

Über einige Derivate des 6,7-Benzo-1,8-naphtyridins

Von

Georg Koller und Else Strang

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

In einer vor kürzerer Zeit veröffentlichten Abhandlung¹ berichteten wir über eine Synthese eines Stoffes der Bruttoformel $C_{14}H_{10}O_4N_2$, den wir durch Kondensation von 2-Aminochinolin-3-karbonsäuremethylester mit Natriummalonester gewonnen hatten. Auf Grund der Erfahrungen, welche wir bei der Kondensation von Anthranilsäuremethylester² und 2-Aminopyridin-3-karbonsäuremethylester³ mit Malonester gemacht hatten, schrieben wir der Verbindung die Konstitution eines 2,4-Dioxy-6,7-benzo-1,8-naphtyridin-3-karbonsäuremethylesters zu. Um die Richtigkeit dieser auf Grund der Analysenwerte gemachten Annahme zu erhärten, haben wir die Verbindung etlichen weiteren Reaktionen unterworfen. Mit Lauge erhitzt, verliert die Verbindung Alkohol und Kohlendioxyd, ein Verhalten, welches für Dioxypyridinkarbonsäureester, deren Karbalkoxygruppe von den beiden Hydroxylresten flankiert wird, charakteristisch ist. Es resultiert ein phenolisches Produkt der Formel $C_{12}H_8O_2N_2$, welches ganz analog den Dioxypyridinen durch Erhitzen mit Phosphorochlorid in einen Stoff der Bruttoformel $C_{12}H_6N_2Cl_2$ übergeführt werden konnte. Die beiden Chloratome dieser Verbindung konnten durch Erhitzen mit Natriummethylat glatt gegen zwei Methoxylgruppen ausgetauscht werden. Dieser ganze Komplex von Erscheinungen ist nur dann erklärlich, wenn die Kondensation des 2-Aminochinolin-3-karbonsäureesters mit Malonester zur Bildung eines zweiten kondensierten Pyridinringes führt, welcher zwei phenolische Hydroxyle und eine veresterte Carboxylgruppe trägt.

Während es uns, wenn auch mit großen Schwierigkeiten, gelang, das 2,4-Dichlor-1,8-naphtyridin mit Hilfe von katalytisch erregtem Wasserstoff zu entchlören und so die Stammsubstanz, das 1,8-Naphtyridin, zu gewinnen⁴, schlugen unsere Hydrierungsversuche beim 2,4-Dichlor-6,7-benzo-1,8-naphtyridin vollständig

¹ G. Koller und E. Strang, Monatsh. Chem. 59, 1928, S. 144, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 620.

² G. Koller, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 1108.

³ G. Koller, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 407.

⁴ G. Koller, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 1918.

fehl. Die Verbindung nahm zwar beim Schütteln mit Wasserstoff und Palladiumtierkohle ersteren langsam auf, doch wiesen die so gewonnenen amorphen Basen fast denselben Chlorgehalt auf wie das Dichlorbenzonaphtyridin, so daß es uns zwecklos erschien, bei der wahrscheinlichen Kernhydrierung die Entchlorung auf diesem Wege weiterhin anzustreben. Zu einem halogenfreien Körper führte die Reduktion des Dichlorbenzonaphtyridins mit metallischem Natrium in siedendem Alkohol. Dieses intensiv wirkende, bei Pyridinabkömmlingen oft bewährte Reduktionsmittel hydriert das Dichlorprodukt bis zu einem Oktohydrobenzo-1,8-naphtyridin, dessen drei unversehrte Doppelbindungen mit größter Wahrscheinlichkeit dem Kohlenstoffsechsring angehören.

Während es einem von uns gelang, das 2,4-Dimethoxy-1,8-naphtyridinjodmethylat durch Oxydation mit Ferrizyankalium in alkalischer Lösung in das 2,4-Dimethoxy-8-methyl-1,8-naphtyridon (7) überzuführen, scheiterten die Versuche, welche uns vom 2,4-Dimethoxy-6,7-benzo-1,8-naphtyridinjodmethylat zum zugehörigen N-Methylnaphtyridon führen sollten.

Experimenteller Teil.

2,4-Dioxy-6,7-benzo-1,8-naphtyridin.

0.3 g des 2,4-Dioxy-6,7-benzo-1,8-naphtyridin-3-karbonsäureesters wurden mit einer Lösung von 2 g Kalilauge in 10 cm³ Wasser 4 Stunden auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Der Stoff quillt anfangs zu braunen, gallertigen Massen auf, welche sich nach längerer Zeit vollständig lösen. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die sich abscheidende gallertartige Masse, die später körnige Struktur annimmt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 0.24 g. Zur weiteren Reinigung wurde der Stoff aus Alkohol umgelöst. Mikroskopische, stark lichtbrechende Täfelchen. F. P. 343°. Der Stoff löst sich in Soda und Lauge.

4.721 mg Substanz gaben 11.805 mg CO₂, 1.682 mg H₂O.

