

Über das Dekahydro-1, 8-Naphthyridin und andere Naphthyridinabkömmlinge

Von

GEORG KOLLER und EHRENFRIED KANDLER

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1931)

Da die katalytische Entchlorung des 2, 4-Dichlor-1, 8-Naphthyridins mit Wasserstoff und Palladium¹ nur sehr bescheidene Ausbeuten an der Stammsubstanz, dem 1, 8-Naphthyridin, ergab, und wir für eine intensivere Untersuchung dieses kondensierten Ringsystems größere Mengen der Base benötigen, unternahmen wir den nicht aussichtslosen Versuch, den Dichlorkörper durch Perhydrierung mit Natrium und Alkohol in einen weitgehend gesättigten Naphthyridinabkömmling überzuführen und dieses Produkt durch katalytische Dehydrierung in das aromatische 1, 8-Naphthyridin umzuwandeln. Wenn dieser Zweck auch bisher nicht erreicht werden konnte, und es uns auf diesem Wege nicht gelungen ist, das 1, 8-Naphthyridin in größerer Menge zu gewinnen, so erscheint es uns jedoch für die Kenntnis bityklischer, stickstoffhaltiger Systeme von Bedeutung, unsere Untersuchungen mitzuteilen.

Die LADENBURGSCH^E Reduktion des 2, 4-Dichlor-1, 8-Naphthyridins (I) führte neben geringen Mengen noch sauerstoffhaltiger Verbindungen zu einer mit Wasserdämpfen leichtflüchtigen Base $C_8H_{16}N_2$, für welche nur zwei Konstitutionsformeln in Betracht kommen konnten, nämlich die eines Dekahydro-1, 8-Naphthyridins (II) oder die des Tetrahydropyridyl-propylamins (III). Wenn es auch aus gewissen Erfahrungstatsachen heraus sehr unwahrscheinlich war, daß in absolutem alkoholischem Medium die Spaltung eines Pyridinringes eintritt, und daß des weiteren ein Tetrahydropyridinabkömmling, der an sich gegen reduktive Einflüsse sehr empfindlich ist, die energische Reduktion mit Natrium unversehrt überdauern sollte, so haben wir doch versucht, experimentelle Tatsachen zu sammeln, die Formel (III) vollständig ausschließen sollten. Die Versuche, die Funktion der beiden Stick-

¹ G. KOLLER, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 1918.

stoffatome durch Benzoylierung, Methylierung oder Nitrosierung festzustellen, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis, da diese funktionellen Derivate der Base nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Es gelang uns jedoch, nach langen Bemühungen auf einem anderen Wege, den Nachweis zu führen, daß unsere Base zwei Stickstoffatome in zyklischer Bindung enthalten müsse.

Wird unsere Base nämlich unter gewissen Versuchsbedingungen mit Palladium dehydriert, so wurde mit befriedigender Ausbeute eine Verbindung $C_8H_{10}N_2$ gewonnen, die also zwar nicht mit 1,8-Naphthyridin identisch war, aber insoweit Einblick in die Bindungsverhältnisse der Ausgangsbasis gestattete, als sie noch beide Stickstoffatome enthält und, mit salpetriger Säure behandelt, ein Nitrosamin $C_8H_9ON_3$ gibt, also ein Stickstoffatom in tertiärer und das zweite in sekundärer Bindung enthalten mußte.

Ein primär gebundenes Stickstoffatom konnte nicht vorhanden sein, da sonst Stickstoffabspaltung eintreten müßte. Da dies nicht der Fall ist, so müssen die beiden Stickstoffe der Dehydrierungsbasis $C_8H_{10}N_2$ in zyklischer Anordnung vorliegen. Wir schreiben deshalb der wasserstoffärmeren Verbindung die Konstitution des Tetrahydro-1,8-naphthyridins (IV) und dem Nitrosamin Formel V zu. Wir fühlen uns weiterhin berechtigt, diese Anschauung auf unsere Base $C_8H_{16}N_2$ zu übertragen und sie als Dekahydro-1,8-naphthyridin aufzufassen.

Nachdem der Aufbau unserer Hydrierungsbasis $C_8H_{16}N_2$ klar geworden war, erschien es uns nicht ohne Interesse, das Verhalten dieser bityklischen Base, deren benachbarte Stickstoffatome sich gegenseitig beeinflussen mußten, bei der erschöpfenden Methylierung zu untersuchen.

Die Versuche, den Stoff durch stufenweise Methylierung in wohldefinierte Verbindungen überzuführen, scheiterten daran, daß Jodmethyl für sich bereits Gemische von Verbindungen sekundären, tertiären und auch quaternären Charakters erzeugte, welche, da sie ölige Konsistenz waren, und da wir konstant an Materialmangel zu leiden hatten, nicht getrennt werden konnten. Wir ließen deshalb, in der Hoffnung, eine einheitliche quaternäre Verbindung gewinnen zu können, Jodmethyl in Gegenwart von geglühter Pottasche auf das Dekahydro-naphthyridin in der Kälte einwirken. Es traten hierbei zwei Stoffe auf, welche durch Auskochen mit Chloroform dem Gemisch der anorganischen Salze entzogen werden konnten. In der Hauptmenge gewannen wir ein öliges und in ganz geringen Mengen ein kristallisiertes Jod-

methylat. Der Reinheitsgrad dieser Stoffe war jedoch für eine sichere Ermittlung der Bruttoformeln beider Körper nicht ausreichend, die Jodbestimmung ergab aber Werte, die mit hinreichender Sicherheit darauf hinwiesen, daß beide Stickstoffatome in beiden Jodmethylaten in quaternärer Form vorliegen mußten, daß also Dijodmethylate vorlagen.

Ob diese beiden Verbindungen stereochemisch verschieden sind oder nur strukturelle Unterschiede aufweisen, wurde von uns bisher nicht weiter untersucht. Wir haben im weiteren eine Trennung dieser Stoffe nicht durchgeführt, da sie beim weiteren Abbau identische Verbindungen geben.

Das Gemenge der Jodmethylate wurde in der Regel mit Silberoxyd entjodet und die Lösung der quaternären Basen im Vakuum bei 40° eingedampft. Auch bei dieser gelinden Temperatur tritt bereits ein teilweiser Zerfall ein, der beim Erhitzen ein vollständiger wird. Die öligen Abbaubasen wurden in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Es konnte in guten Ausbeuten ein Stoff gefaßt werden, der von petersilienähnlichem Geruch war und sehr unangenehme Eigenschaften aufwies. Die Salze dieser Base waren ölig, die Versuche, Platin- oder Goldsalze herzustellen, scheiterten an dem Reduktionsvermögen der Verbindung, deren Bruttoformel zu $C_{10}H_{17}N$ gefunden wurde. Der Stoff zeigt übrigens auch die Eigentümlichkeit, bereits nach Stunden durch Verharzung Kondensationsvorgängen zum Opfer zu fallen, ein Umstand, der uns zu raschester Untersuchung drängte.

Die Funktion des Stickstoffes dieser stark ungesättigten Base konnte folgend festgestellt werden. Sie gibt ein Jodmethylat, welches nach Entjodung mit Silberoxyd, Trimethylamin abspaltet und einen Brom rasch addierenden, dem Akrolein ähnlich riechenden Kohlenwasserstoff liefert. Beim EMDESCHEN Abbau dieses Jodmethylats wurde ebenfalls Trimethylamin und ein noch ungesättigter Kohlenwasserstoff gewonnen, eine Tatsache, die auf eine Häufung von Doppelbindungen im Molekül hinwies². Der Stickstoff mußte demnach in Form eines Dimethylaminrestes vorhanden sein. Unter Berücksichtigung der Bruttoformel und des Ausgangskörpers mußte ein dreifach ungesättigtes Dimethyloktylamin vorliegen. Die Möglichkeit, einen Piperidinabkömmling vor uns zu haben, ließ sich durch den Umstand ausschließen, daß unsere ungesättigte Base bei der Zinkstaubdestillation keine Spur

² H. EMDE, Arch. Pharmaz. 247, 1909, S. 380; Ber. D. ch. G. 42, 1909, S. 2590.

von Pyridin oder eines Pyridinabkömmlings ergab. Wir zogen daher Formel VI oder VII in Erwägung. Eine sichere Bestätigung der drei Doppelbindungen brachte die katalytische Hydrierung mit Wasserstoff und Platinoxid³, welche unter Aufnahme von ungefähr sechs Atomen Wasserstoff zu einer stabilen Base $C_{10}H_{23}N$ führte, deren Goldsalz und Jodmethylat wohlcharakterisierte Verbindungen vorstellten.

