

Präparat A ist im Gegensatz zu C ausgezeichnet zu echten Hydrosolen peptisierbar, enthält daher sehr kleine Protone (Primärteilchen⁵⁾), welche, wenn sie in sehr großer Anzahl zu Sekundärteilchen vereinigt sind, die bekannte Suspension des Präparats A bilden.

Eine ausführlichere Mitteilung wird Dr. Bonnell an anderer Stelle geben. Die Arbeit wird fortgesetzt.

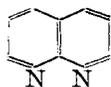
Institut für anorgan. Chemie d. Universität Göttingen.

341. Georg Koller: Über das 1.8-Naphthyridin.

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

(Eingegangen am 1. August 1927.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit¹⁾ berichtete ich über die Reduktion des 2.4-Dichlor-1.8-naphthyridins und über das Goldsalz der entchlorten Base. Die Darstellung des 1.8-Naphthyridins (s. nebenstehende Formel) selbst mußte ich wegen Materialmangels einstweilen unterlassen. Da sich aus dem Goldsalz die freie Base nur äußerst umständlich gewinnen ließ, wandte ich mich wieder den Versuchen zu, mit Hilfe der fraktionierten Destillation im Vakuum den Stoff aus dem durch katalytische Reduktion des 2.4-Dichlor-1.8-naphthyridins erhaltenen Basengemisch zu isolieren. Es ließ sich auch tatsächlich unter Beobachtung gewisser Versuchsbedingungen das freie 1.8-Naphthyridin, dessen Existenz durch das l. c. beschriebene Goldsalz bereits erwiesen war, wenn auch mit schlechten Ausbeuten, erhalten. Es dürfte nun keine weiteren prinzipiellen Schwierigkeiten bereiten, von den verschiedenen Amino-pyridin-carbonsäuren mit benachbarter Stellung der Carboxylgruppe und des Aminorestes ausgehend, durch Kondensation mit Malonester Derivate der möglichen Isomeren des 1.8-Naphthyridins zu gewinnen.



Beschreibung der Versuche.

1.8-Naphthyridin.

10.5 g des wie früher²⁾ erhaltenen 2.4-Dichlor-1.8-naphthyridins wurden wiederum katalytisch hydriert und so 4.2 g Rohbase gewonnen. Das Gemisch, welches aus 1.8-Naphthyridin, noch chlor-haltigen Produkten und bereits hydrierten Derivaten dieser Base besteht, wurde der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Die Flüssigkeit begann unter 16 mm Druck bei 155° zu sieden. Unter Ansteigen der Temperatur und unter Bräunung des Kolbeninhaltes ging ein viscoses Öl über, welches teilweise zu weißen Nadeln erstarrte. Als die Siedetemperatur 180° erreicht hatte, destillierte fast nichts mehr in die Vorlage hinein, und der Kolben enthielt einen braunen, harzigen Rückstand. Die Gesamtmenge

⁵⁾ Über diese Begriffe, sowie viele andere der Kolloïdchemie, soweit sie feststehen, findet man Ausführlicheres in meinem Lehrbuch Kolloïdchemie, V. Auflage, und zwar sind die allgemeinen Begriffe in dem im Jahre 1925 erschienenen I. Teil enthalten, und die speziellen nebst vielen Erläuterungen und Literatur-Zitaten in dem II. Teil, der eben gedruckt wird, Zsigmondy.

¹⁾ Georg Koller, B. 60, 1572 [1927].

²⁾ Georg Koller, B. 60, 408 [1927].

des Destillates betrug 1.4 g. Zur weiteren Reinigung der mit einer öligen Substanz behafteten Krystallmasse wurde sie wiederholt aus tiefsiedendem Petroläther umgelöst. Der Körper schießt hierbei in langen, spitzen Nadeln an, welche in einer Menge von 0.5 g vorlagen. Er löst sich äußerst leicht in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in tiefsiedendem Petroläther. Die Base ist äußerst hygroskopisch und zerfließt an der Luft in kurzer Zeit zu einer bitter schmeckenden Flüssigkeit. Sie läßt sich im Vakuum unzersetzt sublimieren. Bei 80° (13 mm) ergaben sich weiße Krystalle, die, unter Luft-Abschluß in ein evakuiertes Röhrchen gebracht, nach Sintern bei 95° den Schmp. 98—99° (etwas unscharf) zeigten. Durch weitere Reinigung konnte der Schmp. nicht höher hinaufgetrieben werden. Die Analyse stimmte auf eine Base $C_8H_6N_2$, der nach ihrer Bildungsweise die Konstitution des 1.8-Naphthyridins zuzuschreiben ist.

0.0640 g Sbst.: 0.1639 g CO_2 , 0.0269 g H_2O . — 4 mg Sbst.: 10.87 mg CO_2 , 1.680 mg H_2O . — 4.03 mg Sbst.: 0.798 ccm N (25°, 746 mm). — 0.0060 g Sbst. (nach Rast) in 0.0570 g Campher: 30° Depression.

$C_8H_6N_2$. Ber. C 73.86, H 4.62, N 21.53, M.-G. 130.06.
Gef. „ 73.99, 74.11, „ 4.98, 4.69, „ 21.81, „ 140.

