

Die eintretenden Chloratome nehmen offenbar die vorher von den Sulfurylgruppen besetzten Stellen ein. Für letztere muß man nach den Arbeiten von R. E. Schmidt<sup>1)</sup> und von Iljinsky<sup>2)</sup> annehmen, daß dies beim Sulfurieren unter Quecksilberzusatz  $\alpha$ -, ohne Quecksilber  $\beta$ -Stellungen sind. Welche der noch möglichen  $\alpha$ - (bzw.  $\beta$ -) Stellungen dabei in Betracht kommen, ist aber noch nicht ermittelt, und so ist also die Stellung der erhaltenen gechlorten Anthrachinone nur bis zu dieser Grenze festgelegt.

Die so erhaltenen gechlorten Anthrachinone wurden mit Zinkstaub und Ammoniak<sup>3)</sup> zu den entsprechenden gechlorten Anthracenen reduziert. Zur Vervollständigung dieser Gruppe von Verbindungen wurde ebenso auch mit den Ausgangsprodukten ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Monochlor-, 1.5- und 1.8-Dichlor-anthrachinon) verfahren, deren Anthracenstufe bisher nicht bekannt war.

Die Monochlor-anthracene ( $\alpha$  und  $\beta$ ) wurden in farblosen, stark fluoreszierenden Blättchen, manchmal auch in Nadeln erhalten. Die höher gechlorten Anthracene krystallisierten sämtlich in bald heller, bald dunkler (1.5) gelb gefärbten Nadeln. Alle Chloranthracene waren leicht löslich in Alkohol und Eisessig und ließen sich leicht sublimieren.

Die auf zwei verschiedene Weisen erhaltenen 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinone und -anthracene dürften trotz der aus der Tabelle ersichtlichen kleinen Schmelzpunktsverschiedenheiten doch mit einander identisch sein.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

## 129. M. Scholtz und W. Fraude:

### Über die Natur des Picolids und Pyrindols und über die Einwirkung von Propionsäure-anhydrid auf $\alpha$ -Picolin.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald; pharmazeut. Abteilung.]

(Eingegangen am 22. März 1913.)

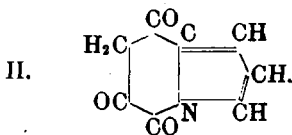
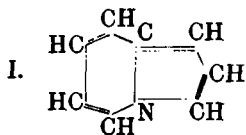
Aus  $\alpha$ -Picolin und Essigsäure-anhydrid erhielt M. Scholtz<sup>1)</sup> eine Verbindung der Formel  $C_{12}H_{11}O_2N$ , die keine basischen Eigenschaften mehr zeigt, also offenbar am Stickstoff acetyliert ist, ein Ketonsauerstoffatom besitzt, sich mit zwei Molekeln aromatischer Aldehyde kondensiert und beim Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung zweier Acetylene in eine sauerstofffreie Base der Formel  $C_8H_7N$  übergeht. Die Ver-

<sup>1)</sup> B. 37, 66 [1904].    <sup>2)</sup> B. 36, 4194 [1903].

<sup>3)</sup> Liebermann, A. 212, 57.

<sup>4)</sup> B. 45, 734, 1718 [1912].

bindung  $C_{11}H_{11}O_2N$  wurde Picolid, die Base  $C_8H_7N$  Pyrrocolin genannt. Dem Pyrrocolin, das ein Isomeres des Indols darstellt, wurde die Formel I zugeschrieben, wonach es eine Verkettung eines Pyridinringes mit einem Pyrrolring darstellt.