Diese gesättigte Base konnte nur ein Dimethyl-oktylamin sein, dem Formel VIII oder IX zukommen konnte. Für die Erkenntnis der Vorgänge, welche die Ringspaltung des 1,8-Dekahydronaphthyridins begleiteten, erschien es uns nicht unwesentlich, die Konstitution dieser Base durch Synthese festzulegen.

Der Aufbau des (4-Methyl-*n*-heptyl)-dimethylamins konnte auf folgendem Wege erreicht werden:

Methylpropylazetessigester (X) wurde nach BOUVALT-BLANC⁴ unter Abspaltung des Azetylrestes in das 2-Methyl-*n*-pentanol-(1) (XI) übergeführt und dieser Alkohol durch Behandeln mit Jod und rotem Phosphor in das entsprechende Jodid (XII) umgewandelt. Durch neuerliche Kondensation mit Azetessigester wurde der 2-Methyl-*n*-pentylazetessigester (XIII) gewonnen, der uns durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das 4-Methyl-*n*-heptanol-(1) lieferte (XIV). Durch Einwirken von Jod und rotem Phosphor konnte dieser Alkohol zum 4-Methyl-*n*-heptyl-jodid-(1) (XV) umgesetzt werden, welches durch Erhitzen mit alkoholischer Dimethylaminlösung in eine leichtflüssige Base, das (4-Methyl-*n*-heptyl)-dimethylamin (VIII), überging. Der Kochpunkt dieses Stoffes war ähnlich dem Kochpunkt unserer hydrierten Abbau-base $C_{10}H_{23}N$, doch erwiesen sich die Goldsalze und Jodmethylate nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt verschieden.

Wir wandten uns deshalb der Synthese der isomeren symmetrisch gebauten Base, des 2-Propyl-*n*-pentyl-dimethylamins (IX), zu.

Dipropylelessigsäure, die wir nicht wie FÜRTH durch Einwirken von Zink auf Malonester und Propyljodid⁵, sondern aus Malonester, Propylbromid und Alkoholatlösung, Verseifung des

³ R. ADAMS und R. L. SHRINER, Journ. Amer. Soc. 45, 1923, S. 2171.

⁴ BOUVALT-BLANC, Compt. rend. 137, 1903, S. 328; Bull. soc. chim. (3) 31, 1904, S. 1215.

⁵ E. FÜRTH, Monatsh. Chem. 9, 1888, S. 318, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 97, 1888, S. 318.

Dipropylmalonesters und Entkarboxylierung der so gewonnenen Dipropylmalonsäure bereitet hatten, (XVI), wurde mit Hilfe von Alkohol und Salzsäure in den Äthylester übergeführt⁶, welcher durch Reduktion mit Natrium und Alkohol mit guten Ausbeuten 2-Propyl-*n*-pentanol-(1) (XVII) lieferte. Dieser Alkohol ließ sich durch Einwirken von Jod und rotem Phosphor in das 2-Propyl-*n*-pentyljodid-(1) (XVIII) überführen, welches sich durch Erhitzen mit alkoholischer Dimethylaminlösung zum 2-Propyl-*n*-pentyl-dimethylamin (IX) umsetzen ließ. Diese Verbindung zeigte denselben Siedepunkt wie unsere hydrierte Abbaubase und gab ein Goldsalz und Jodmethylat, welche nach Kristallgestalt und Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt mit den entsprechenden Verbindungen unserer hydrierten Abbaubase identisch waren. Letztere war demnach als das 2-Propyl-*n*-pentyl-dimethylamin erkannt, während der beim Abbau gewonnenen ungesättigten Verbindung die Formel eines 2-Propenyl-pentadienyl-dimethylamins zukommen mußte, in welchem die Lage der Doppelbindungen durch folgende Überlegungen auf zwei Möglichkeiten festgelegt erscheint. Es sind von vornherein die Anordnungen VI, XIX, XX der drei Doppelbindungen denkbar. Diejenige Struktur, welche das Kohlenstoffatom, das den Dimethylaminrest trägt, doppelt gebunden enthält, ist als unmöglich anzusehen, da ein solcher Stoff unter dem Einfluß von verdünnten Mineralsäuren sofort seinen Stickstoff verlieren müßte.

Unserer ungesättigten Abbaubase ist daher die Formel eines 2-Propenyl-pentadienyl-dimethylamins (VI) oder (XX) zuzuschreiben, wobei uns (XX) wahrscheinlich erscheint.

Weiteren Einblick in den Abbauvorgang des Dekahydro-1, 8-naphthyridins gewährte die Untersuchung der bei Zersetzung der diquarternären Basen auftretenden leichtflüchtigen basischen Nebenprodukte. Aus den salzsauren Lösungen nach dem Abbau konnte hauptsächlich Trimethylaminchloraurat isoliert werden, welches übrigens im evakuierten Röhrchen einen Zersetzungspunkt aufwies, der mit der in der Literatur angegebenen Konstanten nicht in Einklang steht.

Die Mutterlaugen nach dem Trimethylamin-chloraurat enthielten ferner geringe Mengen von Dimethylamin in Form seines unreinen Goldsalzes, welches wir durch Zersetzen mit Lauge und

⁶ BURTON, Am. Chem. J. 3, S. 389.

m-Nitrobenzoylierung exakt als *m*-Nitrobenzoesäure-dimethylamid nachweisen konnten.

Überblickt man diese experimentellen Befunde, so ergibt sich für den HOFMANNSCHEM Abbau unserer Dekahydrobase folgende Formulierung.

Das Auftreten von Trimethylamin weist mit Sicherheit darauf hin, daß auch unter so milden Methylierungsbedingungen, wie es die Einwirkung von Jodmethyl und Kaliumkarbonat in der Kälte vorstellt, zum Großteil bereits eine Ringspaltung am Dekahydronaphthyridinkomplex auftritt, wobei ein Stickstoffatom durch das überschüssige Alkylierungsmittel in die trimethylierte Ammoniumform übergeführt wird, XXI, XXII, XXIII, XXIV. Es wäre natürlich auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß diese Ringöffnung nicht zwischen 1, 2, sondern zwischen Stickstoffatom und dem den beiden Ringen angehörigen tertiären Kohlenstoffatom eintritt, ein Vorgang, der zum selben ungesättigten Abbaumin führen müßte.

