Ganz rein ist das Salz jedoch farblos. Es kann auf die eben beschriebene Weise auch aus dem Dioxy-methyl-naphthyridin gewonnen werden, das durch Kochen des 2.7-Dichlor-4-methyl-1.8-naphthyridins mit Jodwasserstoffsäure erhalten wird.

2.7-Dichlor-4-methyl-1.8-naphthyridin (III).

8 g bei 110° getrocknetes 2.7-Dioxy-4-methyl-naphthyridin wurden mit 20 g Phosphorpentachlorid vermischt, mit etwas Phosphoroxychlorid befeuchtet und vorsichtig im Ölbad erhitzt. Nachdem die anfangs stürmische Reaktion vorüber war, erwärmte man noch 1 Stde. auf 120°. Die Masse enthielt dann gut ausgebildete Krystalle; sie wurde mit

Wasser zersetzt, mit etwa 500 ccm Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt. Das braungefärbte Rohprodukt wurde bei 105° getrocknet und zuerst aus Benzol und dann aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Ausbeute war 8.8 g, d. i. 90% der Theorie.

0.1019 g Sbst.: 0.1890 g CO₂, 0.0265 g H₂O. — 8.990 mg Sbst.: 1.025 ccm N (18°, 752 mm). — 0.1923 g Sbst.: 18 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃²⁰⁾.

C₉H₆N₂Cl₂. Ber. C 50.70, H 2.84, N 13.16, Cl 33.30. Gef. C 50.58, H 2.91, N 12.96, Cl 33.19.

Das 2.7-Dichlor-4-methyl-1.8-naphthyridin ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer löslich; besser löst es sich in der Wärme. In verd. Mineralsäuren ist es unlöslich, in konz. Säuren löst es sich auf. Es krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in flachen, silberglänzenden Nadelchen, die bei 193° schmelzen.

2.7-Dihydrazino-4-methyl-1.8-naphthyridin (IV).

5 g 2.7-Dichlor-4-methyl-naphthyridin wurden im Einschmelzrohr mit 30 ccm Hydrazin-Hydrat 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Rohrinhalt gelb gefärbt; an den Wänden und am Boden war etwas auskrystallisierte Substanz vorhanden. Der Inhalt des Rohres samt den Krystallen wurde im Vakuum von überschüssigem Hydrazin-Hydrat befreit, der Destillations-Rückstand in Wasser gelöst und mit einem geringen Überschuß an Salzsäure mineralsauer gemacht. Die saure, braun gefärbte Lösung wurde eingeeengt und langsam abkühlen gelassen. Zuerst schied sich hierbei das salzsaure Salz des Hydrazins in kleinen, glänzenden Prismen aus, von denen abgesogen wurde, sobald sich in der Flüssigkeit Nadelchen zu bilden begannen. Aus dem Filtrat krystallisierte dann das salzsaure Salz des Dihydrazino-methyl-naphthyridins in sehr feinen Nadelchen aus. Letztere wurden 2-mal aus starker Salzsäure umkrystallisiert: Farblose Nadelchen, die sich an der Luft, besonders beim Trocknen, gelb färben; schwer löslich in heißem absol. Alkohol und starker Salzsäure, sehr leicht löslich in Wasser. Die Mutterlaugen wurden auf dieselbe Weise verarbeitet.

0.1177 g Sbst.: 0.0142 g H₂O, 15.2 ccm n_{20} -AgNO₃. — 4.346 mg Sbst.: 0.988 ccm N (16°, 758 mm).

C₉H₁₂N₆, 2HCl + 2H₂O. Ber. H₂O 11.51, HCl 23.30, N 26.84.

Gef. „ 12.05, „ 23.55, „ 26.59.

Die freie Dihydrazin-Base konnte bis jetzt nicht rein isoliert werden; macht man die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes stark alkalisch, so scheidet sich ein Öl ab, das sich an der Luft sofort rot färbt. Dieses Öl ist unlöslich in Äther und Benzol, löst sich aber in Alkohol und Wasser.

2.7-Bis-[benzyliden-hydrazino]-4-methyl-1.8-naphthyridin.

0.3 g salzsaure Dihydrazin-Base wurden in warmem wäßrigem Alkohol gelöst und mit 0.3 g Benzaldehyd versetzt; dann wurde tropfenweise verd. Natronlauge zugefügt. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 0.35 g.

4.988 mg Sbst.: 0.962 ccm N (20°, 754 mm).

C₂₃H₂₀N₆. Ber. N 22.10. Gef. N 21.75.

Das Dihydrazon krystallisiert in gelben, feinen Nadeln vom Schmp. 263°. Es ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leichter löst es sich in kochendem Alkohol und verd. Säuren.

²⁰⁾ nach Stepanow, B. 39, 4056 [1907].

1.2.7.8-Di-[tetrazolo-1'5']-4-methyl-[1.8-naphthyridin-tetrahydrid-1.2.7.8] (V).