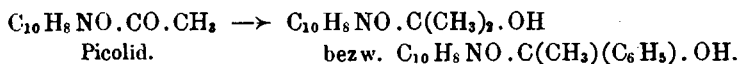


Erst nachträglich erfuhren wir durch eine freundliche Privatmitteilung von Hrn. Angelo Angeli, daß er schon vor mehreren Jahren eine Verbindung mit derselben Verkettung zweier Ringsysteme dargestellt hat, nämlich das durch die Formel II wiedergegebene Iminanhydrid der Pyrroyl-brenztraubensäure<sup>1)</sup>. Angeli wies auch damals schon darauf hin, daß sich diese Verbindung von einer sauerstofffreien Base der Formel  $C_8H_7N$  ableitet, die dem Indol isomer ist und die durch Formel I wiedergegebene Konstitution besitzt und schlug für sie den Namen Pyrindol vor<sup>2)</sup>. Da das Pyrindol selbst noch nicht dargestellt war, so ist dieser Name nicht in die Literatur übergegangen und unserer Aufmerksamkeit entgangen. Wir wollen daher jetzt den Namen Pyrrocolin, der gewählt wurde, um die Abstammung der Verbindung vom Picolin und ihre Zugehörigkeit zur Pyrrolreihe zu bezeichnen, zugunsten des älteren Namens aufgeben und werden nur noch die Bezeichnung Pyrindol anwenden. Wir haben versucht, durch eine Reihe weiterer Reaktionen die dem Pyrindol zugeschriebene Konstitution zu erhärten und die des Picolids aufzuklären. Über die Konstitution des Picolids ließ sich bisher nur aussagen, daß es offenbar noch den Kohlenstoff-Stickstoffring des Picolins enthält, da sich dieser ja auch noch in dem durch weitere Umsetzung aus ihm entstehenden Pyrindol wiederfindet, sowie daß es ein reaktionsfähiges Carbonyl und ein Acetyl am Stickstoff aufweist. Wir haben den früher schon beschriebenen Kondensationsprodukten des Picolids mit Aldehyden einige weitere hinzugefügt, und zwar die mit den drei Nitro-benzaldehyden, *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Anisaldehyd. In allen Fällen verlief die Reaktion in alkalischer Lösung sehr glatt und führte zu gelben bis roten gut krystallisierenden Verbindungen, die sämtlich mit Schwefelsäure sehr intensive Färbungen geben. Es kondensieren sich zwei Molekeln Aldehyd mit einer Molekel Picolid, nur beim *p*-Nitro-benzaldehyd gelang es, neben der Dialdehyd-Verbindung auch das Monoderivat zu isolieren. Mit Phenyl-acetaldehyd

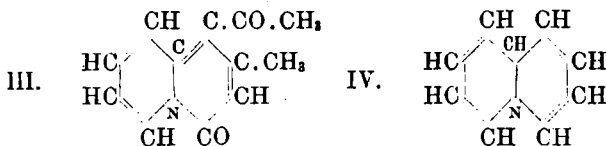
<sup>1)</sup> B. 23, 1795, 2154 [1890].

<sup>2)</sup> G. 20, 761 [1890].

und *m*-Oxy-benzaldehyd war hingegen keine Kondensation zu erzielen. Da das Picolid, wie das gänzliche Fehlen basischer Eigenschaft zeigt, am Stickstoff acetyliert ist, also ein Carbonyl in unmittelbarer Nachbarschaft des Stickstoffs steht, so enthält es nur eine wahre Ketongruppe. Dies wird dadurch bestätigt, daß es sich nur mit je einer Molekel Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid kondensiert. Einen weiteren Beleg hierfür erbrachten wir dadurch, daß wir das Picolid der Grignardschen Reaktion unterwarfen. Auch hier tritt nur ein Carbonyl in Reaktion, und bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid und Phenylmagnesiumbromid entstehen Verbindungen, die offenbar als tertiäre Alkohole aufzufassen sind und sich vom Picolid durch den Mehrgehalt von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  unterscheiden:



Für die Beurteilung der Konstitution des Picolids ist neben diesen Reaktionen sein Übergang in Pyrindol entscheidend, dessen Konstitution als sichergestellt betrachtet werden kann. Unter Berücksichtigung aller Umstände, die für die Aufklärung der Natur des Picolids in Frage kommen, halten wir die Formel III für die einzige, die von seiner Entstehung und seinen Umsetzungen Rechenschaft gibt.