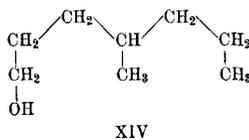
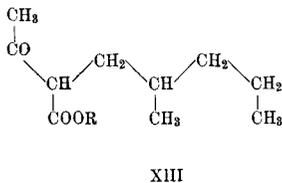
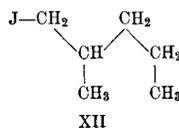
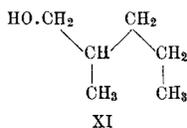
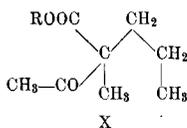
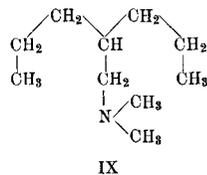
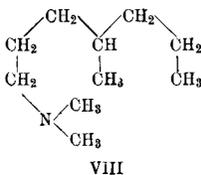
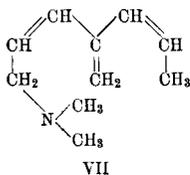
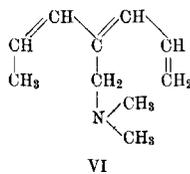
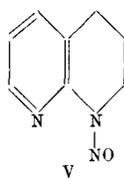
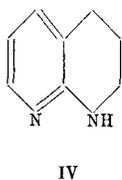
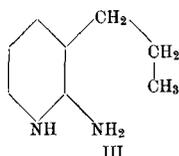
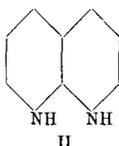
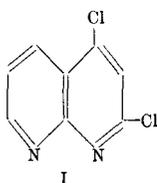
Die durch Entjodung des di-quaternären Ammoniumjodids (XXIV) gebildete Base XXV dürfte beim thermischen Zerfall folgende Abbaustufen durchlaufen: XXVI, XXVII. Die Verschiebung der Doppelbindung im Ringe von Stellung 2,3 nach Stellung 3,4, wie die Formel XXVII aufweist, ist deshalb anzunehmen, weil sonst bei der Aufspaltung des zweiten Ringes der Stickstoff an ein Kohlenstoffatom zu stehen käme, welches doppelt gebunden ist, ein Umstand, der den Dimethylaminrest ebenfalls vom Kohlenstoffgerüst ablösen müßte. Diese Richtung des Abbaues dürfte ebenfalls eintreten, wofür das Auftreten geringer Mengen indifferenten Stoffe und, wie bereits erwähnt, geringer Mengen von Dimethylamin spricht. Die Hauptmenge der diquaternären Basen wird jedoch zu XXVI umgesetzt und das so gebildete Produkt unter neuerlicher Ringspaltung zu unserem 2-Propenyl-pentadienyl-dimethylamin (XX) abgebaut.

Wenn wir auch diese Abbaustufen nicht fassen konnten, so erscheint uns doch diese Reaktionsfolge durch die Erkenntnis der endgültig auftretenden Reaktionsprodukte so weitgehend gesichert, daß eine Formulierung, wie sie von uns durchgeführt wurde, berechtigt erscheint.

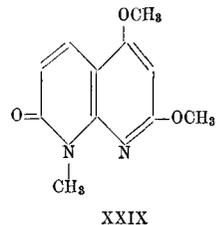
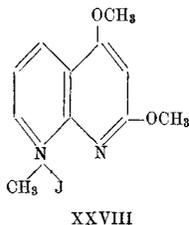
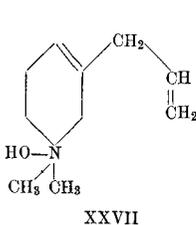
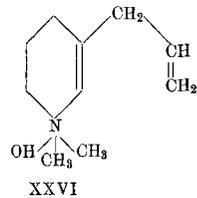
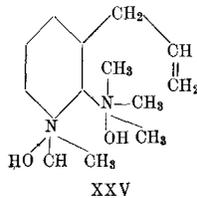
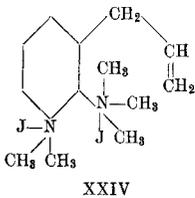
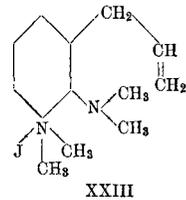
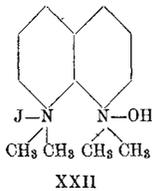
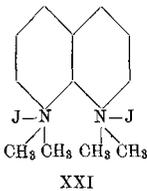
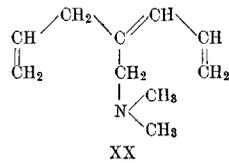
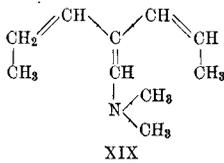
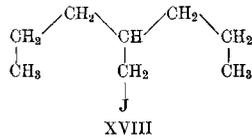
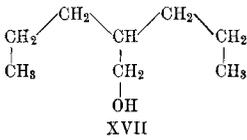
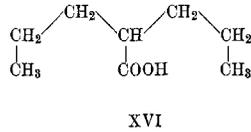
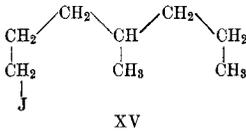
Ein anderes, nicht uninteressantes Derivat des 1,8-Naphthyridins gewannen wir durch Oxydation des 2,4-Dimethoxy-1,8-naphthyridinjodmethylats-(8) (XXVIII) mit Ferrizyankalium in

alkalischer Lösung, eine Reaktion, die in den Händen DECKERS⁷ zur Auffindung der 1-Alkyl-2-Pyridone als Oxydationsprodukte der Zyklaminole geführt hatte⁷. Wir gewannen durch diesen Oxydationsvorgang eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_3N_2$, der wir die Konstitution eines 2,4-Dimethoxy-8-methyl-1,8-naphthyridons - (7) (XXIX) zuschreiben.

Dem Jodmethylat des 2,4-Dimethoxy-1,8-naphthyridins kann deshalb nur die Formel XXVIII zukommen, da eine Naphthyridonbildung bei Anlagerung von Jodmethyl an Stellung -1 unter Intaktbleiben der Methoxygruppen nicht eintreten könnte.



⁷ H. DECKER, Ber. D. ch. G. 25, 1892, S. 444; J. prakt. Chem. (2) 47, 1893, S. 29.



Experimenteller Teil.

Dekahydro-1,8-naphthyridin.

1 g 2,4-Dichlor-1,8-naphthyridin wurde in 50 cm³ absolutem Alkohol gelöst und in rascher Folge 5 g metallisches Na-

trium eingetragen. Es wurden dann am kochenden Wasserbade noch 60 cm^3 Alkohol hinzugefügt und bis zur vollständigen Lösung des Metalls gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und der Alkohol sowie leichtflüchtige Basen mit Dampf übergetrieben. Bereits jetzt schieden sich im Kühler weiße Kristallnadeln ab. Das Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und diese Lösung des Chlorhydrats im Vakuum am Wasserbade eingekocht. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, dann mit fester Kalilauge unter Kühlung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das mit fester Lauge getrocknete Extraktionsmittel hinterließ 0.25 g einer weißen, kristallisierten Base, der ein von öligen Verunreinigungen herkommender piperidinähnlicher Geruch anhaftete. Der Stoff zeigt außerordentliches Sublimationsvermögen. Bereits bei 68° unter einem Drucke von 16 mm beginnt die Sublimation bemerkbar zu werden. Nach zweimaligem Sublimieren lag der Schmelzpunkt bei $116\text{--}117^\circ$. Durch Umlösen aus leichtsiedendem Petroläther, aus welchem die Verbindung in weißen, seidenglänzenden Nadeln anschließt, wurde der Schmelzpunkt $119\text{--}121^\circ$ erreicht.

3.741 mg Substanz gaben (nach PREGL) 9.400 mg CO_2 und $3.857\text{ mg H}_2\text{O}$
 6.010 mg „ „ (nach PREGL-DUMAS) $1.085\text{ cm}^3\text{ N}$ (749 mm , 27°)
 3.401 mg „ „ in 30.503 mg Kampfer (nach RAST) 28° Depression.
 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$. Ber. C 68.52 , H 11.50 , N 19.98% ; $M = 140$.
 Gef. C 68.53 , H 11.54 , N 19.56% ; $M = 159$.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure, von Jodmethyl, welches bereits in der Kälte in Reaktion tritt, bei Benzoylierung konnten nur ölige Verbindungen gewonnen werden.

Die wässerigen Rückstände nach dem Abblasen der Base $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$ ließen durch Ausäthern eine noch sauerstoffhaltige Verbindung gewinnen, die, abermals mit Natrium und Alkohol reduziert, eine neuerliche Menge der mit Wasserdampf flüchtigen Verbindung lieferte. Wir haben dieses Nebenprodukt, welches wahrscheinlich ein partiell reduziertes Oxy- oder Methoxy-1,8-naphthylidin vorstellen dürfte, nicht weiter untersucht.

Dehydrierung.