2 g salzsaures 2.7-Dihydrazino-4-methyl-naphthyridin wurden in 200 ccm Wasser gelöst, schwach angesäuert und unter Kühlung allmählich mit Nitrit-Lösung versetzt, bis Kaliumjodid-Papier gebläut wurde. Schon während des Zutropfens der Nitrit-Lösung scheidet sich das Ditetrazol-Derivat als feines, graues Pulver ab, und es entwickelt sich etwas Gas. Die Mischung wurde einige Zeit stehen gelassen, darauf der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Die Verbindung fällt hierbei in hellgelben Nadeln aus, die in Wasser und organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Sie schmilzt unt. Zers. bei etwa 190°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie. An der Luft und am Licht färbt sie sich nach einigen Tagen braun.

3.400 mg Sbst.: 1.451 ccm N (17°, 758 mm).

$C_9H_8N_8$. Ber. N 49.56. Gef. N 49.16.

Die für die neue Verbindung angenommene Formel ließ sich durch die Oxydation als richtig erweisen: 0.4 g der Substanz wurden in 10 ccm heißem Eisessig gelöst und die Lösung mit 200 ccm kochendem Wasser verdünnt; der größte Teil der Verbindung schied sich dabei in sehr feinen Krystallen wieder ab. Die Mischung wurde dann allmählich mit heißer 3-proz. Permanganat-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Die Oxydation verläuft schnell, besonders zu Anfang. Die rote Lösung wurde noch 1 Stde. im Wasserbade erhitzt und dann der Überschuß an Permanganat mit Alkohol zerstört. Die vom Mangandioxyd abfiltrierte Lösung wurde auf etwa 50 ccm eingedampft, mit Salpetersäure angesäuert und einige Minuten gekocht, um die bei der Oxydation sich bildende Tetrazol-carbonsäure in Tetrazol zu verwandeln. Das Tetrazol wurde als Silbersalz ausgefällt. Von diesem wurden 0.656 g erhalten, während der Theorie nach nur 0.626 g zu erwarten waren. Der Überschuß an Silbersalz scheint durch beigemischtes tetrazol-carbonsaures Silber entstanden zu sein.

0.1231 g Sbst.: 0.1006 g AgCl. — CHN_4Ag . Ber. Ag 61.0. Gef. Ag 61.5.

Das Tetrazol wurde aus dem Silbersalz durch Digerieren mit einem kleinen Überschuß an Salzsäure abgeschieden. Die vom Chlorsilber abfiltrierte Lösung wurde samt Filtrat von der Analyse des Silbersalzes im Wasserbade stark eingedampft und der Rest über Schwefelsäure und Natronkalk im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Es hinterließ eine schneeweiße Masse, die in Essigester gelöst, filtriert und mit Petroläther gefällt wurde. So wurden kleine, farblose Nadelchen gewonnen, die sämtliche Eigenschaften des Tetrazols besaßen. Die Substanz schmolz bei 156°. Erhalten wurden 0.23 g Tetrazol, die 92.8% d. Th. entsprechen.

2.7-Dichlor-4-methyl-1.8-naphthyridin und Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127°.

3 g der Base, 3 g Kaliumjodid, 2 g roter Phosphor und 20 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° wurden 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und der sich abscheidende Niederschlag samt dem Phosphor abfiltriert. Der Niederschlag wurde in verd. Natronlauge gelöst, vom Phosphor abfiltriert und das Filtrat schwach mineralsauer gemacht. Es schied sich eine farblose Verbindung

aus, die aus Eisessig in feinen Nadelchen krystallisierte. Die Substanz erwies sich nach Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften als 2.7-Dioxy-4-methyl-1.8-naphthyridin. Das aus der Verbindung dargestellte Natriumsalz war völlig farblos und besaß die schon weiter oben mitgeteilte Zusammensetzung.

2.7-Dichlor-4-methyl-1.8-naphthyridin und Jodwasserstoffsäure der Dichte 1.96.

4.3 g Base wurden im Einschmelzrohr mit 3 g rotem Phosphor und 30 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96$) 5 Stdn. auf $170-180^{\circ}$ erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohr starker Druck. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, vom Phosphor und ein wenig ausgeschiedener Substanz abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom größten Teil der Jodwasserstoffsäure befreit. Der Eindampf-Rückstand wurde in Wasser gelöst, stark alkalisch gemacht und einige Male mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Rückstand, der bald krystallinisch erstarrte. Dieser Rückstand wurde 2-mal aus Petroläther umkrystallisiert. Hierbei schieden sich farblose Prismen aus, die sich am Licht schwach gelb färbten. Die Verbindung schmolz scharf bei 103° .

58.28 mg Sbst.: 155.7 mg CO_2 , 42.9 mg H_2O . — 6.250 mg Sbst.: 1.054 ccm N (18° , 740 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 72.91, H 8.17, N 18.92. Gef. C 72.90, H 8.24, N 18.87.

