

Die schon einmal mit Äther extrahierte saure Lösung wurde mit KOH alkalisch gemacht und nochmals mit Äther ausgezogen; man erhielt 1.82 g eines kristallisierten Rückstands: Weiße Nadeln aus Benzol vom Schmp. 158°, die sowohl auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften als auch durch das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 215—216° kristallisierende Pikrat als 4-Amino-pyridin⁵⁾ erkannt wurden.

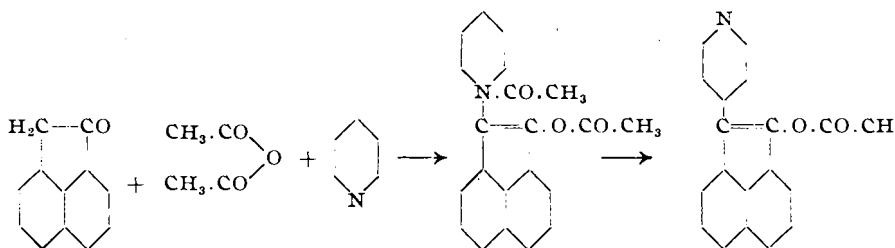
Die Benzol-Mutterlaugen lieferten bei der Dampfdestillation geringe Mengen α -Naphthylamin.

Entsprechend der Anwesenheit des α -Naphthylamins enthielten die Mutterlaugen der letzten Ätherextraktion Isonicotinsäure, die auf folgende Weise isoliert wurde: Nach dem Neutralisieren und Verdampfen zog man mit Alkohol aus; der vom Alkohol befreite Rückstand lieferte beim Behandeln mit Kupferacetat in Wasser einen hellgrünen Niederschlag, aus dem durch Zersetzen mit H₂S geringe Mengen Isonicotinsäure erhalten wurden. Schmp. 315—316° im geschlossenen Röhrchen, auch in Mischung mit reiner Isonicotinsäure⁶⁾.

183. Elisa Ghigi: Einwirkung von Säureanhydriden auf Acenaphthenon. Versuche in Pyridinlösung, IV. Mitteil.: Synthese einiger Naphthyl-pyridyl-ketone.

[Aus d. Institut für Pharmazeut. u. Toxikolog. Chemie d. Kgl. Universität Bologna.]
(Eingegangen am 15. September 1942.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich die Darstellung des 7-Acetoxy-8-[γ -pyridyl]-acenaphthylens durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Acenaphthenon in Pyridin beschrieben und bewiesen, daß diese Verbindung durch Umlagerung aus 7-Acetoxy-8-[N-acetyl-pyridino]-acenaphthylen, dem ersten Produkt der Reaktion



entstanden war. Bei dieser Umlagerung wandert der Acetoxy-acenaphthylen-Rest vom Stickstoff des Pyridinkerns zum γ -Kohlenstoff, im Gegensatz zu vielen analogen Reaktionen, bei denen α -Derivate entstehen.

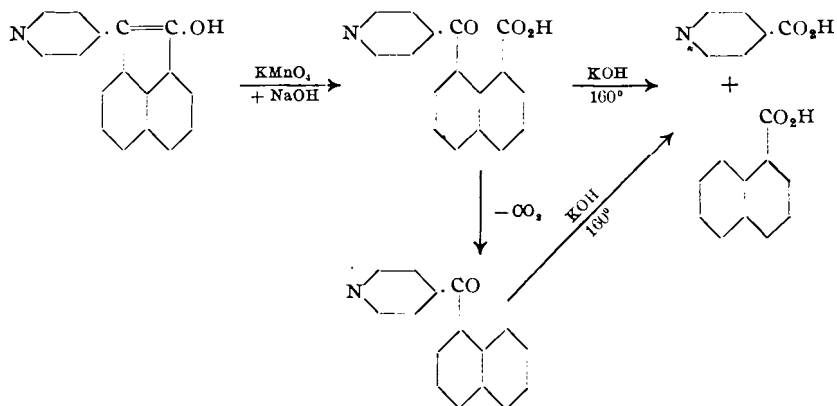
Die γ -Struktur der betreffenden Verbindung ergab sich eindeutig aus folgendem: Die bei der Verseifung und oxydativen Aufspaltung von 7-Acetoxy-8-[γ -pyridyl]-acenaphthylen entstandene 8-[Pyridin- γ -carboyl]-naphthalin-

