

Synthese des 2,3-Pyridinoacenaphtens

Von

Alois Zinke und Emmy Raith

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1919)

Der Plan zu der Synthese eines hochkondensierten, vielkernigen Ringsystems veranlaßte uns zu dem Versuche, eine Dicarbonsäure des α -Naphtochinolins, in der die Substituenten die 6,7-Stellung einnehmen, darzustellen. Wir hofften, über das bisher noch nicht bekannte 2,3-Pyridinoacenaphten¹ (Ace- α -naphtochinolin) zu diesem Ziele zu gelangen.

Es ist uns zwar gelungen, diesen Körper sowie das Anhydrid der gewünschten Säure in reinem Zustande zu isolieren; da jedoch das Ausgangsmaterial derzeit ziemlich teuer ist, andererseits die Ausbeuten nicht die gewünschten waren, mußten wir vorläufig die weitere Verfolgung unseres Planes aufgeben. Wir teilen nachstehend die bisherigen Versuchsergebnisse mit.

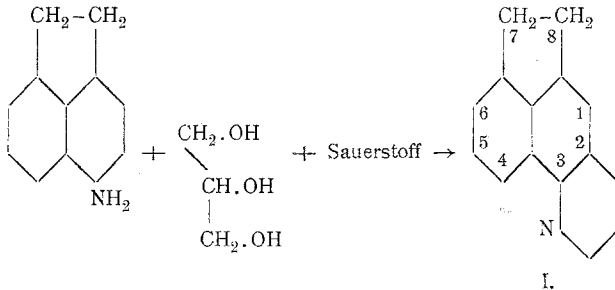
In Analogie zu der Synthese des α -Naphtochinolins² sind wir durch Einwirkung von Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure zum 2,3-Pyridinoacenaphten (I) gelangt.

Die Konstitution der neuen Base geht aus der Darstellung hervor. Die Reaktion kann, wenn man von Zwischen-

¹ Nomenklatur siehe R. Scholl, B. 44, 1662 (1911).

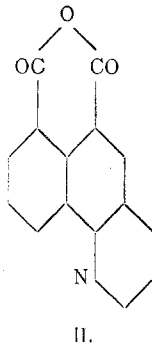
² Skraup, M. 2, 165 (1881); 4, 460 (1883).

produkten absieht, durch das bekannte Schema veranschaulicht werden:



Die Reindarstellung dieser Base aus dem Reaktionsprodukt gelingt nur über die schön krystallisierten Salze. Das reine Chinolin ist farb- und geruchlos, bräunt sich jedoch bei längerem Aufbewahren.

Durch Einwirkung von Chromsäure in essigsaurer Lösung erhielten wir in Analogie zur Oxydation des Acenaphthens¹ ein sehr schön krystallisiertes Oxydationsprodukt, dessen Analysen und Eigenschaften darauf hinweisen, daß in ihm das Anhydrid der α -Naphtochinolin-6,7-dicarbonsäure (II) vorliegt. Eine Isolierung der entsprechenden Dicarbonsäure war uns derzeit wegen Materialmangel nicht möglich.



¹ Behr und Dorp, Lieb. Ann., 172, 266 (1874).

Experimenteller Teil.

Darstellung des 2, 3-Pyridinoacenaphtens (I).

5 g 3-Aminoacenaphten, dargestellt nach Sachs und Mosebach,¹ wurden mit 7·5 g konzentrierter Schwefelsäure, 7·5 g Glycerin und 2·5 g Nitrobenzol in einem mit langem Steigrohre versehenen Kölbchen im Ölbad allmählich erhitzt. Bei 160° trat eine stürmische Reaktion ein, die man durch Herausheben des Kölbchens mäßigt. Nach beendigter Reaktion wurde die Temperatur 2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 160° gehalten. Aus dem dunkel gefärbten Reaktionsprodukt wurde das überschüssige Nitrobenzol durch Wasserdampf abgeblasen. Sodann wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sie sich milchig hellbraun färbt und ein zähes Harz abgeschieden wird. Die Lösung wurde vom festen Bestandteile durch Dekantieren getrennt und beide mit Äther in der Kälte behandelt. Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt und mit einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Salzsäure versetzt, wobei das salzsaure Salz sich als ockergelber Niederschlag abscheidet. Ausbeute zirka 2·5 g.

Aus dem durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Tierkohle erhaltenen reinen Salz wurde durch Erwärmen mit Ammoniak am Wasserbade die freie Base gewonnen. Zur Reinigung wurde sie in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das reine 2, 3-Pyridinoacenaphten in farblosen, eisblumenartigen Krystallen zurück, deren Schmelzpunkt bei 67° (unkorr.) liegt.