1 g des Dekahydro-1,8-naphthylidins wurde mit 0.1 g fein verteiltem Palladium, wie es durch kalte Reduktion von Palladiumchlorür mit Formaldehyd gewonnen wird, in einem Kugelrohr, das mit einem Absorptionsgefäß, welches verdünnte Salz-

säure enthielt, verbunden war, im Metallbade erhitzt. Bei 180° war fast noch keine Gasentwicklung zu bemerken. Bei 220° setzt eine Gasentwicklung ein, die nach zwei Stunden fast nachgelassen hat. Während des Vorganges traten in der Vorlage schwere Dämpfe auf, die, wie es sich später zeigte, einer Ammoniakabspaltung ihre Entstehung verdanken. Der Rückstand im Kugelrohr stellte eine gelbliche, viskose Flüssigkeit vor, die bei 12 mm Druck und einer Temperatur von 80° keinen kristallisierten Körper übergehen ließ, ein Zeichen, daß weder 1,8-Naphthyridin noch sein totalhydrierter Abkömmling in bemerkenswerter Menge vorhanden sind. Es gingen jedoch bei dieser Temperatur kleine Mengen eines unangenehm pyridinähnlich riechenden Öles über, welches, an Menge gering, nicht weiter untersucht wurde. Nach fünfständigem Erhitzen destilliert bei dieser Temperatur nichts mehr ab. Bei 140—145° konnte eine neuerliche Fraktion gewonnen werden, die in der Kälte fast ganz fest wurde und in einer Menge von 0.74 g vorlag. Es bleibt ein gelber viskoser Rückstand, der bisher nicht weiter untersucht wurde. Die rohe Verbindung schmolz unscharf bei 55—60°. Aus tiefsiedendem Petroläther schied sich der Körper in prächtigen, an Kochsalz erinnernden treppenförmigen Kristallen ab, die mit Petroläther nachgewaschen wurden. Die Verbindung wurde abermals im Vakuum destilliert. Der nicht hygroskopische Stoff schmolz jetzt bei 68—70°. Die Analyse stimmte auf einen Körper $C_8H_{10}N_2$.

5.096 mg Substanz gaben (nach PREGL) 13.45 mg CO_2 und 3.450 mg H_2O

2.820 mg „ „ (nach PREGL-DUMAS) 0.51 cm^3 N (740 mm, 16°)

1.717 mg „ „ in 21.990 mg Kampfer (nach RAST) 22° Depression.

$C_8H_{10}N_2$. Ber. C 71.60, H 7.53, N 20.88%; $M = 134$.

Gef. C 71.98, H 7.57, N 20.41%; $M = 142$.

P i k r a t.

Eine kleine Menge der bei 70° schmelzenden Base wurde in wenig Äther gelöst und so lange eine Auflösung von Pikrinsäure in Äther hinzugefügt, als eine weitere Fällung auftrat. Das gelbe Pikrat wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Der Stoff wurde durch Umlösen aus Alkohol in Form von Nadeln gewonnen, die bei 231° im evakuierten Röhrchen schmolzen.

4.724 mg Substanz gaben (nach PREGL-DUMAS) 0.793 cm^3 N (745 mm, 17°).

$C_{14}H_{13}O_7N_5$. Ber. N 19.28%.

Gef. N 19.02%.

Nitrosierung.

0.22 g der Dehydrierungsbase, Schmelzpunkt 70°, wurden mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert und eine Lösung von 0.5 g Kaliumnitrit in 5 cm³ Wasser unter Eiskühlung hinzugefügt. Die lachsgelbe Lösung wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd möglichst von Stickoxyden unter leichtem Erwärmen befreit. Es wurde hierauf rasch abgekühlt, mit Pottasche alkalisch gemacht und wiederholt ausgeäthert. Das Lösungsmittel wurde mit Pottasche getrocknet. Es hinterließ beim Abdestillieren ein gelbliches Öl, welches sofort zu gelblichen Nadeln erstarrte. Ausbeute 0.21 g. Das Nitrosamin wurde zur Entfernung geringer ölicher Beimengung mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge von tiefsiedendem Petroläther aufgeköcht und die Suspension erkalten gelassen. Der durch Dekantation gereinigte Körper wurde nun aus tiefsiedendem Petroläther umgelöst. Gelbe Nadeln, die bei 79—81° schmolzen. Die Analyse zeigte, daß eine Verbindung C₈H₉NO₃ vorlag, also Nitrosaminbildung eingetreten ist.

3.550 mg Substanz gaben (nach PREGL) 7.726 mg CO₂ und 1.887 mg H₂O
 3.112 mg „ „ (nach PREGL-DUMAS) 0.730 cm³ N (740 mm, 22°)

C₈H₉ON₃. Ber. C 58.86, H 5.58, N 25.76%.
 Gef. C 59.35, H 5.94, N 25.73%.

Untersuchung der bei der Dehydrierung auftretenden leichtflüchtigen Basen.

Die salzsauren Lösungen der Vorlage wurden im Vakuum eingedunstet, wobei ein Salzurückstand blieb, der sich durch Schütteln mit *m*-Nitrobenzoylchlorid, Äther und Lauge in ein in Nadeln kristallisierendes Produkt überführen ließ, welches bei 139.5° schmolz und, mit *m*-Nitrobenzoesäureamid, Schmelzpunkt 140°, gemischt, keine Depression ergab. Bei dem Dehydrierungsvorgange wird demnach eine geringe Menge des Dekahydro-1,8-naphthyridins weitergehend verändert.

Goldsalze des Dekahydro-1,8-naphthyridins.

Es ist nicht ohne Interesse, daß die beiden Stickstoffatome unserer Base zur Salzbildung befähigt erscheinen. Wird nämlich eine kleine Menge unserer totalhydrierten Verbindung in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit einer überschüssigen Menge von Goldchloridlösung versetzt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag eines Goldsalzes, welches unter dem

Mikroskope baumblattähnliche Blättchen vorstellt. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag unter Schwärzung und Zersetzung bei 135°. Die Analyse zeigte, daß ein nicht ganz analysenreines Di-goldsalz vorliegt.

0·0867 g Substanz gaben beim Veraschen 0·0424 g Au.

$C_8H_{18}Au_2N_2Cl_8$. Ber. Au 48·09 %.

Gef. Au 48·90 %.

Diese Verbindung ist nicht sehr beständig, sie verliert bei längerem Erwärmen Salzsäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wurde eine Lösung erhalten, die in der Kälte ein Goldsalz kristallisiert abschied, welches unter dem Mikroskop die Gestalt quadratischer Blättchen zeigte und nur mehr ein Goldatom auf das Molekül bezogen, enthielt.

Schmelzpunkt 166—167° unter Zersetzung. Die bei 100° im Vakuum getrocknete Substanz wurde zur Analyse gebracht.

0·0531 g Substanz gaben beim Veraschen 0·0218 g Au.

$C_8H_{17}AuN_2Cl_4$. Ber. Au 41·07 %.

Gef. Au 41·05 %.

Quaternäre Methylierung des Dekahydro-1,8-naphthyridins.

Nachdem wir einige Versuche unternommen hatten, unsere Verbindung mit Jodmethyl in Gegenwart von Natriumalkoholat zu methylieren, gingen wir zu einer vorsichtigeren Methode über, nämlich der Einwirkung von Jodmethyl in Methylalkohol als Methylierungsmedium bei Anwesenheit von Kaliumkarbonat.

0·311 g Substanz wurden in 20 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst, 1·7 g frischgeglühte Pottasche und überschüssiges Jodmethyl hinzugefügt. Nach 72 Stunden wurde die gelbliche Flüssigkeit filtriert und der Alkohol im Vakuum bei gelinder Temperatur entfernt. Der viskose Rückstand, der mit kristallinischen Aggregaten durchsetzt war, wurde so lange mit heißem Chloroform ausgezogen, als noch nennenswerte Mengen organischer Substanz gewonnen wurden. Um diesen Extraktionsvorgang zu beschleunigen, empfiehlt es sich, den Kolbenrückstand neuerlich mit Methylalkohol zu verrühren und neuerlich im Vakuum zur Trockene zu bringen. Die Chloroformauszüge wurden abdestilliert. Sie hinterließen ein gelbliches Öl, welches beim längeren Stehen zum Teile zu körnigen Kristallen erstarrte. Gesamtausbeute an quaternären Verbindungen 0·96 g.