⁵⁾ A. Kirpal, Monatsh. Chem. **23**, 244 [1902]; R. Camps, Arch. Pharmaz. **240**, 360 [1902]; Emmert u. Dorn, B. **48**, 691 [1915].

⁶⁾ R. Camps, Arch. Pharmaz. **240**, 359 [1902].

¹⁾ B. **75**, 764 [1942].

carbonsäure-(1) liefert beim Schmelzen mit Ätzkali bei 160° α -Naphthoesäure und Isonicotinsäure; ebenso entstehen aus α -Naphthyl- $[\gamma$ -pyridyl]-keton, dargestellt aus der oben genannten Säure durch Kohlendioxyd-Abspaltung, bei der Kalischmelze unter gleichen Bedingungen hauptsächlich ebenfalls α -Naphthoesäure und Isonicotinsäure neben Pyridin und Naphthalin.

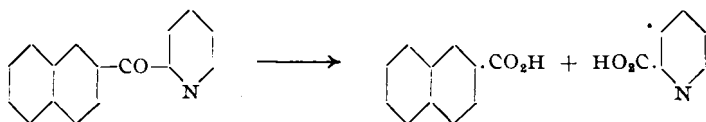


Auch die Beckmannsche Umlagerung des Oxims des genannten Ketons und die folgende Hydrolyse des Amids, bei der α -Naphthoesäure und 4-Aminopyridin neben geringen Mengen Naphthalin und Isonicotinsäure entstanden, bestätigten diese Struktur²⁾.

Wenn diese Reaktionen die Möglichkeit einer Umlagerung der Substituenten am Pyridinkern nicht erlauben, so kann man doch den Vergleich des von mir durch Aufspaltung des 7-Acetoxy-8- $[\gamma$ -pyridyl]-acenaphthylens erhaltenen Ketons mit solchen Produkten, die durch Synthese aus Chloriden der α -Picolinsäure, der Nicotinsäure und der Isonicotinsäure und aus Naphthalin in Gegenwart von AlCl_3 erhalten wurden, als letzten Beweis für die früheren Annahmen ansehen.

Die Synthese der Naphthyl-pyridyl-ketone lieferte außerdem einen Beitrag zur chemischen Kenntnis dieser bisher wenig untersuchten Verbindungen.

Bei der Einwirkung von Naphthalin auf α -Picolinsäurechlorid in Gegenwart von AlCl_3 entstand in guter Ausbeute ein Keton, das in weißen Nadeln vom Schmp. 50—51° kristallisierte; auf Grund seines Verhaltens bei der Alkalischmelze, bei der neben Pyridin und Naphthalin β -Naphthoesäure und α -Picolinsäure entstanden, wurde es als β -Naphthyl- α -pyridyl-keton erkannt.



Kleine Mengen α -Naphthyl- α -pyridyl-keton waren wahrscheinlich in dem ungereinigten Keton vorhanden, denn während das reine Produkt ein in dunkel-

²⁾ B. 75, 1316 [1942].

gelben Nadeln gut krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 171—172° lieferte, erhielt man aus dem unreinen Produkt ein Gemisch, aus dem sich schwefelgelbe Krystalle vom Schmp. 151° von dunkelgelben Krystallen vom Schmp. 170° trennen ließen.