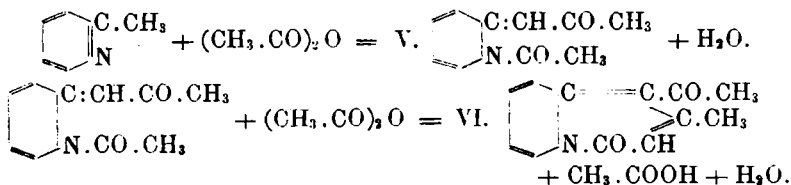


Sie zeigt, daß nur ein Sauerstoffatom die Natur des Ketonsauerstoffs besitzt, und daß die basische Natur des Stickstoffs infolge der Nachbarschaft des Carbonyls nicht mehr zur Geltung kommt. Sie erklärt ferner die Empfindlichkeit des Picolids gegen Oxydationsmittel und seine Fähigkeit zur Kondensation mit einer Molekel Aldehyd, fordert aber die Annahme, daß die zweite Aldehydmolekel mit dem Methyl, das an das zum Stickstoff *para*-ständige Kohlenstoffatom gebunden ist, in Reaktion tritt. Die Reaktionsfähigkeit dieses Methyls ist durch zwei Umstände bedingt, einmal durch die benachbarte Äthylenbindung, die zur Folge hat, daß bei der Kondensation des Methyls mit Aldehyd ein Paar konjugierter Doppelbindungen entsteht, und sodann durch die *para*-Stellung zum Stickstoff. Die Aktivierung des Methyls durch die benachbarte Doppelbindung erinnert an das von Wallach<sup>1)</sup> beobachtete Verhalten des  $\Delta^1$ -Menthenons-3, in dem ein cyclisch gebundenes Methylen durch die benachbarte

<sup>1)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1912, 431; C. 1912, II, 922.

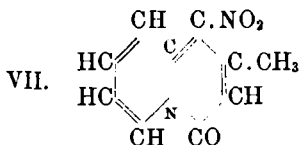
Äthylenbindung die Fähigkeit zur Kondensation mit Benzaldehyd erhält.

Für die Entstehung des Picolids aus  $\alpha$ -Picolin und Essigsäureanhydrid ergibt sich dann die Reaktionsfolge:



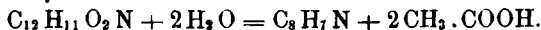
Die Verbindung V ist hypothetisch und tritt nur als Zwischenprodukt zwischen Picolin und Picolid (VI) auf. Das Picolid erscheint hiernach als ein Derivat eines bisher noch unbekannten heterocyclischen Systems der Formel IV, das wegen seiner Beziehung zum Chinolin als Chinolizin bezeichnet werden soll, und das in derselben Beziehung zum Dihydrochinolin steht, wie das Pyrindol zum Indol. Das Picolid ist dann als Acetyl-methyl-oxy-chinolizin zu bezeichnen.

Diese Formel des Picolids gestattet nunmehr auch eine Deutung der früher beschriebenen Mononitroverbindung, die bei der Einwirkung mäßig konzentrierter Salpetersäure auf Picolid entsteht<sup>1)</sup>. Hierbei findet Ersatz eines Acetyls durch die Nitrogruppe statt, die Verbindung wird also nach Formel VII konstituiert sein und Nitro-methyl-oxy-chinolizin darstellen. Über die Konstitution der an derselben

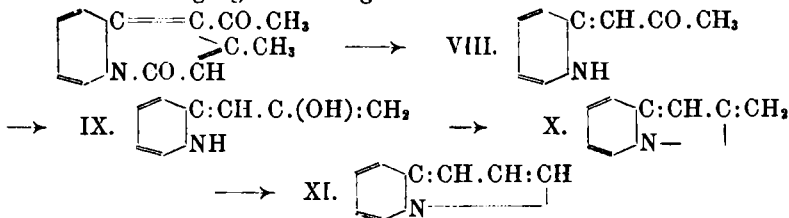


Stelle beschriebenen Dinitroverbindung, die durch Ersatz eines zweiten Acetyls durch  $\text{NO}_2$  entsteht, läßt sich hingegen noch nichts aussagen.