Das Gemenge der Jodmethylate wurde mit absolutem Äthylalkohol aufgenommen und kristallisieren gelassen. Die warzigen Kriställchen wurden abgesaugt. Ausbeute 0.2 g. Nach abermaligem Umlösen wurde der Schmelzpunkt bei 218° (evakuiertes Röhrchen) gefunden.

Die bei 100° im Vakuum getrocknete Substanz gab Jodwerte, die erkennen ließen, daß ein Dijodmethylat vorlag, dessen Jodgehalt jedoch nicht auf ein 1, 8-Dimethyl-dekahydro-1, 8-naphthyridin-dijodmethylat, sondern auf eine höher methylierte Verbindung hinwies.

0.0718 g Substanz gaben 0.0702 g AgJ (entsprechend 52.85% Jod). (Auf ein normales Dijodmethylat $C_{12}H_{26}N_2J_2$ berechneten sich 56.15% Jod.)

Die vorliegende Verbindung verdankt ihre Entstehung mit Sicherheit einer bereits eingetretenen Ringspaltung und weiteren Methylierung. Auf ihre Konstitution sind wir nicht näher eingegangen.

Die alkoholischen Mutterlaugen nach dem Dijodmethylat, Schmelzpunkt 218°, wurden im Vakuum eingedampft und nach längerer Zeit neuerlich abgeschiedene geringe Mengen kristallisierter Substanz nach neuerlichem Anreiben mit wenig Alkohol abgesaugt. Die so gewonnenen alkoholischen Lösungen wurden vom Alkohol befreit. Es blieb ein gelblicher Syrup, der auch nach Wochen keinen Ansatz zur Kristallisation zeigte. Wir führten eine Jodbestimmung der rohen Substanz durch, welche einen Jodgehalt aufwies, der bis 2% an den Jodwert des kristallisierten Jodmethylats heranreichte.

Bei unseren ersten Versuchen haben wir beide Jodmethylate für sich nach HOFMANN abgebaut und gewannen dasselbe ungesättigte Amin. Wir haben deshalb in der Folge die langwierige und verlustreiche Trennung der Dijodmethylate einerseits von den anorganischen Salzen sowie andererseits voneinander unterlassen. Es wurde auf folgende Weise verfahren:

2 g Dekahydro-1, 8-naphthyridin wurden in 80 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und 20 g Jodmethyl hinzugefügt. Nach Zugabe von 10 g Pottasche blieb die Flüssigkeit 72 Stunden stehen. Zur teilweisen Ausfällung anorganischer Salze wurden 20 cm³ Äther hinzugefügt, filtriert und die gelbliche Lösung im Vakuum eingedampft. Der sirupöse Rückstand wurde in 100 cm³ Wasser gelöst und so lange in kleinen Portionen feuchtes Silber-

oxyd eingetragen, bis die Flüssigkeit schokoladefarbig blieb. Ein großer Überschuß von Silberoxyd wurde vermieden, um eventuelle Oxydationen auf ein Mindestmaß herunterzusetzen. Nach kurzem Stehen (fünf Minuten) wurde filtriert und die gelbliche Lösung, die nur einen schwachen Amingeruch aufwies, portionenweise in ein Fraktionierkölbchen gebracht, welches mit einem Kühler verbunden war, der weiterhin einen Vorstoß, der in verdünnte Salzsäure tauchte, trug. Die ganze Apparatur wurde evakuiert und mit Hilfe eines Tropftrichters in das Kölbchen, welches in einem kochenden Wasserbad erhitzt wurde, die Lösung der quaternären Basen in dem Tempo zutropfen gelassen, als Verdampfung erfolgte. Mit dem übergehenden Wasser tritt ein gelbliches Öl auf, welches sich in der verdünnten Salzsäure fast klar löst. Ist die ganze Flüssigkeit eingedampft, so wird der Rückstand langsam bis auf 200° erhitzt, um die Zersetzung zu vervollständigen. Die salzsaure Lösung der basischen Stoffe wurde dreimal mit nicht zu wenig Äther ausgeschüttelt, um indifferente Anteile aufzunehmen. Die wässrige Lösung wurde dann mit Pottasche übersättigt und mit wenig Äther wiederholt ausgeäthert. Das Extraktionsmittel hinterließ nach dem Trocknen mit Pottasche ein intensiv narkotisch riechendes Öl, welches bei längerem Stehen einen petersilienähnlichen Geruch annahm. Die Verbindung ging im Vakuum bei 11 *mm* bei 74—85° über, wobei ein viskoser Rückstand blieb. Ausbeute 0·95 *g*. Bei abermaliger Destillation lag der Kochpunkt (11 *mm*) bei 82—83°. Die Base färbt sich bei längerem Stehen gelb und setzt braune Harze ab. Die Analyse der Verbindung weist auf einen Stoff C₁₀H₁₇N hin.

0·1346 *g* Substanz gaben 0·3920 *g* CO₂ und 0·1378 *g* H₂O.

C₁₀H₁₇N. Ber. C 79·41, H 11·32%.

Gef. C 79·43, H 11·46%.

Die Verbindung reduziert Goldchlorid und gibt ein öliges Pikrat. Von Interesse für die Bindungsart des Stickstoffes war das Verhalten gegen Jodmethyl. Wird unsere Base mit Jodmethyl in Äther zusammengebracht, so beginnt sofort die Abscheidung einer weißen Masse, die anscheinend nicht kristallinisch ist. Sie wurde abgesaugt und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Die rohe Verbindung wurde in Wasser gelöst und eine Jodbestimmung durchgeführt.

0·1400 *g* Substanz gaben 0·1096 *g* AgJ.

C₁₁H₂₀NJ. Ber.: J 43·30%.

Gef.: J 42·32%.

Abbau des Jodmethylats.

Eine kleine Menge des Salzes wurde in wässriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd entjodet und in einer Apparatur, die der beim Abbau der Dijodmethylate verwendeten ähnlich war, eingedampft und zersetzt. Es wurde ein nach Akrolein riechender Kohlenwasserstoff und Trimethylamin erhalten, welches über das Goldsalz nachgewiesen wurde. Unsere Base konnte demnach den Stickstoff nur in Form eines Dimethylaminrestes enthalten.

Charakteristisch verlief der Abbau des Jodmethylats nach EMDE. Bereits der Entdecker dieser Abbaumethode quaternärer Salze hatte festgestellt, daß besonders Reste mit Doppelbindungen am Stickstoff, letzteren unter der reduzierenden Wirkung von Natriumamalgam leicht abspaltbar machen. Unsere Verbindung ließ sich nach Erwärmen auf diesem Wege zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff und Trimethylamin abbauen.

0.7 g unseres Jodmethylats wurden in wenig Wasser gelöst und 80 g 4%iges Natriumamalgam hinzugefügt. Nach Zugabe etlicher Tropfen Methylalkohols wurde drei Stunden im Wasserbade erhitzt und die entweichenden Gase in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Hierauf wurde mit Dampf ein flüchtiger Kohlenwasserstoff übergetrieben, der mit Äther aufgenommen wurde. Er ist noch ungesättigt, da er noch begierig Brom addiert. Ein kristallisiertes Derivat konnten wir nicht gewinnen. In der zurückbleibenden wässrigen Lösung ließ sich Trimethylamin über das bei 257° schmelzende Goldsalz (evakuiertes Röhrchen) nachweisen.

Katalytische Hydrierung der ungesättigten
Abbaubase $C_{10}H_{17}N$.

0.06 g Platinoxid wurden in 5 cm³ Eisessig (Kahlbaum) suspendiert und in einer Schüttelente mit Wasserstoff gesättigt. Hierauf wurden 0.817 g der ungesättigten Base in 20 cm³ Eisessig unter Kühlung gelöst und zum Katalysator geschüttet. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt äußerst rasch. Es wurden insgesamt 408 cm³ Wasserstoff (756 mm, 20°) aufgenommen, während sich theoretisch 401 cm³ (6 Atome H) errechnen lassen. Die essigsäure Lösung wurde in wenig Wasser ausgegossen, mit Salzsäure versetzt und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Hierauf wurde die wässrige Phase mit fester Lauge unter Eiskühlung stark alkalisch gemacht und das abgeschiedene narkotisch riechende Öl

mit wenig Äther aufgenommen. Der mit Kali getrocknete Äther hinterließ beim Abdestillieren 0·5 g eines fast farblosen Öles, welches unter einem Drucke von 27 mm bei 77—80° kochte. Die Verluste bei der Destillation sind groß.

