

Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der
Universität Lettlands in Riga

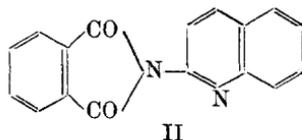
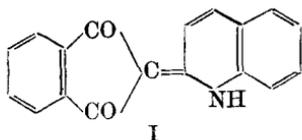
Pyridonaphthalone

Von Alfred Taurinš

(Eingegangen am 25. April 1939)

R. Kuhn und F. Bär¹⁾ teilten dem Chinophthalon auf Grund des Vergleichs von Absorptionsspektren des Chinophthalons und dessen N-Methylderivats die Konstitutionsformel I zu, und wiesen darauf hin, daß die gelbe Farbe dieser Verbindung durch die Iminformel am besten erklärt wird.

Die Formel von R. Kuhn und F. Bär wurde von A. E. Porai-Koschitz, B. A. Porai-Koschitz und S. A. Luik²⁾ bestätigt. Aus der Formel I ist zu ersehen, daß die Farbe des Chinophthalons durch die Anwesenheit eines Wasserstoffatoms, das zwischen dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom oszilliert, verursacht wird. Die genannten Autoren stellten α -Chinolyl-phthalimid (II) dar, in welchem an Stelle der zen-



tralen Gruppe —CH= ein dreiwertiges Stickstoffatom sich befindet. In dieser Verbindung liegt kein aktives Wasserstoffatom vor, das oszillieren könnte, und darum ist die Verbindung farblos.

¹⁾ R. Kuhn u. F. Bär, Liebigs Ann. Chem. 516, 155 (1935).

²⁾ A. E. Porai-Koschitz, B. A. Porai-Koschitz u. S. A. Luik, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 16, 453 (1937).

Es ist eine ganze Reihe von Phthalonen bekannt, die hauptsächlich von A. Eibner¹⁾ erforscht wurden, und denen man naturgemäß Formeln im Sinne von R. Kuhn und F. Bär zuteilen muß. In ihrer Arbeit „Über die Grenzen der Phthalonreaktion“ stellten A. Eibner und Löbering²⁾ fest, daß auch Naphthalsäure-anhydrid sich mit Chinaldin kondensiert, und benannten das Reaktionsprodukt Chinonaphthalon. Doch war diese Veröffentlichung auf dem Gebiete der Naphthalone die einzige, und die Forschungen in dieser Richtung wurden nicht fortgesetzt.

Die Absicht in der vorliegenden Arbeit war, die Kondensation von Naphthalsäure-anhydrid zu erforschen. Es wurden vier neue α -Pyrido-naphthalone, sowie deren Bromderivate und Salze dargestellt. Die Konstitution dieser α -Pyrido-naphthalone wurde im Sinne von R. Kuhn und F. Bär als Imide angenommen. Die Zukunftsaufgabe ist N-Methyl-pyrido-naphthalone darzustellen und ihre Absorptionsspektren mit denjenigen der α -Pyrido-naphthalone zu vergleichen.

Naphthalsäure-anhydrid wurde unter Zusatz von wasserfreiem Zinkchlorid mit 2-Methyl-pyridin, 2,4-Dimethyl-pyridin, 2,6-Dimethyl-pyridin und 2,4,6-Trimethyl-pyridin kondensiert. Die Reaktionen verlaufen nicht so leicht, wie die analogen Kondensationen von Phthalsäure-anhydrid mit den drei ersten heterocyclischen Basen³⁾. Die Schwierigkeiten äußern sich darin, daß die Reaktion erst bei ziemlich hoher Temperatur (230°) beginnt, und sich langsam vollzieht, weshalb das Reaktionsgemisch längere Zeit erhitzt werden muß. Die Ausbeute an Reaktionsprodukten ist kleiner als in den obengenannten Fällen. Ohne Zinkchlorid tritt keine Reaktion ein.

Mehrere Ursachen sind dafür verantwortlich, warum die Kondensation so schwer vor sich geht. Naphthalsäure-anhydrid schmilzt erst bei 274°, also weit höher als Phthalsäure-anhy-

¹⁾ Zusammenstellung der Literatur: V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie Bd. II, Tl. 3, S. 1011, 1012 (1923).

²⁾ A. Eibner u. Löbering, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2215 (1906).