Beim Kochen mit Salzsäure spaltet das Picolid zwei Acetyls ab und geht in Pyrindol über:



Dieser Übergang dürfte folgendermaßen zu erklären sein:

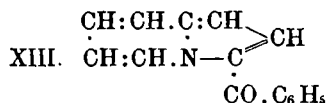
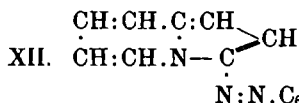


<sup>1)</sup> M. Scholtz, B. 45, 1719 [1912].

Das Picolid verliert also zunächst zwei Acetyls unter Bildung der Verbindung VIII, diese reagiert in der Enolform (IX) unter Wasserabspaltung (X), aber an Stelle des zu erwartenden Vierrings entsteht infolge einer Umlagerung der beständige Fünfring des Pyrrols (XI). Diese Umlagerung findet eine Analogie in der von Auwers beobachteten Bildung des 4-Methyl-7-oxy-hydrindons-1 aus dem  $\alpha$ -Brompropionsäureester des *p*-Kresols<sup>1)</sup>. Den Übergang der Verbindung IX in Pyrindol (XI) kann man auch durch Wanderung des Hydroxyls zum benachbarten Kohlenstoffatom und darauf folgende Wasserabspaltung erklären<sup>2)</sup>.

Das Pyrindol besitzt drei Pyrrol-Wasserstoffatome, und zwar eins in  $\alpha$ - und zwei in  $\beta$ -Stellung. Bei der Übertragung der für die Pyrrol- und Indol-Verbindungen ausgearbeiteten Methoden zur Einführung von Substituenten auf das Pyrindol konnten wir die Stellung der eingetretenen Substituenten nur aus der Konstitution der unter gleichen Bedingungen entstehenden Pyrrol- und Indol-Derivate ableiten. Die den Substituenten in den nachfolgend beschriebenen Verbindungen zugewiesenen Stellungen sind daher nicht als streng bewiesen anzusehen.

Seiner Pyrrolnatur entsprechend reagiert das Pyrindol in saurer Lösung leicht mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von Pyrindol-azobenzol,  $C_8NH_5.N:N.C_6H_5$ . Zu entsprechenden Verbindungen führt die Einwirkung von Toluol- und Naphthalindiazoniumchlorid. Man erhält in quantitativer Ausbeute orangerote bis braunrote kristallisierte Verbindungen. Für die alkylierten Pyrrole haben Hans Fischer und E. Bartholomäus eine Reaktion zur Unterscheidung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azofarbstoffe angegeben<sup>3)</sup>. Diese Reaktion spricht beim Pyrindol-azobenzol für die  $\alpha$ -Stellung, so daß ihm Formel XII zuzuschreiben ist.



In der vorigen Mitteilung<sup>4)</sup> wurde die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Pyrindol beschrieben, die zum Acetyl-pyrindol führt. Nach Ciamician und Silber<sup>5)</sup> tritt unter gleichen Umständen beim Pyrrol das Acetyl in die  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff, es wird demnach auch das Acetylpyrindol als die  $\alpha$ -Verbindung aufzufassen

<sup>1)</sup> B. 44, 3693 [1911].

<sup>2)</sup> Vergl. Wohl und Oesterlin, B. 34, 1139 [1901] und Wohl und Mylow, B. 45, 2048 [1912].

<sup>3)</sup> B. 45, 1919 [1912].    <sup>4)</sup> B. 45, 1724 [1912].    <sup>5)</sup> B. 19, 1963 [1886].

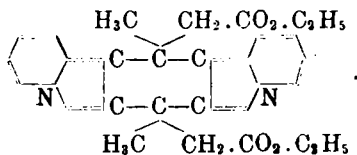
sein. Das Benzoyl-pyrindol (XIII) erhielten wir durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pyrindol in gelben Nadeln.