3.064 mg „ „ 3.77 cm³ N, (31°, 750 mm) nach Pregl-Dumas.

C₁₂H₈O₂N₂. Ber. C 67.90, H 3.84, N 13.20%.

Gef. C 68.18, H 3.98, N 13.61%.

2,4-Dichlor-6,7-benzo-1,8-naphtyridin.

0.24 g des 2,4-Dioxy-6,7-benzo-1,8-naphtyridins wurden in einem Schließkolben mit 17 cm³ Phosphoroxychlorid 3½ Stunden auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Der Stoff geht unter Salzsäuregasentwicklung in Lösung. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten unter Kühlung in 300 cm³ Wasser ausgegossen und die sich abscheidenden Massen mit Äther aufgenommen. Das mit Pottasche getrocknete Lösungsmittel ließ beim Abdestillieren

0.22 g einer in gelblichen Nadeln anschließenden Substanz, deren Schmelzpunkt bei 191° lag, zurück. Durch Sublimieren im Vakuum und Umlösen aus Alkohol wurde der Stoff in Form von langen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 195.5—196.5° gewonnen.

0.1125 g Substanz gaben 0.2403 g CO₂, 0.0287 g H₂O
 0.1326 g " " 0.1545 g AgCl (nach Carius)
 0.0675 g " " 0.0782 g AgCl (" Carius)
 4.871 mg " " 0.486 cm³ N (24°, 750 mm) (nach Pregl-Dumas).
 C₁₂H₆N₂Cl₂. Ber. C 57.83, H 2.42, Cl 28.48, N 11.24%.
 Gef. C 58.25, H 2.85, Cl 28.80, N 10.98%.
 Cl 28.59.

Die Verbindung gibt bei der Verbrennung leicht zu tiefe Kohlenstoffwerte.

2,4-Dimethoxy-6,7-benzo-1,8-naphtyridin.

0.5 g der Dichlorverbindung wurden in 20 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und eine Auflösung von 0.1 g Natrium in 20 cm³ absolutem Methylalkohol hinzugefügt. Nach 7stündigem Kochen auf dem Wasserbad wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und die sich in feinen weißen Nadeln abscheidende Substanz mit Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren 0.5 g einer leicht gelb gefärbten kristallinischen Masse, welche sehr leicht in Alkohol, Benzol, schwer in Petroläther und Wasser löslich ist. Die Verbindung wurde aus Wasser umgelöst. Die mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindung schmilzt unter Wasser und scheidet sich in Form von zarten weißen Nadeln ab. Die Lösungen fluoreszieren blau. F. P. 152—153°.

0.0560 g Substanz gaben 0.1097 g AgJ (nach Zeisel).
 2.975 mg " " 0.305 cm³ N (21°, 747 mm) (nach Pregl-Dumas).
 C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. OCH₃ 25.84, N 11.66%.
 Gef. OCH₃ 25.71, N 11.69%.

Jodmethylat.

0.5 g des 2,4-Dimethoxy-6,7-benzo-1,8-naphtyridins wurden mit 10 cm³ Jodmethyl 48 Stunden stehen gelassen. Die Flüssigkeit war zu einem gelben Kristallbrei erstarrt. Die Verbindung wurde aus Alkohol umgelöst. Orangerotes Kristallpulver, mikroskopische Nadeln. F. P. 158° unter Zersetzung.

0.0768 g Substanz gaben 0.0469 g AgJ (nach Carius).
 C₁₅H₁₅O₂N₂J. Ber. J 33.22%.
 Gef. J 32.94%.

Oktohydro-6,7-benzo-1,8-naphtyridin.

1 g des 2,4-Dichlor-6,7-benzo-1,8-naphtyridins wurde in 75 cm³ absolutem Alkohol gelöst und nach Vorwärmen auf dem kochenden Wasserbad in rascher Folge 7.5 g Natrium eingetragen

und weiterhin 75 cm^3 Alkohol hinzugefügt. Nachdem der Alkohol mit Dampf übergetrieben war, wurde die ölige Tropfen enthaltende Flüssigkeit mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Äther hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat ein gelbliches Öl, welches nach längerem Stehen zum Teil kristallisierte. Die Versuche, durch fraktionierte Sublimation im Vakuum den kristallisierten Körper von den öligen Beimengungen zu trennen, verliefen unbefriedigend. Wir versetzten daher mit wenig Äther und brachten die ungelösten Bestandteile rasch auf eine Nutsche. Ausbeute 0.2 g. Der Stoff ist im Vakuum unzersetzt sublimierbar. Farblose Nadeln aus Alkohol, welche bei 158—159° schmelzen. Die Substanz wirkt auf Goldchloridlösungen reduzierend.

0.0524 g Substanz gaben 0.1474 g CO_2 , 0.0402 g H_2O .

2.470 mg " " 0.336 cm^3 N (21°, 745 mm) (nach Pregl-Dumas).

$C_{12}H_{16}N_2$. Ber. C 76.54, H 8.57, N 14.89%.

Gef. C 76.72, H 8.39, N 15.49%.