³⁾ Jacobsen u. Reimer, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2602 (1883); v. Huber, ebenda **36**, 1653 (1903); A. Eibner u. Löbering, ebenda **39**, 2447 (1906); Scholze, ebenda **38**, 2806, 4022 (1905); Langer, ebenda **38**, 3708 (1905).

drid (128°). Naphthalsäure-anhydrid ist in Methyl-pyridinen schwer löslich. Die Methyl-pyridine müssen daher mit festem Anhydrid reagieren, d. h. die Reaktion ist heterogen und verläuft darum langsam.

Die Versuche zeigten, daß der optimale Zusatz an Zinkchlorid bei der Darstellung von α -Pyrido-naphthalonen 0,7 Mol Zinkchlorid auf 1 Mol Naphthalsäure-anhydrid beträgt. Wenn die Menge von Zinkchlorid verringert oder vergrößert wird, so vermindert sich auch die Ausbeute an Pyrido-naphthalonen.

0,4 Mol ZnCl ₂ :	8,6%	α -Pyrido-naphthalon
0,7 „ „ :	23,0%	„
1,0 „ „ :	20,0%	„

α -Pyrido-naphthalon wird aus dem Reaktionsprodukt in folgender Weise isoliert. Das Rohprodukt wird mit heißer konz. Salzsäure behandelt, wobei α -Pyrido-naphthalon als eine heterocyclische Base aufgelöst wird. Nach dem Abfiltrieren des ungelösten Naphthalsäure-anhydrids wird das Filtrat mit Wasser verdünnt. Es erfolgt die Hydrolyse, und α -Pyrido-naphthalon scheidet sich in Form von schönen, gelben Flocken aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Dioxan umkrystallisiert.

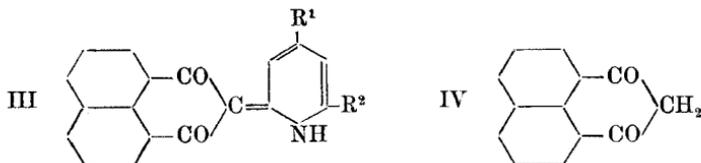
Nimmt man diese oben beschriebene Reinigung nicht vor, sondern krystallisiert man sofort aus Eisessig um, so wird niemals reines α -Pyrido-naphthalon erhalten. Es krystallisiert immer eine Molekülverbindung von Naphthalsäure-anhydrid mit α -Pyrido-naphthalon im Molekülverhältnis 1:2 aus. Es ist bereits bekannt, daß Naphthalsäure-anhydrid mit anderen Substanzen isomorphe Krystalle bildet. So haben A. J. Kiprianow und M. M. Daschewski¹⁾ isomorphe Krystalle von Naphthalsäure-anhydrid und Acenaphthenchinon, die bei der Oxydation von Acenaphthen in Eisessig entstehen, isoliert.

A. Eibner²⁾ hat festgestellt, daß bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Chinaldin durch Variierung der Versuchsbedingungen zwei Reaktionsprodukte, Chinophthalon

¹⁾ A. J. Kiprianow u. M. M. Daschewski, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. 7, 944 (1934); C. 1936, II, 2906.

²⁾ Eibner u. Merkel, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2297 (1902); 37, 3006 (1904); Eibner u. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3011, 3019 (1904).

und Iso-chinophthalon, erhalten werden können. Bei der Untersuchung des Reaktionsproduktes aus Naphthalsäure-anhydrid mit 2-Methyl-pyridin erwies sich, daß nur α -Pyrido-naphthalon, aber kein Iso-pyrido-naphthalon vorliegt. Das kann man durch Prüfung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge und Natrium-äthylat entscheiden, wie von A. Eibner (a. a. O.) gezeigt worden ist. (Das Iso-chinophthalon wird durch Natronlauge in Chinolyl-acetophenon-o-carbonsäure und durch Natrium-äthylat in das Natriumsalz des Chinophthalons verwandelt. Dagegen gibt Chinophthalon mit diesen Reagenzien nur Natriumsalz.) Das erhaltene Reaktionsprodukt gibt mit Natronlauge und Natrium-äthylat ein und dasselbe Produkt, und zwar Natriumsalz der Enolform des α -Pyrido-naphthalons, aus dem man mit Säuren leicht unverändertes α -Pyrido-naphthalon zurückerhalten kann. Wenn aber Iso-pyrido-naphthalon zugegen wäre, so würde diese Substanz durch Natronlauge unter Öffnen des Lactonringes verwandelt. Auch andere α -Pyrido-naphthalone zeigen gleiches Verhalten. Somit sind die α -Pyrido-naphthalone (III) als Derivate des Perinaphthindandions-(1,3) (IV) erkannt.