Aus Nicotinsäurechlorid und Naphthalin erhielt man ein Keton, das sich entsprechend den Angaben von R. Wolfenstein und F. Hartwick³⁾ nicht krystallisiert erhalten ließ; es bestand aus einem Gemisch von α -Naphthyl- β -pyridyl-keton und β -Naphthyl- β -pyridyl-keton, ersteres in weit größerer Menge, wie aus dem Pikrat und auf Grund des Verhaltens bei der Alkalischemelze, bei der ein Gemisch aus α - und β -Naphthoesäure neben Nicotinsäure entstand, festgestellt wurde.

Die Synthese des α -Naphthyl- γ -pyridyl-ketons wurde durchgeführt durch Behandlung von Naphthalin mit Isonicotinsäurechlorid. Da mir dieses Chlorid nur in sehr geringer Menge zur Verfügung stand (ich stellte auch das entsprechende *N*-Oxyd dar, das weiche weiße Nadeln vom Schmp. 266° bildet), gelang es mir nicht, das Keton in reinem Zustand darzustellen; aber aus dem rohen Präparat ließ sich ein Pikrat gewinnen, das sich durch Mischschmelzpunkt als identisch erwies mit dem Pikrat des α -Naphthyl- γ -pyridyl-ketons⁴⁾, das durch Spaltung des 7-Acetoxy-8-[γ -pyridyl]-acenaphthylens über 8-[Pyridin- γ -carboyl]-naphthalin-carbonsäure-(1) erhalten worden war. Wie bereits bekannt ist⁵⁾, wandelt sich diese Säure bei Einwirkung von 30-proz. H_2O_2 in das *N*-Oxyd um, dessen Schmelzpunkt bisher zu 251—255° angegeben wurde; nach völliger Reinigung erhielt ich es in strohgelben Krystallen vom Schmp. 265°.

Diese Ergebnisse zeigen einerseits, daß die bisher untersuchten Synthesen der Naphthyl-pyridyl-ketone im allgemeinen zu Gemischen führen, deren Bestandteile nur sehr schwer isoliert werden können; andererseits geht daraus hervor, daß die Alkalischemelze keine Verschiebung der Substituenten im Pyridinkern bewirkt, was für den Strukturbeweis des aus 7-Acetoxy-8-[γ -pyridyl]-acenaphthylens dargestellten α -Naphthyl- γ -pyridyl-ketons von großer Wichtigkeit ist.

Beschreibung der Versuche.

β -Naphthyl- α -pyridyl-keton.

Das für die Synthese dieser Verbindung erforderliche Chlorid der α -Picolinsäure⁶⁾ wurde hergestellt nach E. Späth und H. Spitzer⁷⁾ durch Behandeln von 3.5 g α -Picolinsäure mit 63 ccm Thionylchlorid, das vorher über Wachs destilliert worden war, und nachfolgendes Erwärmen während 20 Min. auf dem Wasserbad. Die Lösung wurde durch Destillation von überschüssigem Thionylchlorid befreit und der Rückstand mit 10 g Naphthalin und 20 g $AlCl_3$ unter Zufügung kleiner Mengen Schwefelkohlenstoff bis zur vollständigen Entfernung des HCl 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, nach dem Abkühlen mit Eis zersetzt und der Naphthalin-Überschuß mit Wasserdampf entfernt. Der Destillationsrückstand wurde mehrfach mit Salzsäure

³⁾ B. 48, 2048 [1915].

⁴⁾ B. 75, 774 [1942].

⁵⁾ B. 75, 773 [1942].

⁶⁾ Die in dieser Arbeit benutzte α -Picolinsäure wurde mir freundlicherweise von Hrn. Prof. Comm. G. A. Barbieri, Direktor d. Instituts für landwirtschaftl. Chemie d. Kgl. Universität Bologna, zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

⁷⁾ B. 59, 1480 [1926].

extrahiert, die sauren Auszüge vereinigt, mit KOH alkalisch gemacht und zum Schluß mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers erhielt man einen Rückstand, der durch Krystallisation aus Petroläther gereinigt wurde und sich aus diesem in gut ausgebildeten weißen Nadeln abschied. Schmp. 50—51°.

