

	0.5	1.5	2.5	3.5
Differenz der Spannungen bei gleicher Stromstärke für 1 kg/qcm und 200 kg/qcm $\Delta E = E_{p=1} - E_{p=200}$ in Volt	0.016	0.064	0.144	0.197
Gesparte elektr. Energie für $2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$, + F. ΔE :				
Joule	6180	24750	55700	76200
Liter-Atm.	63	244	578	752
Gesparte Kompressionsenergie von $p = 1$ auf $p =$ 200 kg/qcm, A = RT ln 200:				
für $2 H_2$ in Liter-Atm.	252	252	252	252
für O_2	126	126	126	126
Gesamtersparnis, + F. $\Delta E + A_2 H_2 + A_0 O_2$ in Liter-Atm. ...	441	622	956	1130

Unter den zahlreichen Vorschlägen für die technische Wasser-Elektrolyse finden sich auch solche, welche die Elektrolyse unter Druck ausführen wollen⁶⁾. Man sieht aus dem hier Mitgeteilten, daß der naheliegende Einwand gegen diese Vorschläge, der aus der Helmholtzschen Formel abgeleitet werden könnte, unzutreffend ist. Vielmehr zeigt der hier festgestellte Einfluß des Druckes auf die Überspannung, daß solche Verfahren erfolgreich sein können, vorausgesetzt, daß die Konstruktion der Apparate genügende Sicherheit verbürgt und eine ausreichende Trennung der Gase auch bei hohen Drucken erlaubt.

Wenn die hier gegebenen Betrachtungen zutreffen, so ist anzunehmen, daß die Differenz ΔE , d. i. die Differenz der bei gleicher Stromstärke unter verschiedenen Drucken erforderlichen Spannungen um so größer sein wird, je größer der irreversible Teil der aufgewendeten Arbeit, d. h., je größer die Überspannung ist. Versuche von Hrn. Jenckel mit wechselndem Elektrodenmaterial entsprechen dieser Voraussetzung.

Göttingen, März 1927.

194. B. Bobrański und E. Sucharda: Über eine Synthese des 1.5-Naphthyridins.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Lwów.]

(Eingegangen am 14. März 1927.)

Die zahlreichen, in den letzten Jahren durchgeföhrten Synthesen in der Naphthyridin-Reihe beweisen, daß die Synthese des freien 1.8-Naphthyridins als das interessanteste Problem in dieser Reihe anerkannt wird. Alle bisherigen Bestrebungen, zu diesem Ziele zu gelangen, sind jedoch, wie dies in den Abhandlungen von O. Seide¹⁾ und G. Koller²⁾ ausführlich beschrieben wurde, bisher erfolglos geblieben.

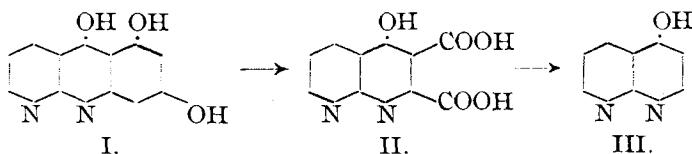
In den letztgenannten Veröffentlichungen fehlt leider die Erwähnung des von dem einen von uns³⁾ im Jahre 1920 erhaltenen 5-Oxy-1.8-naphthyridins, einer Verbindung, die von den bekannten Derivaten des 1.8-Naphthyridins der freien Base am nächsten steht. Zwecks Darstellung der genannten Verbindung wurde 2-Amino-nicotinsäure mit Phloroglucin kondensiert und das hierbei erhaltene 5.6.8-Trioxy-1.10-benzonaphthyridin (I) in

⁶⁾ Westphal Deutsch. Reichs-Pat. 135615, Vesme 351383, Lawaczeck 402150, Voigt 422530, Noeggerath Anmeldung 121, 13 Nr. 21904, 23943.

¹⁾ B. 59, 2465 [1926]. ²⁾ B. 60, 407 [1927].

³⁾ E. Sucharda, Kosmos, Lwów 1920, 123.

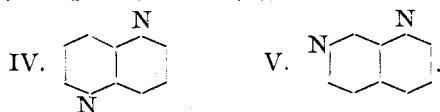
alkalischer Lösung zur 5-Oxy-1.8-naphthyridin-6.7-dicarbonsäure (II) oxydiert:



Die Säure wurde dann durch Erhitzen auf 304° in das 5-Oxy-1.8-naphthyridin (III) übergeführt, doch mußte seinerzeit wegen Mangels an Material der Versuch einer Reduktion dieser Verbindung zum 1.8-Naphthyridin unterbleiben.