Daß bei dieser Reaktion kein Iso-pyrido-naphthalon entsteht, ist durch die Reaktionsbedingungen — hohe Temperatur, längere Erhitzungsdauer und größeren Zusätzen von Zinkchlorid zu erklären.

Die Untersuchung der Kondensationsprodukte aus Naphthalsäure-anhydrid mit 2,4-Dimethyl-pyridin, 2,6-Dimethyl-pyridin und 2,4,6-Trimethyl-pyridin ergab, daß sich stets nur ein Molekül Naphthalsäure-anhydrid mit einem Molekül des betreffenden Methyl-pyridin ansetzt. Es ist also nur eine Methylgruppe der Dimethyl- und Trimethyl-pyridine reaktionsfähig. Da alle bisherigen Erfahrungen über die Reaktionsfähigkeit von an Pyridinkern gebundenen Methylgruppen zeigen, daß die in 2-Stellung stehenden Methyle am reaktionsfähigsten sind, so muß man annehmen, daß Naphthalsäure-anhydrid auch

mit dem 2-Methyl reagiert, und daß die entstandenen Produkte wirklich α -Pyrido-naphthalone sind.

Natriumsalze von α -Pyrido-naphthalonen. Die Pyridonaphthalone lösen sich beim Erhitzen in verd. Natronlauge mit gelber Farbe auf. Diese Lösungen werden beim Verdünnen mit Wasser nicht hydrolysiert. Nur beim Ansäuern scheiden sich die Pyridonaphthalone in Form von gelben, amorphen Flocken aus.

Die Alkalisalze der Pyridonaphthalone sind in Alkohol sehr löslich, und es ist nicht leicht, diese Salze in üblicher Weise darzustellen; z. B. fällt kein Niederschlag beim Versetzen einer Lösung von α -Pyridonaphthalon in Alkohol mit Natriumäthylat aus. Wird dagegen α -Pyridonaphthalon in kleinem Volumen Alkohol suspendiert, mit einem kleinen Stückchen metallischen Natrium und nötigenfalls mit dem gleichen Volumen Äther versetzt, so scheidet sich beim Auflösen von Natrium in Alkohol das Natriumsalz des α -Pyrido-naphthalons aus. Die Löslichkeit dieser Natriumsalze steigt mit der Zahl der am Pyridinkern haftenden Methylgruppen. Das löslichste ist das Natriumsalz von α' - γ -Dimethyl- α -pyrido-naphthalon. Die Farbe dieser Salze ist verschieden. Das Salz des α -Pyridonaphthalons ist rot, dasjenige des α' -Methyl- und des γ -Methyl- α -pyridonaphthalons dunkelgelb, und das von α' - γ -Dimethyl- α -pyridonaphthalon orange gelb.

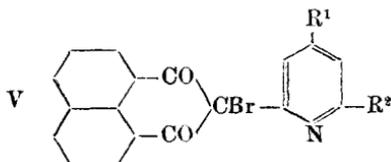
Die Kaliumsalze der α -Pyrido-naphthalone sind so löslich in einer Mischung von Alkohol und Äther, daß sie aus der Lösung nicht krystallisieren. Man erhält sie beim Versetzen der Lösungen von Pyridonaphthalonen in kochendem Toluol, Xylol u. dgl. mit der berechneten Menge von Kalium-methylat in Form eines rotorangen, amorphen Niederschlags.

Salze der Chlorwasserstoffsäure von α -Pyridonaphthalonen. Die Pyridonaphthalone sind leicht löslich in warmer 20%-iger und konz. Salzsäure. Beim Abkühlen dieser Lösungen tritt Krystallisation von gelben Hydrochloriden der α -Pyrido-naphthalone ein. Sie sind an der Luft beständig und werden nur durch Wasser zersetzt.

Die Carbonylgruppen der Pyridonaphthalone zeigen keine Reaktionsfähigkeit, denn es konnten keine Derivate mit

den gewöhnlichen Carbonylgruppenreagenzien, wie z. B. Phenylhydrazin und Hydroxylamin dargestellt werden.