5.800, 5.519 mg Sbst.: 17.570, 16.680 mg CO₂, 2.550, 2.360 mg H₂O. — 3.277, 3.141 mg Sbst.: 0.165, 0.161 ccm N₂ (23.5°, 24°, 761, 761 mm).
C₁₆H₁₁ON. Ber. C 82.40, H 4.72, N 6.00. Gef. C 82.62, 82.51, H 4.91, 4.78, N 5.80, 5.89.

Pikrat: Das reine, bei 50—51° schmelzende Produkt wurde in Alkohol gelöst und mit einem Mol. Pikrinsäure behandelt. Das entstandene Pikrat bildet kleine, schwefelgelbe Nadeln, die bei 171—172° nach Erweichen schmelzen.

0.1225 g Sbst.: 13.2 ccm N₂ (14°, 760 mm).

C₁₆H₁₁NO·C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. N 12.12. Gef. N 12.61.

Das unreine Keton liefert mit überschüssiger Pikrinsäure in Alkohol ein Pikrat, das durch den Schmelzpunkt als Mischung erkannt wurde; es gelang jedoch, hellgelbe, weniger leicht lösliche Krystalle vom Schmp. etwa 151° und leichter lösliche, schwefelgelbe Krystalle vom Schmp. 170° voneinander zu trennen.

Alkalischemelze: 0.3 g reines Keton wurden mit 3 g KOH 5 Min. auf 160° erhitzt; am Geruch ließ sich die Entwicklung von Pyridin, gemischt mit Naphthalin, erkennen. Nach dem Abkühlen nahm man mit Wasser auf und zog die trübe Mischung mit Äther aus; der Ätherauszug enthielt geringe Mengen Naphthalin. Nach dem Ansäuern der wäbr., schon mit Äther extrahierten Flüssigkeit mit 10-proz. Schwefelsäure erhielt man einen Niederschlag, der wiederum mit Äther extrahiert wurde; der Verdampfungsrückstand bestand aus β-Naphthoesäure, wie in der Literatur beschrieben⁸⁾, weiße Nadeln aus Ligroin vom Schmp. 182°. Diese Säure wurde außerdem charakterisiert durch Umwandlung in das Amid, das man durch Behandeln mit überschüssigem Thionylchlorid, Entfernen des Überschusses und Einwirkung von NH₃ erhielt. Weiße Tafeln aus Alkohol vom Schmp. 192—193⁹⁾. Die Mutterlaugen der letzten Ätherextraktion wurden mit KOH neutralisiert und abgedampft; der Rückstand, mit siedendem Alkohol extrahiert und mit wenig Wasser aufgenommen, lieferte beim Behandeln mit Kupferacetat das charakteristische blauviolette Kupfersalz der α-Picolinsäure; die bei seiner Zersetzung entstandene α-Picolinsäure wurde auch an der Färbung mit Ferrosulfat und an der Bildung des Chloroplatinats erkannt.

Oxim: 1 g Keton, in Alkohol gelöst, wurde mit 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 6 g KOH 6 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Sättigen mit Kohlendioxyd in Wasser erhielt man ein weißes Produkt, das aus 50-proz. Alkohol silbrige Blättchen vom Schmp. 216—217° bildete.

0.0997 g Sbst.: 9.9 ccm N (14°, 762 mm).

C₁₆H₁₂ON₂. Ber. N 11.29. Gef. N 11.65.

⁸⁾ Haushofer, A. **266**, 187 [1891]; Kailan, Monatsh. Chem. **28**, 1080 [1907]; Merz u. Mühlhäuser, C. **1869**, 72.

⁹⁾ Vieth, A. **180**, 320 [1876]; McMaster u. Langreck, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 107 [1917]; Derick u. Kamm, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 408 [1916].