Die Übertragung der Skraupschen und Döbner-Millerschen Chinolin-Synthesen auf das 2-Amino-pyridin, sowie die Versuche, vermittels anderer Kondensationsprozesse zu dem 1.8-Naphthyridin zu gelangen, haben dann gezeigt, daß sich das 2-Amino-pyridin hierbei abweichend vom Anilin und seinen Homologen verhält. Dasselbe trifft auch für das 4-Amino-pyridin zu. Dieses identische Verhalten der beiden Letztgenannten Basen kann durch die von Tschitschibabin⁴⁾ entdeckte Tautomerie-Erscheinung dieser Verbindungen bzw. nach Meyer⁵⁾ durch reziproke sterische Beeinflussungen erklärt werden. Beim 3-Amino-pyridin wurde jedoch im Gegensatz zum 2- und 4-Isomeren ein aromatischer Charakter beobachtet, und auf Grund dieser Eigenschaften haben seinerzeit Palazzo und Marogna⁶⁾ die Hoffnung ausgesprochen, daß die Anwendung der Skraupschen Synthese auf diese Base zum 1.5-Naphthyridin führen könnte.

Nachdem wir erkannt hatten, daß trotz zahlreicher Bemühungen bisher keines von den 6 theoretisch möglichen Naphthyridinen erhalten war, schien es uns interessant zu sein, die Skraupsche Chinolin-Synthese auf das 3-Amino-pyridin zu übertragen, um auf diesem Wege zum 1.5-Naphthyridin (IV) bzw. 1.7-Naphthyridin (V) zu gelangen.



Die Konstitution der bei unseren Versuchen entstandenen Base wurde durch Identifizierung mit dem von Klisiecki und Sucharda⁷⁾ erhaltenen 1.5-Naphthyridin festgestellt. Die Letztgenannten haben in ihrer Arbeit Phloroglucin und 3-Amino-picolinsäure als Ausgangsmaterial benutzt. Das durch Kondensation dieser beiden Verbindungen erhaltene 6.8.10-Trioxy-1.5-benzonaphthyridin (Trioxy-5.7.9-[diaza-1.10-anthracen])⁸⁾ (VI) wurde durch Oxydation in die 8-Oxy-1.5-naphthyridin-6.7-dicarbonsäure (VII) übergeführt, welche beim Erhitzen auf 340° in das 8-Oxy-1.5-naphthyridin (VIII) überging. Aus dieser letzteren Verbindung resultierte

⁴⁾ B. 54, 814, 822 [1921], 57, 1168, 2092 [1914], 58, 1704 [1925]; C. 1921, I 951, 1924, II 983, 1925, I 384, II 2317.

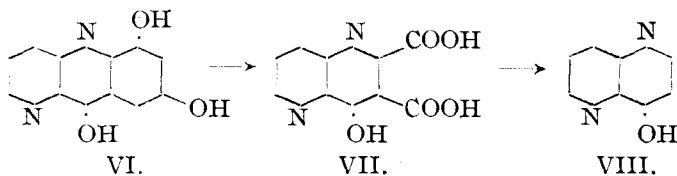
⁵⁾ Monatsh. Chem. 26, 1303.

⁶⁾ Atti R. Accad. Lincei [5] 21, II 512—518 [1912]; C. 1913, I 171.

⁷⁾ Die betreffende Abhandlung wird demnächst publiziert (Roczniki Chemji).

⁸⁾ Bezügl. der „Aza-Namen“ vergl. die dem Bande V des „Literatur-Register der organischen Chemie“ vorangestellte Nomenklatur-Abhandlung.

dann durch Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoff-Strom das freie 1,5-Naphthyridin (IV), in welchem die Stellung der Stickstoffatome sich unmittelbar aus der Darstellungsmethode ergab.



Die Identität der beiden Basen wurde durch Analyse⁹⁾ und direkten Vergleich beider Substanzen, sowie ihrer Salze nachgewiesen. Sowohl die Mischung beider Präparate, wie auch jedes Präparat für sich zeigte denselben Schmp. 75°. Auch das Aussehen und die physikalischen Eigenschaften des Chlorhydrats, Sulfats und Pikrats der beiden Basen erwiesen sich als völlig identisch.

Das freie 1,5-Naphthyridin stellt eine Verbindung dar, die in ihren Löslichkeits-Verhältnissen, dem niedrigen Schmelzpunkt und dem chinolinartigen Geruch den Benzodiazinen ähnlich ist.

Beschreibung der Versuche.

1,5-Naphthyridin (Diaza-1,5-naphthalin⁸⁾).

30 g der nach E. Sucharda¹⁰⁾ dargestellten 3-Amino-picolinsäure werden in einem $\frac{1}{2}$ -l-Kolben mit Rückflußkühler so lange zum Schmelzen erhitzt, bis die Entwicklung des Kohlenstoffdioxyds aufhört. Das auf diese Weise erhaltene 3-Amino-pyridin wird mit 30 g Glycerin, 5 g Arsensäure und 30 g reiner Schwefelsäure im Ölbad 5 Stdn. auf 170° erhitzt. Das Produkt wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und das Naphthyridin mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat (ca. 3 l) wird mit Natronlauge übersättigt, einer kontinuierlichen Extraktion mit Äther, z. B. im Schwarzschen Apparat¹¹⁾, unterworfen und der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Öl, aus welchem das Naphthyridin in Form feiner, gelblich gefärbter Nadeln krystallisiert. Man saugt die Krystalle ab und reinigt sie durch Sublimation.

Für die Analyse wurde das Naphthyridin aus Petroläther umkrystallisiert und in einem Wägegläschen, in dem sich Chlorcalcium und Paraffin befanden, aufbewahrt.