Bromderivate von Pyridonaphthalonen. Bei der Einwirkung von Brom auf die Alkalisalze der Pyridonaphthalone entstehen blaßgelbe Monobromderivate (V), in denen das Bromatom nicht am Naphthalin- oder Pyridin-kern, sondern am zentralen Kohlenstoffatom sitzt, denn Brom wird durch wäßrige Natronlauge leicht abgespalten.



Sie besitzen niedrigere Schmelzpunkte als die entsprechenden Pyridonaphthalone. Sie addieren leicht ein Molekül Brom unter Bildung von gelben, krystallinischen Tribromiden, in denen zwei Bromatome koordinativ am Stickstoff gebunden sind. Die Tribromide spalten beim Kochen ihrer Chloroformlösungen diese zwei Bromatome wieder ab, und verwandeln sich in Monobromderivate.

Beschreibung der Versuche

1. α -Pyrido-naphthalon;

2-[Pyridyl-(2)]-perinaphthindandion-(1,3)

(Formel III: $R^1 = R^2 = H$)

Darstellung: a) 25 g Naphthalsäure-anhydrid [0,126 Mol; aus HNO_3 (D 1,4) umkrystallisiert] werden gepulvert, mit 12 g frisch geschmolzenem und pulverisiertem Zinkchlorid (0,088 Mol; 70 Mol-% auf Naphthalsäure-anhydrid berechnet) vermengt und in einen Rundkolben (100 ccm) gegeben. Die Mischung wird mit 14 g 2-Methyl-pyridin (0,15 Mol) versetzt und in einem Woodschen Metallbad 10 Stunden auf 230° unter Rückfluß erhitzt. Von Zeit zu Zeit wird das Kölbchen aus dem Metallbad herausgenommen und der Inhalt mit einem Glasstab umgerührt. Das Gemisch schmilzt langsam und wird braun. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten zerrieben, mit 200 ccm 1%-iger Salzsäure ausgekocht, kalt abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Das Rohprodukt wird mit 200 ccm 25%iger Salzsäure aufgeköcht und ganz heiß durch einen Glasfiltertiegel abfiltriert. Das Filtrat wird in 1 $\frac{1}{3}$ Liter Wasser, das mit 20—30 ccm 2 n-NaOH versetzt ist, eingegossen. Es erfolgt die Hydrolyse des Hydrochlorids des α -Pyrido-naphthalons unter Bildung von schönen, gelben Flocken, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 8 g (23,2% d. Th.).

b) 25 g Naphthalsäure-anhydrid, 7 g Zinkchlorid (0,05 Mol; 40 Mol-%) und 12 g 2-Methyl-pyridin (0,13 Mol) bei ähnlicher Arbeitsweise ergaben nur 2,5 g α -Pyrido-naphthalon (8,6% d. Th.).

c) 25 g Naphthalsäure-anhydrid, 17,2 g Zinkchlorid (0,126 Mol; 100 Mol-%) und 14 g 2-Methyl-pyridin ergaben 7 g α -Pyrido-naphthalon (20% d. Th.).

α -Pyrido-naphthalon ist eine gelbe Substanz, die beim langsamen Auskrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln (Dioxan, Anilin) längliche, bräunliche Tafeln vom Schmp. 269° bildet. Es ist sehr schwer löslich in Äther und Benzin, schwer löslich in Alkohol und Dioxan, leicht in Benzol und Eisessig, sehr gut in Chloroform.

5,050, 5,880 mg Subst.: 0,229 (18°, 762 mm), 0,260 (21°, 758 mm) ccm N₂.

C₁₃H₁₁O₂N (273,28) Ber. N 5,13 Gef. N 5,33, 5,12

Die Molekülverbindung von α -Pyridonaphthalon mit Naphthalsäure-anhydrid. Es entsteht beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Eisessig nicht reines α -Pyridonaphthalon, sondern eine gelbe Substanz, die ihren Schmelzpunkt 243—245° beim Umkrystallisieren nicht änderte. Diese Substanz ist als eine Molekülverbindung von α -Pyridonaphthalon mit Naphthalsäure-anhydrid im Molekülverhältnis 2:1 anzusehen.

4,234, 5,500 mg Subst.: 12,050, 15,700 mg CO₂, 1,600, 2,034 mg H₂O.
— 5,834, 5,400 mg Subst.: 0,204 (21°, 754 mm), 0,189 (22°, 758 mm) ccm N₂.