0·1071 g Substanz gaben 0·3014 g CO₂ und 0·1378 g H₂O.

C₁₀H₂₃N. Ber. C 76·34, H 14·76%.

Gef. C 76·75, H 14·40%.

Goldsalz der gesättigten Base C₁₀H₂₃N.

Eine kleine Menge der Base wurde in wenig Wasser gelöst und so lange Salzsäure hinzugefügt, bis Kongopapier stark gebläut wird. Die Lösung wurde hierauf mit einer überschüssigen Goldchloridlösung versetzt. Das sich sofort abscheidende Goldsalz wurde aus Wasser, dem eine geringe Menge Salzsäure zugefügt war, umgelöst. Der Stoff stellt nach zweimaligem Um-lösen dünne glänzende Blättchen vor, die im evakuierten Röhren bei 158—160° schmolzen.

3·812 mg Substanz gaben (nach PREGL) 3·420 mg CO₂ und 1·698 mg H₂O

0·0646 g „ „ beim Veraschen 0·0256 g Gold.

C₁₀H₂₄NAuCl₄. Ber. C 24·13, H 4·86, Au 39·66%.

Gef. C 24·46, H 4·98, Au 39·62%.

Jodmethylat der gesättigten Abbaubase.

Eine kleine Menge der hydrierten Abbaubase wurde in einem Kölbchen mit überschüssigem Jodmethyl zusammengebracht. Es beginnt sofort eine kristallinische Abscheidung der quaternären Verbindung. Das Methylierungsmittel wurde nach 24 Stunden im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Essigester scheiden sich glänzende Blättchen des Jodmethylats ab, welche abgesaugt wurden. Die Verbindung zersetzte sich bei 212° im evakuierten Röhren. Der Zersetzungspunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig.

Untersuchung der beim Abbau des Dekahydro-1,8-naphthyridins auftretenden leichtflüchtigen Basen.

Die alkalischen Flüssigkeiten, wie sie nach dem Ausäthern der ungesättigten Base C₁₀H₁₇N zurückblieben, wurden mit Salzsäure angesäuert und im Vakuum eingengt. Durch wiederholtes Absaugen der ausgeschiedenen Salzmassen, welche aus anorga-

nischen Stoffen bestanden, wurde eine Mutterlauge gewonnen, die die leichtlöslichen Aminchlorhydrate enthalten mußte. Diese Lösung wurde im Vakuum staubtrocken gemacht und wiederholt mit hochprozentigem Alkohol ausgekocht. Der sirupöse Alkoholrückstand wurde in wenig Wasser gelöst, sodann auf feste Kalilauge getropft und die in Freiheit gesetzten Amine mit Hilfe von Wasserstoffgas, welches im langsamen Tempo durch die Apparatur geleitet wurde, in verdünnte Salzsäure übergetrieben. Die Lösung der Chlorhydrate wurde im Vakuum möglichst eingedampft und mit Goldchloridlösung gefällt. Durch Umlösen der Goldsalze aus Wasser wurde ein Goldsalz isoliert, welches bei 257° unter Zersetzung im evakuierten Röhrchen schmolz. Die Goldbestimmung zeigte, daß nur Trimethylaminchloraurat vorliegen konnte.

0·2485 g Substanz des bei 100° im Vakuum getrockneten Salzes gaben beim Veraschen 0·1233 g Au.

$C_3H_{10}NAuCl_4$. Ber. Au 49·41 %.

Gef. 49·62 %.

Zum Vergleiche bereiteten wir aus Trimethylaminchlorhydrat (Kahlbaum) das Chloraurat der Base und fanden den Zersetzungspunkt im evakuierten Röhrchen ebenfalls bei 257°. Die beiden Goldsalze gaben gemengt keine Depression des Zersetzungspunktes.

Dimethylamin.

Die Mutterlauge nach dem Trimethylamingoldsalz, welche das leichter wasserlösliche Salz des Dimethylamins enthalten konnten, wurden mit starker Lauge behandelt und die auftretenden Basen in verdünnte Salzsäure übergeleitet. Das Chlorhydratgemisch, welches zerfließlich war, wurde nach SPÄTH und MOSETTIG⁸ durch Behandeln mit *m*-Nitrobenzoylchlorid und Lauge in Gegenwart von Äther in das bei 84° schmelzende Dimethylamid der *m*-Nitrobenzoesäure übergeführt. Der Vergleich mit der aus *m*-Nitrobenzoylchlorid und Dimethylaminchlorhydrat gewonnenen Verbindung ergab keine Unterschiede.

Synthese des 4-Methyl-*n*-heptyl-dimethylamins.

2-Methyl-*n*-pentanol-(1), wie es nach BOUVAULT-BLANC durch Reduktion von Methyl-propylazetessigester mit Natrium und

⁸ E. SPÄTH und E. MOSETTIG, Liebigs Ann. 433, 1923, S. 151.

Alkohol gewonnen wurde, ließ sich durch Einwirken von Jod und rotem Phosphor in das entsprechende Jodid überführen.

3·2 g roter Phosphor wurden in einem Kölbchen mit 28 g des Alkohols übergossen und im Laufe einer Stunde unter Umschütteln 37 g Jod eingetragen. Während anfangs unter Wasserkühlung gearbeitet wurde, wird schließlich zur Beendigung der Reaktion eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Nun wird das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen und das Jodid aus der mit Bikarbonat abgestumpften Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird zur Entfernung von freiem Jod mit Natriumbisulfatlösung und hierauf nochmals mit Kaliumbikarbonatlösung durchgeschüttelt, abgekocht und der ölige, petroleumähnlich riechende Rückstand im Vakuum rektifiziert. Kp_{12} 53—55° (unkorr.), Ausbeute 34 g.

0·1014 g Substanz gaben (nach CARIUS) 0·1122 g AgJ.

$C_6H_{13}J$. Ber. J 59·86 %.

Gef. J 59·81 %.

2 - M e t h y l - n - p e n t y l - a z e t e s s i g e s t e r .

6·5 g Azetessigester wurden in eine Auflösung von 1·2 g Natrium in 25 cm^3 absolutem Alkohol eingetragen, sodann 10·6 g des 2-Methyl-n-pentyl-jodids-(1) hinzugefügt und das Ganze fünf Stunden am kochenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol in einem Kochsalzbade abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Durch wiederholtes Ausäthern wurde der Flüssigkeit der Ketonsäureester entzogen. Nach dem Trocknen mit Glaubersalz wurde der Ätherrückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Die Hauptmenge kochte bei 12 mm bei 120—124° (unkorr.).

0·1364 g Substanz gaben 0·3373 g CO_2 und 0·1248 g H_2O .

$C_{12}H_{22}O_2$. Ber. C 67·32, H 10·34 %.

Gef. C 67·44, H 10·24 %.

4 - M e t h y l - n - h e p t a n o l - (1) .

Eine Mischung von 20 g 2-Methyl-n-pentyl-azetessigester und 80 cm^3 absolutem Alkohol wurde unter Rückfluß in einem Ölbad auf ungefähr 100° gebracht und dann in rascher Folge 15 g blankes Natrium eingetragen. Als die Reaktion träge wurde, wurde abermals 10 g Natrium und so viel Alkohol hinzugefügt, daß das Endvolum ungefähr 350 cm^3 betrug. Während der Re-

aktion wurde die Temperatur langsam bis auf 130° gesteigert. Nach dem Lösen des Natriums (zwei Stunden) wird in die erstarrte Mischung etwas Wasser eingetragen und mit Dampf die Alkohole abgeblasen. Die Destillate werden ausgeäthert, die ätherischen Auszüge mit Pottasche getrocknet und das zurückbleibende Öl vorsichtig fraktioniert. Neben einer tiefkochenden Fraktion, die wahrscheinlich aus Kohlenwasserstoffen besteht, wurde die Fraktion 185—195° gesondert aufgefangen. Bei abermaliger Destillation ging die Hauptmenge bei 188—193° über. Infolge der geringen Substanzmenge war es uns nicht möglich, den Stoff schärfer zu fraktionieren. Farbloses, eigentümlich riechendes Öl. Ausbeute 6 g.