0.1097 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.1281 g Sbst.: 25 ccm N (24°, 732.7 mm).

Ber. C 73.86, H 4.62, N 21.54. Gef. C 73.98, H 4.94, N 21.62.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde nach einer von uns ausgearbeiteten Halbmikro-Methode¹²⁾ ausgeführt.

⁹⁾ Die Analyse des Naphthyridins von Klisiecki und Sucharda gab folgende Resultate: 0.1066 g Sbst.: 0.2890 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.0310 g Sbst.: 5.94 ccm N (20°, 731.7 mm). Ber. C 73.86, H 4.62, N 21.54. Gef. C 73.92, H 4.89, N 21.38.

Die Ergebnisse der Analyse unseres Naphthyridins finden sich weiter unten.

¹⁰⁾ Roczniki Chemii 5, 449 [1925]; B. 58, 1727 [1925]; C. 1926, I 117.

¹¹⁾ B. 17, Ref. 402 [1884].

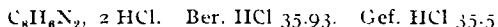
¹²⁾ Die betreffende Arbeit erscheint in nächster Zeit.

0.0229 g Sbst. in 3.808 g Benzol: $\Delta = 0.125^\circ$. — 0.0476 g Sbst. in 3.808 g Benzol: $\Delta = 0.269^\circ$. — Ber. Mol.-Gew. 130. Gef. Mol.-Gew. 128.5, 124.

Das 1,5-Naphthyridin löst sich äußerst leicht in allen Lösungsmitteln, sogar in Wasser. Aus Petroläther scheidet es sich in derben, schön ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 75° ab. Seine wässrige Lösung schmeckt etwas bitter und brennend und reagiert neutral. Das 1,5-Naphthyridin zeichnet sich durch eine so große Sublimationsfähigkeit aus, daß es nicht in einem Vakuum-Exsiccator aufbewahrt werden darf. Es bildet zweibasische Salze.

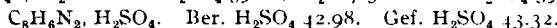
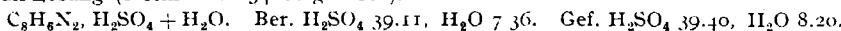
Das Chlorhydrat entsteht, wenn man in eine ätherische Lösung des 1,5-Naphthyridins trocknes Chlorwasserstoffgas einleitet. Es bildet ein weißes Pulver, das sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist; beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Capillare zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

0.1011 g Sbst. verbrauchten beim Titrieren 10.2 ccm Kali-Lösung (1 ccm = 0.0054088 g KOH).



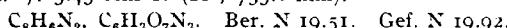
Das Sulfat kann in zwei Krystallformen erhalten werden. Das Sulfat mit 1 Mol. Wasser entsteht in Form weißer Nadelchen, wenn man eine alkohol. Lösung des Naphthyridins mit einigen Tropfen alkohol. Schwefelsäure und dann mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. Das wasser-freie Sulfat kann durch Versetzen einer ätherischen Lösung des 1,5-Naphthyridins mit wenigen Tropfen alkohol. Schwefelsäure erhalten werden. Es löst sich in Wasser und Alkohol. Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt: Beim Erhitzen färbt es sich infolge eintretender Zersetzung dunkel und schmilzt dann bei ca. 218° .

16.97 mg wasser-freies Sulfat bei 110° getrocknet: 1.39 mg Wasser. — 0.0472 g Sulfat mit 1 Mol. Wasser verbrauchten beim Titrieren 3.9 ccm einer Kali-Lösung (1 ccm = 0.0054088 g KOH). — 0.1049 g wasser-freies Sulfat verbrauchten 9.6 ccm einer Kali-Lösung (1 ccm = 0.0054088 g KOH).



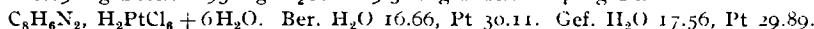
Das Pikrat entsteht in Form gelber Nadeln, wenn man eine ätherische Lösung des 1,5-Naphthyridins mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es schmilzt bei 200° unter teilweiser Zersetzung. Das Pikrat löst sich in Wasser und Alkohol.

0.0302 g Sbst.¹³⁾: 5.45 ccm N (21° , 735.8 mm).



Das Chlorplatinat wurde durch Versetzen einer wässrigen Lösung des 1,5-Naphthyridins mit einem kleinen Überschuß an heißen Chlorplatinsäure-Lösung erhalten. Es kommt in mehreren Krystallformen vor. Wir haben das Chlorplatinat mit 6 Mol. Wasser analysiert, welches schöne orangefarbene Prismen bildet. Es zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sein Krystall-Wasser verliert es erst bei 160° .

16.69 mg Sbst.: 2.93 mg H₂O. — 9.50 mg Sbst.: 2.84 mg Pt.



24.22 mg wasser-freie Sbst.: 8.81 mg Pt. — Ber. Pt 36.15. Gef. Pt 36.38.

¹³⁾ Die Analyse wurde nach Berl und Burkhardt, B. **59**, 897 [1926], ausgeführt.