C₄₈H₃₈O₇N₂ (747,73) Ber. C 77,41 H 3,79 N 3,76
Gef. „ 77,62, 77,85 „ 4,23, 4,14 „ 4,03, 4,04

Hydrochlorid des α -Pyridonaphthalons. 0,5 g α -Pyridonaphthalon werden in 20 ccm heißer 25%iger Salzsäure gelöst. Es krystallisiert beim Abkühlen eine gelbe Substanz

aus, die abgesaugt und im Exsiccator über festem Kali getrocknet wird. Schmp. 269°.

0,1500 g Subst.: 0,0712 g AgCl.

$C_{18}H_{12}O_2NCl$ (309,74) Ber. Cl 11,45 Gef. Cl 11,74

Natriumsalz. Man übergießt 0,4 g α -Pyridonaphthalon mit 10 ccm abs. Alkohol und gibt ein kleines Stückchen metallisches Natrium hinzu. Natrium löst sich auf, wobei auch α -Pyridonaphthalon in Lösung geht. Es krystallisiert rasch aus der rotbraunen Lösung ein hellroter Niederschlag, der abgesaugt und i. V. getrocknet wird.

0,2672 g Subst.: 0,0630 g Na_2SO_4 .

$C_{18}H_{10}O_2NNa$ (295,27) Ber. Na 7,79 Gef. Na 7,64

Silbersalz. 0,6 g Natriumsalz des α -Pyridonaphthalons werden in 20 ccm 50%-igem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,35 g Silbernitrat in 10 ccm 50%-igem Alkohol versetzt. Es fällt ein gelber, amorpher Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Gelbe Substanz, die beim Stehen im Licht erst braun, dann schwarz wird.

0,3454 g Subst.: 0,1032 g Ag.

$C_{18}H_{10}O_2NAg$ (380,15) Ber. Ag 23,39 Gef. Ag 29,87

Monobromderivat. Man suspendiert 1 g Natriumsalz des α -Pyridonaphthalons in 50 ccm Chloroform und gibt soviel einer Lösung von Brom in $CHCl_3$ hinzu, bis an Stelle der gelben Substanz ein weißer Niederschlag von Natriumbromid entstanden ist und die Lösung rot wird. Die Lösung wird nach dem Abfiltrieren des Niederschlages auf dem Wasserbade auf 7—8 ccm eingengt. Es krystallisiert beim Abkühlen ein blaßgelber Niederschlag vom Schmp. 140° (Zers.) aus.

Zur Analyse erwärmt man eine abgewogene Menge des Bromderivates mit verd. Natronlauge, kühlt ab, säuert mit verd. Salpetersäure an, filtriert den Niederschlag ab und fällt aus dem Filtrat Brom als AgBr aus.

0,4708 g Subst.: 0,2450 g AgBr.

$C_{18}H_{10}O_2NBr$ (352,18) Ber. Br 22,70 Gef. Br 22,15

Tribromderivat. 1 g Natriumsalz des α -Pyridonaphthalons wird mit 10 ccm Chloroform übergossen und mit einer Lösung von Brom in $CHCl_3$ versetzt, bis die rote Farbe bestehen bleibt. Von Natriumbromid wird abfiltriert, und das

Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur i. V. eingedampft. Rotbraune, unbeständige Krystalle.

0,3490 g Subst.: 0,3800 g AgBr.

$C_{18}H_{10}O_2NBr_3$ (512,02) Ber. Br 46,83 Gef. Br 46,34

2. α' -Methyl- α -pyrido-naphthalon;
2[6-Methyl-pyridyl-(2)]-peri-naphthindandion-(1,3)

(Formel III: $R^1 = H$; $R^2 = CH_3$)

25 g Naphthalsäure-anhydrid (0,126 Mol), 12 g Zinkchlorid (0,088 Mol; 70 Mol-%) und 15 g 2,6-Dimethylpyridin (0,14 Mol) werden 5 Stunden auf 200—230° erhitzt. Die Reaktion verläuft viel leichter als mit 2-Methyl-pyridin. Das Gemisch wird schon nach 3 Stunden flüssig, doch wird das Erhitzen noch 2 Stunden fortgesetzt. Die dicke, rotbraune Flüssigkeit wird nach der Beendigung der Reaktion in einem Mörser eingegossen und in unter 1. beschriebener Weise weiter behandelt. Ausbeute 9 g. α' -Methyl- α -pyridonaphthalon krystallisiert aus Dioxan in viereckigen Täfelchen, mit bräunlichem Oberflächenschimmer, die fein zerrieben ein gelbes Pulver geben. Schmelzpunkt 239—240°. Die Löslichkeit ist fast die gleiche wie die des α -Pyridonaphthalons.