Der Analyse und den Eigenschaften nach ist die Verbindung ein Tetrahydro-methyl-naphthyridin. Welcher von den beiden Pyridin-Kernen hydriert ist, wurde jedoch bis jetzt nicht ermittelt. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwerer in Wasser und Petroläther. Auch in Säuren ist sie leicht löslich. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid in der Kälte orange, beim Aufkochen intensiv rot gefärbt; Silbernitrat erzeugt zuerst einen Niederschlag, der beim Aufkochen unter Abscheidung von Silber zersetzt wird. Salpetrige Säure färbt saure Lösungen der Base grünlichgelb.

Das Pikrat der Base wurde in alkoholischer Lösung bereitet und aus Eisessig umkrystallisiert. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester. Man erhält es in gelben, flachen Nadeln, die sich im Capillarrohr bei 235° schwärzen und bei 248° unt. Zers. schmelzen.

7.754 mg Sbst.: 1.247 ccm N (18° , 754 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$.OH. Ber. N 18.57. Gef. N 18.33.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen, orangefarbenen Blättchen, die in Alkohol und kaltem Wasser unlöslich sind. Es schmilzt bei 215° unt. Zers.

62.65, 75.77 mg Sbst.: 17.15, 20.80 mg Pt.

$(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 27.64. Gef. Pt 27.38, 27.45.

Acetylderivat des Tetrahydro-methyl-naphthyridins.

0.5 g Base wurden mit 1 g Essigsäure-anhydrid 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und mit Lauge alkalisch gemacht. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Pottasche getrocknet und vom Äther befreit. Der Rückstand krystallisierte aus Petroläther in farblosen Prismen, die

sich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht lösen, in Wasser und Petroläther aber schwer löslich sind. Die Ausbeute war 0.5 g. Die Verbindung schmilzt bei 94°.

9.490 mg Subst.: 1.228 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{11}H_{14}ON_2$. Ber. N 14.74. Gef. N 14.52.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

395. Jitendra Nath Rakshit:
Die chemische Konstitution des Porphyroxins.

(Eingegangen am 6. September 1926.)

Für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung wurden ungefähr 150 g reinen Porphyroxins nach dem bereits beschriebenen¹⁾ Verfahren aus den Rückständen dargestellt, die man bei der Wiedergewinnung des Äthers aus dem ätherischen Extrakt erhält, wenn man das Morphin im Opium nach der vom Verfasser²⁾ angegebenen polarimetrischen Methode bestimmt.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub hatte das Alkaloid als Hauptprodukt Phenanthren neben kleinen Mengen Ammoniak und Trimethylamin, sowie Spuren von anderen Basen geliefert. Dieses Ergebnis der pyrogenetischen Zersetzung des Alkaloids deutete zwar darauf hin, daß Porphyroxin zur Gruppe des Morphins gehören könnte, doch erschien es angebracht, diese Vermutung durch weitere Untersuchungen zu stützen.

Die Methoxyl-Bestimmung ergab, daß nur ein solches Radikal im Molekül vorhanden ist. Als tertiäre Base verbindet sich das Porphyroxin leicht mit Methyljodid und Dimethylsulfat; aus diesen Verbindungen können dann noch andere Salze des Methylporphyroxins dargestellt werden. Beim Behandeln mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid liefert das Porphyroxin leicht ein Acetylderivat. Hieraus läßt sich schließen, daß im Molekül des Alkaloids eine Hydroxylgruppe vorhanden ist; doch kann es sich hierbei nicht um ein Phenol-Hydroxyl handeln, da die Base auch von Lösungen starker Alkalien praktisch nicht aufgenommen wird und die geringen, hierbei in Lösung gegangenen Anteile durch Extrahieren mit Solvenzien, die mit den betr. Lösungen nicht mischbar sind, restlos wiedergewonnen werden können. Auch mit in Wasser gelösten kaustischen Alkalien verbindet sich die Substanz nicht. Diese Beobachtungen genügen für die Feststellung, daß das vorhandene Hydroxyl als sekundäre Alkohol-Gruppe vorliegt, zumal im Hinblick auf die Tatsache, daß das Porphyroxin in Kodein verwandelt werden kann, welches ebenfalls eine solche Gruppe enthält.

Mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin liefert das Porphyroxin ein Oxim, Semicarbazon und Phenylhydrazon; es muß also eine Aldehyd- oder Carbonylgruppe vorhanden sein.

Der interessanteste und wichtigste Hinweis hinsichtlich der Konstitution des Porphyroxins ergab sich jedoch, als die fein gepulverte Substanz 12 Stdn. mit einer 2-proz. Lösung von reinem Ätzkali gekocht wurde, zu welcher in Abständen von 2 Stdn. je 5 ccm 10-proz. Hydroperoxyd hinzugegeben wurden. Unter den Produkten, die bei dieser Reaktion entstanden, fanden

¹⁾ Rakshit, Soc. **115**, 456 [1919].

²⁾ Analyst **43**, 321 [1918], **44**, 337 [1919]