0·0789 g Substanz gaben 0·2135 g CO₂, 0·0992 g H₂O.

C₈H₁₈O. Ber. C 73·78, H 13·92.

Gef. C 73·80, H 14·07.

4 - M e t h y l - n - h e p t y l - j o d i d - (1).

0·6 g roter Phosphor wurden in einem Kölbchen mit 5·8 g des 4-Methyl-*n*-heptanols-(1) übergossen und im Laufe einer Stunde unter Wasserkühlung 6 g Jod eingetragen. Nach vierstündigem Stehen wurde die Mischung zwei Stunden im Ölbad auf 100—105° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde dann auf Eis gegossen und das Jodid mit Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ nach dem Schütteln mit Kaliumbikarbonatlösung, Bisulfit und neuerlich Bikarbonat und Trocknen mit Glaubersalz ein petroleumähnlich riechendes Öl, welches im Vakuum bei 13 mm scharf bei 92—95° überging. Ausbeute 6 g.

0·0882 g Substanz gaben (nach CARIUS) 0·0857 g AgJ.

C₈H₁₇J. Ber. J 52·88%.

Gef. J 52·52%.

4 - M e t h y l - n - h e p t y l - d i m e t h y l a m i n.

In einem Bombenrohr wurden 2 g 4-Methyl-*n*-heptyljodid mit 15 cm³ einer 10%igen alkoholischen Dimethylaminlösung zwölf Stunden auf 130—135° erhitzt. Das gelblich gefärbte Reaktionsgemisch wurde in wenig Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung indifferenten Stoffe etliche Male ausgeäthert. Hierauf wurden unter Eiskühlung die Basen mit festem Kali in Freiheit gesetzt und das narkotisch riechende Amin mit Äther aufgenommen. Der mit fester Lauge getrocknete

Äther hinterließ ein Öl, welches nach zweimaligem Destillieren bei 29 mm bei 75° sott.

0·1117 g Substanz gaben 0·3136 g CO₂ und 0·1472 g H₂O
 0·0646 g „ „ (nach DUMAS) 5·25 cm³ N (740 mm, 15°).
 C₁₀H₂₃N. Ber. C 76·34, H 14·76, N 8·91%.
 Gef. C 76·57, H 14·75, N 9·22%.

Goldsalz.

Eine kleine Menge der Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid versetzt. Das Goldsalz fiel im Gegensatz zum Goldsalz unserer gesättigten Abbaubase ölig aus und erstarrte erst nach langem Stehen kristallinisch. Das rohe Salz schmolz bei 43°. Es wurde aus heißem salzsäurehaltigem Wasser umgelöst. Es scheidet sich in der Hitze ölig ab, bei tieferer Temperatur aus großer Verdünnung in Blättchen. Schmelzpunkt 47 bis 49°.

0·0765 g Substanz gaben beim Veraschen 0·0306 g Au.
 C₁₀H₂₄NAuCl₄. Ber. Au 39·66%.
 Gef. Au 40·00%.

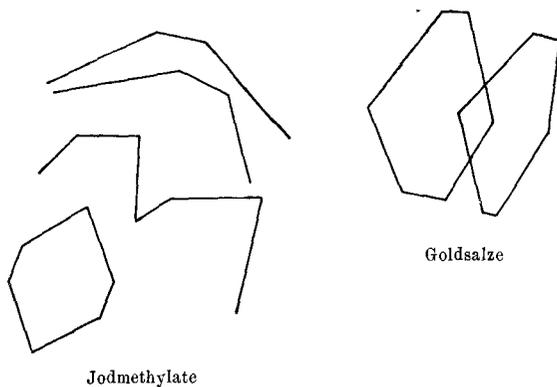


Fig. 1.

Jodmethylat.

Etliche Zentigramme der Base wurden in wenig Äther gelöst und überschüssiges Jodmethyl hinzugefügt. Nach mehreren Stunden hat sich die Flüssigkeit in einen Kristallbrei verwandelt, der im Vakuum vom Jodmethyl und Äther befreit wurde. Es wurde dann in wenig Alkohol gelöst und mit wenig Essigester versetzt. Im Gegensatz zur hydrierten Abbaubase C₁₀H₂₃N, welche unter diesen Versuchsbedingungen das Jodmethylat in kristallisierter

Form gewinnen läßt, trat keine Abscheidung der Verbindung ein. Erst auf Zusatz geringer Mengen von Äther traten glänzende Blättchen auf, welche abgesaugt wurden.

Der Stoff zerfließt an sehr feuchter Luft. Die Verbindung schmolz im evakuierten Röhrchen bei 185° unter langsamer Zersetzung mit dem Jodmethylat unserer hydrierten Abbaubase $C_{10}H_{23}N$, welches, wie bereits oben erwähnt, einen Zersetzungspunkt von 220° aufweist, gemischt, ergab sich ein Zersetzungspunkt von 170°. Die beiden Stoffe sind nicht identisch.

Synthese des 2-Propyl-*n*-pentyl-dimethylamins, Di-*n*-propyl-malonsäure-diäthylester.

Während FÜRTH diese Verbindung durch Einwirken von Zink auf Malonester und Propylbromid gewann, bedienen wir uns der normalen Synthese alkylierter Malonester, nämlich der Einwirkung von Propylbromid auf Dinatriummalonester. Da wir zu diesem Zwecke größere Mengen von *n*-Propylbromid benötigten und die Darstellung dieser Verbindung nach den Angaben der Literatur sehr umständlich ist, destillierten wir, ähnlich wie es bei der Darstellung von Äthylbromid geschieht, normalen Propylalkohol mit Schwefelsäure und Bromkali.

100 g des Alkohols wurden mit 110 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung gemischt, 75 cm^3 Eiswasser hinzugegossen und 100 g feingepulvertes Bromkali hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde einer langsamen Destillation unterworfen, das übergegangene Öl in Eiswasser aufgefangen, im Scheidetrichter abgetrennt, mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und destilliert. Kp. 71°. Ausbeute 94 g.

9.2 g Natrium (2 Atome) wurden unter Rückfluß in 150 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, 32 g Malonester und 60 g Propylbromid portionenweise hinzugegeben. Nach kurzem Stehen in der Kälte — das Reaktionsgemisch erwärmt sich von selbst — wird am Wasserbad so lange erhitzt, bis die Lösung nicht mehr alkalisch reagiert, was etliche Stunden benötigt. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser behandelt und mit Äther aufgenommen. Die mit Pottasche getrockneten Ätherauszüge hinterließen den rohen Ester, der fraktioniert destilliert wurde. Kp. 248—249°. Ausbeute 31.5 g.

Dipropylmalonsäure.

Wir haben die Verseifung des Esters im Prinzip nach FÜRTH⁸ Angaben durchgeführt, verfahren jedoch im besonderen folgend:

40 g des Dipropylmalonesters wurden mit 50 g KOH in 50 cm³ Wasser und so viel Alkohol, als nötig war, die Esterschicht zum Verschwinden zu bringen, im Wasserbad erhitzt. Nach mehreren Stunden wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt. Die in Freiheit gesetzten Säuren wurden mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Chlorkalzium getrockneten Ätherauszüge hinterließen beim Abdestillieren ein Öl, welches beim Anreiben mit wenig Chloroform zum Großteil kristallinisch erstarrte. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt und nach gutem Abpressen mit wenig Chloroform nachgewaschen. Durch Umlösen aus Chloroform wurde der von FÜRTH angegebene Schmelzpunkt 158° erreicht. Ausbeute 30% der Theorie.

Durch Kohlendioxidabspaltung wurde die entsprechende Dipropylelessigsäure Kp. 218° gewonnen.

Dipropylelessigsäureäthylester.