5,120 mg Subst.: 0,221 ccm N_2 (18°, 761 mm).

$C_{19}H_{13}O_2N$ (287,30) Ber. N 4,74 Gef. N 5,07

Hydrochlorid. Die Darstellung dieses Salzes entspricht der des Hydrochlorids von α -Pyrido-naphthalon. Gelbbraune, krystallinische Täfelchen.

0,1906 g Subst.: 0,0808 g AgCl.

$C_{19}H_{14}O_2NCl$ (323,77) Ber. Cl 10,95 Gef. Cl 10,49

Natriumsalz. 2 g α' -Methyl- α -pyridonaphthalon werden mit 40 ccm 96%igem Alkohol und einem Stückchen metallischen Natrium versetzt. Man erhitzt die Lösung nach dem Auflösen von Natrium bis zum Sieden, wobei das entstandene Natriumsalz in Lösung geht. Die Lösung wird nach dem Filtrieren abgekühlt und mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. Es krystallisiert ein gelboranges, krystallinisches Pulver aus. Ausbeute 1 g.

0,3486 g Subst.: 0,0776 g Na_2SO_4 .

$C_{19}H_{12}O_2NNa$ (309,29) Ber. Na 7,43 Gef. Na 7,22

Silbersalz. Darstellung wie beim entsprechenden Salz des α -Pyridonaphthalons. Gelbe Substanz, die durch die Einwirkung des Lichtes schwarz wird.

0,3080 g Subst.: 0,0838 g Ag.

$C_{19}H_{22}O_2NAg$ (394,17) Ber. Ag 27,38 Gef. Ag 27,20

Monobromderivat. Die Darstellung entspricht der des Monobromderivats von α -Pyridonaphthalon. Man muß noch hinzufügen, daß die auf dem Wasserbade eingedampfte Chloroformlösung beim Abkühlen eine gelbe Substanz abscheidet, die sich bei der Analyse als Tribromderivat des α' -Methyl- α -pyridonaphthalons erwies (vgl. unten!). Dieser Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat auf ein ganz kleines Volumen eingengt. Beim Erkalten scheidet sich eine gelbe kristallinische Substanz vom Schmp. 135—137° aus.

0,4342 g Subst.: 0,2200 g AgBr.

$C_{19}H_{12}O_2NBr$ (366,21) Ber. Br 21,82 Gef. Br 21,57

Tribromderivat. Diese Verbindung ist viel weniger löslich in Chloroform als das Monobromderivat. Tribromid wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des Monobromids erhalten (vgl. oben), denn es ist ziemlich beständig und spaltet nur langsam Brom bei Siedetemperatur des Chloroforms ab. Das Tribromid kann auch in gleicher Weise, wie es beim α -Pyridonaphthalon angegeben ist, dargestellt werden.

Hellgelbe Substanz. Schmp. 205—206° (Sinterung schon bei 150—151°).

0,1472 g Subst.: 0,1568 g AgBr.

$C_{19}H_{12}O_2NBr_3$ (526,04) Ber. Br 45,58 Gef. Br 45,33

3. γ -Methyl- α -pyridonaphthalon; 2[4-Methyl-pyridyl-(2)]-peri-naphthindandion-(1,3) (Formel III: $R^1 = CH_3$; $R^2 = H$)

Die Darstellung dieses Pyridonaphthalons aus 2,4-Dimethylpyridin entspricht der des α' -Methyl- α -pyridonaphthalons. Man muß nur etwas höher erhitzen, und zwar auf 230—240°. Gelbe Substanz, die aus Dioxan umkristallisiert braune, warzenförmige Krystalle bildet. Schmp. 256—257°. Ausbeute 5 g.

6,840, 6,300 mg Subst.: 0,294 (21°, 753 mm), 0,262 (23°, 754 mm) ccm N_2 .

$C_{19}H_{18}O_2N$ (287,30) Ber. N 4,74 Gef. N 4,94, 4,76

Hydrochlorid. Die Krystallisation des Salzes aus salzsaurer Lösung beginnt erst nach einigen Stunden. Gelbe, krystallinische Substanz.

0,4338 g Subst.: 0,1940 g AgCl.

$C_{19}H_{14}O_2NCl$ (323,77) Ber. Cl 10,95 Gef. Cl 11,06

Natriumsalz. Die Darstellung erfolgt ebenso wie beim α' -Methyl- α -pyridonaphthalon. Orange Substanz.