α -Naphthyl- β -pyridyl-keton und β -Naphthyl- β -pyridyl-keton.

Die Reaktion wurde nach R. Wolfenstein und F. Hartwick³⁾ durchgeführt, die das erhaltene Produkt als braunes Harz beschrieben, das sich nicht krystallisieren ließ und dessen Pikrat bei 142° schmolz.

5 g Nicotinsäure wurden mit 90 g vorher über Wachs destilliertem Thionylchlorid 3 Tage rückfließend gekocht. Das von überschüssigem Thionylchlorid durch Destillation befreite Produkt wurde nach und nach mit 14.3 g Naphthalin, 28 g AlCl₃ und wenig CS₂ versetzt. Nach 6-stdg. Erwärmen, d. h. nach vollständiger Entfernung der Salzsäure wurde mit Eis zersetzt und der Überschuß des Naphthalins durch Dampfdestillation entfernt, der Rückstand mit verd. Salzsäure extrahiert, mit KOH alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert; man erhielt so einen aus Keton bestehenden Rückstand, der sich nicht durch Krystallisation reinigen ließ. Das aus dem Keton erhaltene Pikrat-Gemisch bestand in der Hauptsache aus undurchsichtigen, harten, gelben Krystallen vom Schmp. 157° neben durchsichtigen Nadelchen. Die schwierige Trennung zeigte, daß das Keton selbst eine Mischung aus viel α - und wenig β -Derivat war, wie sich auch aus der Alkalischemelze ergab.

Alkalischemelze: 0.6 g Keton wurden mit 6 g KOH 5 Min. auf 160° erhitzt; am Geruch ließ sich die Entwicklung von Pyridin und Naphthalin feststellen. Durch Äther konnte aus dem mit Wasser aufgenommenem Gemisch Naphthalin extrahiert werden. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällte Säure einen Niederschlag, aus dem sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol geringe Mengen β -Naphthoesäure isolieren ließen, kenntlich am Mischschmelzpunkt. Aus den alkohol. Mutterlaugen erhielt man beträchtliche Mengen α -Naphthoesäure, die aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und ebenfalls durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurden.

Die sauren Mutterlaugen wurden nach Abtrennung der Naphthoesäuren neutralisiert, konzentriert, mit Alkohol aufgenommen, der Alkohol entfernt und der Rückstand mit Kupferacetat in Wasser behandelt. Der so erhaltene grüne Niederschlag gab beim Zersetzen mit H₂S geringe Mengen Nicotinsäure (Schmp. und Mischschmelzpunkt mit reiner Säure 232°).

 α -Naphthyl- γ -pyridyl-keton.

2 g Isonicotinsäure, aus Cinchomeronsäure¹⁰⁾, die durch Oxydation von Chinin mit HNO₃ erhalten worden war¹¹⁾, durch CO₂-Abspaltung dargestellt, wurden mit 40 ccm vorher über Wachs destilliertem Thionylchlorid 3 Tage gekocht. Das Produkt wurde in der bei den Derivaten der α -Picolinsäure und der Nicotinsäure beschriebenen Weise weiter verarbeitet; man erhielt so ein Öl, das sich nicht krystallisieren ließ. Das daraus erhaltene Pikrat bildete gelbe Nadeln vom Schmp. 168° auch im Gemisch mit dem Pikrat des α -Naphthyl- γ -pyridyl-ketons⁴⁾, das durch Abbau von 7-Acetoxy-8-[γ -pyridyl]-acenaphthylen erhalten worden war.

Isonicotinsäure-N-oxyd.

0.5 g Isonicotinsäure wurden mit 10 ccm Essigsäure und 5 ccm Perhydrol 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und mit Wasser verdünnt. Nach

¹⁰⁾ R. Camps, Arch. Pharmaz. **240**, 359 [1902].