Dieser Stoff wurde, wie schon im allgemeinen Teil erwähnt, bereits von BURTON beschrieben. Da uns jedoch diese alte Vorschrift nicht zugänglich war, verfahren wir in folgender Weise:

11.7 g Dipropylelessigsäure wurden in 200 cm³ absolutem Äthylalkohol gelöst, hierauf wurde am kochenden Wasserbad vier Stunden lang gasförmige Salzsäure eingeleitet und dann unter langsamem Erkalten mit Salzsäure gesättigt.

Schließlich wurde in eine eiskalte Lösung von Kaliumbikarbonat, die noch reichlich Bodenkörper enthielt, ausgegossen und der Ester mit Äther aufgenommen. Der Kochpunkt der Verbindung wurde, entsprechend den Angaben von BURTON, bei 183° gefunden. Ausbeute 10.4 g.

2-Propyl-n-pentanol-(1).

17.2 g Dipropylelessigsäureäthylester wurden mit 80 cm³ absolutem Alkohol gemischt, im Ölbad auf 100° erhitzt und in rascher Folge 14 g Natrium eingetragen. Beim Nachlassen der Reaktion wurden abermals 50 cm³ Alkohol zugegossen und 4 g Natrium hinzugefügt. Es wurde dann auf 110° erhitzt und so

lange diese Temperatur beibehalten, bis alles Natrium gelöst war. Die in der Kälte erstarrte Flüssigkeit wird mit wenig Wasser versetzt und im Dampfstrom die Alkohole übergetrieben. Die Öltropfen enthaltenden Destillate wurden ausgeäthert, mit Pottasche getrocknet und langsam fraktioniert. Wir konnten durch Destillation einen Anteil von Kp. 179° herausfraktionieren, der pfefferminzähnlich roch. Ausbeute 8 g.

0·0843 g Substanz gaben 0·2279 g CO₂ und 0·1067 H₂O g.

C₈H₁₈O. Ber.: C 73·78, H 13·92%.

Gef.: C 73·73, H 14·16%.

2 - P r o p y l - n - p e n t y l - j o d i d .

1·2 g roter Phosphor wurden mit 10 g des 2-Propyl-*n*-pentanols-(1) übergossen und im Laufe einer Stunde langsam 10 g Jod eingetragen. Unter öfterem Umschütteln blieb die Mischung längere Zeit sich selbst überlassen. Nach zweistündigem Erwärmen auf 100° wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und das sich abscheidende Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Ausschütteln mit Bikarbonatlösung, Natriumbisulfitleuge und neuerlich Bikarbonat wurde der Äther mit Chlorkalzium getrocknet und abdestilliert. Ölige Flüssigkeit. Kp.₁₄ 90° (unkorr.), Ausbeute 13 g.

0·2233 g Substanz gaben (nach CARIUS) 0·2199 g AgJ.

C₈H₁₇J. Ber. J 52·88%.

Gef. J 53·22%.

2 - P r o p y l - n - p e n t y l - d i m e t h y l - a m i n .

5 g des 2-Propyl-*n*-pentyl-jodids-(1) wurden mit 30 cm³ einer 10%igen absolutalkoholischen Dimethylaminlösung im Bombenrohr 8 Stunden auf 130° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde in Wasser gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Nachdem durch Ausschütteln mit Äther die vorhandenen nichtbasischen Stoffe entfernt waren, wurde unter guter Kühlung mit fester Lauge stark alkalisch gemacht und die ölige Base mit Äther ausgeschüttelt. Der betäubend riechende Rückstand der mit fester Lauge getrockneten Ätherauszüge wurde im Vakuum destilliert. Kp. 74 bis 76° (unkorr.).

0·1072 g Substanz gaben (nach DUMAS) 8·4 cm³ N (754 mm, 17°).

C₁₀H₂₃N. Ber. N 8·91%.

Gef. N 8·97%.

Goldsalz des 2-Propyl-*n*-pentyl-dimethyl-
amins.

Eine kleine Menge der Base wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer wässerigen Lösung von Goldchlorid im Überschuß versetzt. Das Goldsalz wurde abgesaugt und aus leicht mit Salzsäure angesäuertem Wasser umgelöst. Glänzende, dünne Blättchen. Der Schmelzpunkt im evakuierten Röhrchen lag bei 160—161°. Mit dem Goldsalz unserer hydrierten Abbaubase $C_{10}H_{23}N$ vom Schmelzpunkt 158—160° gemischt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes.

0·0695 g Substanz gaben beim Veraschen 0·0275 g Au.

$C_{10}H_{24}NAuCl_4$. Ber. Au 39·66%.

Gef. Au 39·57%.

Jodmethylat des 2-Propyl-*n*-pentyl-dimethyl-
amins.

Die Base wurde in Äther mit Jodmethyl zusammengebracht und nach mehreren Stunden der Kristallbrei im Vakuum vom anhaftenden Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde dann in wenig warmem Alkohol gelöst und der Stoff durch Zugabe von wenig Essigester zur Kristallisation gebracht. Glänzende Blättchen. Die Verbindung zersetzt sich im evakuierten Röhrchen bei 215°. Mit dem Jodmethylat unserer hydrierten Abbaubase $C_{10}H_{23}N$ gemengt, ergab sich keine Senkung der Zersetzungstemperatur.

Wir haben des weiteren einen Vergleich sowohl der Jodmethylate als auch der Goldsalze hinsichtlich der Kristallgestalt durchgeführt und Gleichheit der Kristallformen festgestellt.

Wir halten aus diesen Gründen unsere hydrierte Abbaubase $C_{10}H_{23}N$ für identisch mit dem 2-Propyl-*n*-pentyl-dimethylamin.

2, 4-Dimethoxy-1, 8-naphthyridin-jod-
methylat-(8).

0·4 g Dimethoxy-naphthyridin wurden mit 4 cm^3 Jodmethyl zusammengebracht. Nach teilweiser Lösung erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Nadeln. Nach eintägigem Stehen wurden abermals 2 cm^3 Jodmethyl hinzugefügt. Das rohe Salz schmolz bei 190°. Es wurde durch Umlösen aus Alkohol der Schmelzpunkt 212° erreicht.

0·0877 g Substanz gaben (nach CARIUS) 0·0624 g AgJ.

$C_{11}H_{13}O_2N_2J$. Ber. J 38·22%.

Gef. J 38·46%.

2, 4 - D i m e t h o x y - 8 - m e t h y l - 1, 8 - n a p h t h y r i d o n (7).

0·5 g des Jodmethylats wurden in 20 cm^3 Wasser suspendiert und hiezu eine Auflösung von 3 g Kalilauge in 5 cm^3 Wasser gefügt. Die Suspension nimmt eine rötliche Farbe an, und es bilden sich rötliche Klümpchen, die mit Hilfe eines Glasstabes möglichst zerteilt werden. In dieses Gemisch wird in nicht zu kleinen Portionen eine Lösung von 1 g Ferrizyankalium in 15 cm^3 Wasser eingetragen. Es scheiden sich sofort gelbliche Nadeln ab. Nun wurde so lange gerührt, bis rote Teilchen nicht mehr wahrnehmbar waren. Der Brei wurde dann mit Äther ausgeschüttelt. Es wurde so eine fast farblose Kristallmasse gewonnen, die 0·31 g wog und bei 127—130° schmolz. Durch wiederholtes Umlösen aus Wasser wurde der Schmelzpunkt auf 137—138° hinaufgebracht. Der Stoff ist bei 12 mm unzersetzt destillabel. Weiße Nadeln.

3·804 mg Substanz gaben (nach PREGL) 8·368 mg CO_2 und 1·742 mg H_2O

0·0902 g „ „ (nach HERZIG und MEYER) 0·2870 g AgJ

6·488 mg „ „ (nach PREGL-DUMAS) 0·770 cm^3 N (750 mm, 28°)

0·0429 g „ „ (nach ZEISEL) 0·0932 g AgJ.

$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 59·97, H 5·49% ; 1 NCH_3 + 2 OCH_3 0·2886 g AgJ;
N 12·73, OCH_3 28·18%.

Gef. C 60·00, H 5·12% ; 1 NCH_3 + 2 OCH_3 0·2870 g AgJ;
N 12·78, OCH_3 28·68%.