0,6470, 0,5320 g Subst.: 0,1540, 0,1274 g Na_2SO_4 .

$C_{19}H_{12}O_2NNa$ (309,29) Ber. Na 7,43 Gef. Na 7,70, 7,75

Silbersalz. Die Darstellung und die Eigenschaften entsprechen ganz denen der vorhergehenden.

0,3100 g Subst.: 0,0850 g Ag.

$C_{19}H_{12}O_2NAg$ (394,17) Ber. Ag 27,38 Gef. Ag 27,61

Monobromderivat. Hellgelbe Substanz. Schmp. 145° bis 147°.

0,3974 g Subst.: 0,2014 g AgBr.

$C_{19}H_{12}O_2NBr$ (366,21) Ber. Br 21,82 Gef. Br 21,57

Tribromderivat. Darstellung wie beim α -Pyridonaphthalon. Gelbe, krystallinische Substanz. Schmp. 150—160° (Zers.).

0,3400 g Subst.: 0,3680 g AgBr.

$C_{19}H_{12}O_2NBr_3$ (526,04) Ber. Br 45,58 Gef. Br 46,06

4. α' - γ -Dimethyl- α -pyridonaphthalon;
2[4,6-Dimethyl-pyridyl-(2)]-peri-naphthindandion-(1,3)
(Formel III: $R^1 = R^2 = CH_3$)

a) 25 g Naphthalsäure-anhydrid (0,126 Mol), 18 g 2,4,6-Tri-methyl-pyridin und 9 g Zinkchlorid (0,066 Mol, 50 Mol-%) werden 5 Stunden auf 230° erhitzt. Die Kondensation vollzieht sich viel leichter und schneller als mit den übrigen Methylpyridinen. Ausbeute 14 g (36,8% d. Th.).

b) Durch Vergrößerung der Menge des Zinkchlorids auf 12 g (0,088 Mol, 70 Mol-%) wird die Ausbeute an α' - γ -Dimethyl- α -pyridonaphthalon vermindert auf 10 g (28,7% d. Th.).

Aus Dioxan umkrystallisiert: Gelbe krystallinische Substanz. Schmp. 296—298° (die Zersetzung beginnt schon bei 270°).

0,1874 g Subst.: 7,8 ccm N_2 (20°, 770 mm).

$C_{20}H_{15}O_2N$ (301,33) Ber. N 4,65 Gef. N 4,83

Hydrochlorid. 1 g α' - γ -Dimethyl- α -pyrido-naphthalon wird in 20 ccm heißer Salzsäure (2:1) gelöst, die Lösung durch einen Glasfiltertiegel abfiltriert und abgekühlt. Es krystallisiert eine gelbe Substanz aus. Schmp. 290° (Zers.).

0,5310 g Subst.: 0,2346 g AgCl.

$C_{20}H_{16}O_2NCl$ (337,79) Ber. Cl 10,50 Gef. Cl 10,98

Natriumsalz. 2 g α' - γ -Dimethyl- α -pyrido-naphthalon werden mit 30 ccm abs. Alkohol übergossen. Dazu wird ein kleines Stückchen Natriummetall gegeben. Es entsteht ein orangegelber Niederschlag, dessen Menge sich durch Zugabe von gleichem Volumen Äther vermehrt.

0,2660 g Subst.: 0,0590 g Na_2SO_4 .

$C_{20}H_{14}O_2NNa$ (323,32) Ber. Na 7,11 Gef. Na 7,18

Monobromderivat. Wie beim α -Pyrido-naphthalon. Gelborange Substanz. Schmp. 210° (die Zersetzung beginnt schon bei 160°).

0,3100 g Subst.: 0,1574 g AgBr.

$C_{20}H_{14}O_2NBr$ (380,24) Ber. Br 21,02 Gef. Br 21,61

Tribromderivat. Die Darstellung dieser Verbindung entspricht ganz der der Tribromverbindung von γ -Methyl- α -pyrido-naphthalon. Gelbe Substanz.

0,2008 g Subst.: 0,2068 g AgBr.

$C_{20}H_{14}O_2NBr_3$ (540,07) Ber. Br 44,40 Gef. Br 43,84

Dem Latvijas Kulturas Fonds spreche ich für die Unterstützung dieser Arbeit mit Geldmitteln meinen besten Dank aus.