Die Base löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Essigäther. Die Lösung in Essigsäure zeigt, besonders bei Verdünnung mit Wasser, himmelblaue Fluoreszenz. Zum Umkrystallisieren eignen sich am besten Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Essigäther. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Base mit gelbgrüner Farbe.

¹ B. 44, 2854 (1911).

Versetzt man die essigsäure Lösung des Pyridinoac-naphtens mit Natriumbichromatlösung, so fällt das Chromat in braungelben Nadelchen aus.

Zur Analyse wurde die aus Äther umkrystallisierte Base im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

0·1000 g Substanz gaben 0·3224 g CO₂ und 0·0506 g H₂O.

0·1850 g Substanz gaben 11·22 cm³ Stickstoff bei 17° und 729 mm Druck.

C₁₅H₁₁N Ber. C... 87·75, H... 5·40, N... 6·85.

Gef. C... 87·93, H... 5·66, N... 6·83.

Salzsaures Salz.

Das bei der Darstellung der freien Base erhaltene Rohsalz (siehe oben!) wird zur Reinigung aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält das Salz in prachtvollen, langen, hellgelben Nadeln, die bei 305° (unkorr.) schmelzen.

Die gelbe alkoholische Lösung des salzsauren Salzes zeigt, besonders bei Verdünnung mit Wasser, himmelblaue Fluoreszenz.

0·1299 g Substanz ergaben 0·0773 g AgCl.

C₁₅H₁₁N.HCl Ber. 14·68 % Cl.

Gef. 14·72 % Cl.

Schwefelsaures Salz.

Zur Darstellung verfährt man wie beim salzsauren Salz. Man versetzt die ätherische Lösung der rohen Base (siehe oben!) mit einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure. Das ausgefallene, bereits krystallinische Sulfat wird aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man kleine, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 238° (unkorr.) liegt.

0·1218 g Substanz gaben 4·95 cm³ Stickstoff bei 21° und 729 mm Druck.

0·1104 g Substanz gaben 0·0840 g BaSO₄.

C₁₅H₁₁N.H₂SO₄ Ber. 4·63 % N, 10·57 % S.

Gef. 4·53 % N, 10·45 % S.

Jodmethylat.

0·3 g 2,3-Pyridinoacenaphten wurden mit 1 cm^3 Jodmethyl und 10 cm^3 Methylalkohol 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Bei längerem Stehen schieden sich aus der Lösung kleine, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, die an der Luft sehr rasch verwitterten. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen auf 315° konnte ein Schmelzen nicht beobachtet werden.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

5·238 mg Substanz gaben 0·213 cm^3 Stickstoff bei 14° und 719 mm Druck.

$C_{15}H_{11}N.J.CH_3$ Ber. 4·05 $\frac{0}{10}$ N.

Gef. 4·57 $\frac{0}{10}$ N.

α -Naphtochinolin-6,7-Dicarbonsäureanhydrid (II).

Bei der Oxydation kann man sowohl von der freien Base wie auch von ihren Salzen ausgehen.

0·2 g salzsaures Salz wurden am Rückflußkühler mit 5 cm^3 Eisessig und einer Lösung von 0·5 g Chromsäure in 8 cm^3 40prozentiger Essigsäure 1 Stunde lang gekocht. Während des Kochens scheidet sich das Oxydationsprodukt in rötlichen, blättchen- oder nadelförmigen Krystallen ab. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und das getrocknete Reaktionsprodukt im Kohlendioxydstrom bei 310 bis 330° sublimiert. Das Anhydrid wurde in langen, rötlichgelben Nadeln erhalten, die bei 317° (unkorr.) schmelzen.

Die Substanz löst sich schwer in den tiefer siedenden organischen Lösungsmitteln; in der Siedehitze löst sie sich in Xylol, Pyridin und Nitrobenzol. Aus dem letzterwähnten Solvens scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadelchen ab.

Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist rötlichgelb. In kalter Lauge ist die Substanz unlöslich, beim Erwärmen mit verdünnter Lauge geht sie allmählich in Lösung. Kocht man mit Natronlauge unter Zusatz von

Natriumhydrosulfit, so erhält man eine blauviolette, küpenartige Lösung, die bei der Oxydation farblos wird.

4·503 mg Substanz ergaben 11·94 mg CO₂ und 1·17 mg H₂O. 4·103 mg Substanz gaben (bei Anwendung des Quecksilbergasometers) 10·87 mg CO₂

C₁₅H₇O₃N Ber. C... 72·26, H... 2·83.
Gef. C... 72·31, 72·25; H... 2·91.