¹¹⁾ L. Fernåjgö, Monatsh. Chem. **21**, 448 [1900]; A. Kirpal, Monatsh. Chem. **23**, 248 [1902].

dem Verdampfen wurde der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert; weiche, weiße Nadeln vom Schmp. 266°.

0.043 g Sbst. verbr. bei der Neutralisation 31 ccm n_{100} -NaOH.
 $C_8H_5O_3N$. Ber. CO_2H 32.37. Gef. CO_2H 32.44.

8-[Pyridin- γ -carboyl]-naphthalin-carbonsäure-(1)-*N*-oxyd.

Wie schon früher⁵⁾ angegeben, wurden 0.8 g 8-[Pyridin- γ -carboyl]-naphthalin-carbonsäure-(1) mit 16 ccm Eisessig und 8 ccm Perhydrol 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt; aus dem mit Wasser verd. Reaktionsgemisch schieden sich 0.35 g eines krystallinen Produktes aus, das aus Methanol in strohgelben Krystallen vom Schmp. 265° krystallisierte.

4.970 mg Sbst.: 12.645 mg CO_2 , 1.760 mg H_2O . — 3.155 mg Sbst.: 0.135 ccm N_2 (27°, 751 mm). — 0.255 g Sbst. verbr. bei der Neutralisation 9 ccm $n/10$ -NaOH.

$C_{17}H_{11}O_4N$. Ber. C 69.62, H 3.75, N 4.77, CO_2H 15.35,
 Gef. „ 69.39, „ 3.96, „ 4.81, „ 15.88.

184. Wilhelm Steinkopf und Manfred Kühnel: Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper, XV. Mittel.*): Nitrierungen mit Nitrylchlorid.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
 (Eingegangen am 5. Oktober 1942.)

Die Darstellung des Nitrylchlorids, NO_2Cl , ist sehr häufig versucht worden¹⁾, doch ließ sich in allen Fällen nachweisen, daß Gemische anderer Körper vorlagen²⁾. Erst Schuhmacher und Sprenger³⁾ haben es durch Oxydation von Nitrosylchlorid mit Ozon erhalten, und nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G.⁴⁾ läßt es sich jetzt aus Chlorsulfonsäure und Salpetersäure bequem darstellen. Unseres Wissens sind Umsetzungen damit noch nicht durchgeführt worden. Wir haben versucht, es an ungesättigte Stoffe zu addieren und dabei folgende Erfahrungen gemacht:

Äthylen gab nur Dichloräthan unter Entweichen von Stickstoffdioxyd. Nach Wieland⁵⁾ addieren Äthylene Stickstoffdioxyd ebenso leicht wie

*) XIV. Mittel.: A. **434**, 21 [1923].

¹⁾ Hasenbach, Journ. prakt. Chem. [2] **2**, 4 [1871]; Bamberger, B. **27**, 668 [1894]; Exner, Ber. Wien. Akad. **65** II, 120 [1872]; Odet u. Vignon, Compt. rend. Acad. Sciences **69**, 1142 [1869]; Lunge u. Palet, Ztschr. angew. Chem. **8**, 4 [1895]; R. Müller, A. **122**, 1 [1862]; Schiff, A. **102**, 115 [1857]; Bamberger, A. **92**, 242 [1854]; Williamson, Proceed. Roy. Soc. London **7**, 11 [1854]; Nagnet, Bull. Soc. chim. France **1860**, 158; Heinze, Journ. prakt. Chem. [2] **4**, 59 [1871].

²⁾ Meißner, Jenaische Ztschr. Naturwiss. **10**, 26 [1876]; Geuther, A. **245**, 96 [1886]; Williams, Chem. News **531**, 106 [1886]; Armstrong, Chem.-Ztg. **18**, 104 [1894]; Gutbier u. Lohmann, Journ. prakt. Chem. [2] **71**, 182 [1905].

³⁾ Ztschr. Elektrochem. **35**, 653 [1935].

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 509405 (C. **1930** II, 3832).

⁵⁾ B. **54**, 1776 [1921].