So wie die Kondensation zweier Benzolringe zum Naphthalin von einer Modifikation ihrer Eigenschaften begleitet ist, besonders oxydativen und reduzierenden Agenzien gegenüber, so war auch beim 1.8-Naphthyridin ein vom Pyridin abweichendes Verhalten zu erwarten. Die große Neigung zweier derart kondensierter Pyridinringe, unter Wasserstoff-Aufnahme in hydrierte Derivate überzugehen, zeigte sich bereits bei der katalytischen Hydrierung des 2.4-Dichlor-1.8-naphthyridins. Obwohl nur die zur Entchlorung theoretisch erforderliche Wasserstoff-Menge zugeführt wurde, trat bereits Kern-Hydrierung in Erscheinung. Ähnlich empfindlich erweist sich das 1.8-Naphthyridin Oxydantien gegenüber. Wurde eine wäßrige Lösung der Base mit einer schwachen Auflösung von Kaliumpermanganat versetzt, so trat bereits in der Kälte nach kurzer Zeit ein Farbumschlag, beim Erwärmen unter Ausflockung von Braunstein Entfärbung ein. Beim 8-stdg. Erhitzen der Base mit Wasser im Rohr auf 130° wurde nur unveränderte Substanz zurückgewonnen.

Pikrat: Eine geringe Menge der reinen Base wurde in trockenem Äther gelöst und eine ätherische Lösung von Pikrinsäure hinzugegossen. Das in zarten, gelben Nadeln ausfallende Pikrat wurde abgesaugt und aus Alkohol umgelöst. Es zeigte dann charakteristische, farnblatt-ähnliche Krystalle, die im evakuierten Röhrchen nach Sintern bei 200° bei 207—208° zu einer braungelben Flüssigkeit schmolzen.

4.18 mg Sbst. (nach Dumas): 0.725 ccm N (24°, 745 mm).
 $C_{14}H_9N_5O_7$. Ber. N 19.50. Gef. N 19.54.

Jodmethylat: 0.1 g der Base wurden in einem Kölbchen mit 2 ccm Jodmethyl zusammengebracht. Nach fast momentaner Lösung trübt und rötet sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung eines roten Öles, welches bei längerem Stehen zu gelben Nadeln erstarrt. Nach 1-tägigem Stehen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre wurde das Jodmethyl im Vakuum entfernt und der Körper aus absol. Alkohol umgelöst. Das Jodmethylat stellt orangefarbene Nadeln vor, die sich in Wasser leicht, schwerer in Alkohol lösen. Es schmilzt, im evakuierten Röhrchen langsam erhitzt, bei 180—181° zu einer rubinroten Flüssigkeit.

0.0719 g Sbst.: 0.0617 g AgJ (nach Carius). — $C_8H_6N_2J$. Ber. J 46.66. Gef. J 46.31

Im Vakuum über freier Flamme erhitzt, erleidet die Substanz teilweise Zersetzung. Das übergelende, fast farblose Öl erstarrt zu weißen Nadeln, die unscharf bei 90° schmelzen. Sie wurden in trockenem Äther gelöst und von geringen Mengen äther-unlöslicher, in Wasser sauer reagierender Bestandteile durch Filtration getrennt. Das wie oben gewonnene Pikrat des Körpers schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei 206–207°. Die Mischprobe mit Naphthyridin-Pikrat gab keine Depression des Schmelzpunktes. Es liegt demnach in dem aus dem Jodmethylat durch Destillation erhaltenen Körper 1.8-Naphthyridin vor.

342. Georg Koller:
Über ein Dimeres des 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridins.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 1. August 1927.)

Anlässlich synthetischer Versuche über das Ricinin¹⁾ hatten E. Späth und G. Koller die Beobachtung gemacht, daß das aus 6-Methyl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin und Benzaldehyd durch Erhitzen gewonnene 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin bereits im zerstreuten Tageslicht in einen bedeutend höher schmelzenden Körper überging, der bei der Molekelgewichts-Bestimmung in Campher nach Rast das doppelte Molekelgewicht zeigte. Dieses dimere Produkt habe ich nun zum Gegenstand einer näheren Untersuchung gemacht.

Es waren nun von vornherein zwei Möglichkeiten der Aneinanderlagerung in Betracht zu ziehen: Einerseits die unwahrscheinlichere Annahme einer Polymerisation an der Cyangruppe, und andererseits die Bildung eines Cyclobutan-Ringes unter Aufhebung der Äthylen-Doppelbindung zweier Molekeln. Folgende Überlegungen und experimentelle Befunde sprechen für die letztere Möglichkeit: Während das 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin eigelbe Farbe besitzt, ist das durch Belichtung erhaltene Produkt farblos. Durch die Polymerisation zweier Molekeln wird also die chromophore Gruppe, d. h. der Äthylen-Komplex, verändert. Wesentlich verschieden ist auch das Verhalten beider Körper gegen Oxydationsmittel. Während die monomere Substanz in acetonischer Lösung bereits in der Kälte Kaliumpermanganat sofort entfärbt, wird der dimere Körper unter gleichen Bedingungen in keiner Weise angegriffen. Dieses Verschwinden des ungesättigten Charakters deutet ebenfalls auf eine Veränderung der Doppelbindung hin. Endlich gelang es, durch Destillation unter gewissen Druckverhältnissen den höhermolekularen Körper in das 6-Styryl-2.4-dichlor-3-cyan-pyridin zurückzuverwandeln.

In der Annahme, daß diese Polymerisationsfähigkeit, welche stark an die Bildung der Truxillsäuren aus der Zimtsäure durch Belichtung erinnert, eine allgemeine Eigentümlichkeit der Stilbazole sei, habe ich eine Reihe Substanzen, welche zu dieser Stoffklasse gehören, der Belichtung ausgesetzt. Es gelang mir jedoch in keinem weiteren Falle, weder durch Sonnenlicht, noch durch das intensiver wirkende Quarzlicht, eine Verdopplung

¹⁾ B. 58, 2124 [1925].