Auf verschiedene Weise versuchten wir, durch Einführung eines Carboxyls zu einer Pyrindol-carbonsäure zu gelangen. Der Weg, der von den einfachen Pyrrolderivaten zu ihren Carbonsäuren führt, Erhitzen mit Ammoniumcarbonat oder Natriumbicarbonat, führte nicht zum Ziele. Schließlich war die Einwirkung von Phosgen von Erfolg. Hierbei entsteht zunächst das unbeständige Chlorid,  $C_8H_6(COCl)N$ , das durch Natronlauge leicht in die Carbonsäure übergeführt wird. Ob es sich um  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Carbonsäure handelt, ist zunächst nicht zu entscheiden.

Nach den Untersuchungen von Möhlau und Redlich<sup>1)</sup> reagieren Indolverbindungen mit Chinon, indem dieses in die  $\beta$ -Stellung zum Stickstoff tritt und gleichzeitig zu Hydrochinon reduziert wird. Eine weitere Molekel Chinon wirkt wieder oxydierend, so daß schließlich ein Indyl-chinon entsteht. Bei Pyrrolderivaten mit zwei unbesetzten  $\beta$ -Stellungen treten vier Molekeln Chinon in Reaktion, und es entstehen Di-chinonyl-pyrrole. Diese Reaktion läßt sich auf das Pyrindol übertragen, bei dem sie zum Di-chinonyl-pyrindol (XIV) führt.



XIV.



XV.

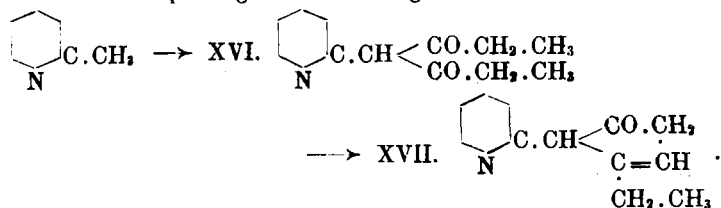
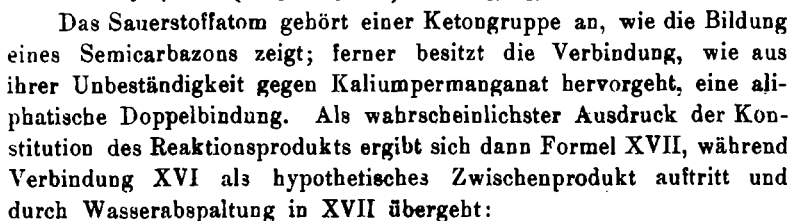
Das Pyrindol kondensiert sich sehr leicht mit Ketonen, und zwar tritt eine Molekel Keton mit zwei Molekeln Pyrindol zusammen<sup>2)</sup>. Anders verhält sich Acetessigester. Dieser tritt in alkoholischer Lösung unter dem Einfluß von Salzsäure ebenfalls mit Pyrindol in Reaktion, aber die beiden Verbindungen kondensieren sich im molekularen Verhältnis. Bei den substituierten Indolen haben M. Freund und Lebach<sup>3)</sup> bei der Einwirkung von Aldehyden unter bestimmten Bedingungen dasselbe beobachtet, und zwar erklären sie diese Reaktion durch Umlagerung des Indols in Indolenin, das ein tertiäres Stickstoffatom und ein Methylen besitzt, dessen Wasserstoffatome mit dem Aldehydsauerstoff austreten. Eine solche Umlagerung ist beim Pyrindol, dessen Stickstoff schon tertiärer Natur ist, nicht möglich, die Bestimmung des Molekulargewichts des Reaktionsprodukts zeigt aber, daß je zwei Molekeln Pyrindol und Acetessigester zusammengetreten sind. Von den verfügbaren Wasserstoffatomen des Pyrindols

<sup>1)</sup> B. 44, 3605 [1911],    <sup>2)</sup> M. Scholtz, B. 45, 1723 [1912].

<sup>3)</sup> B. 38, 2640 [1905].

Der Versuch, durch Einwirkung von Brom auf Pyrindol einen Ersatz des Pyrrol-Wasserstoffs herbeizuführen, führte wohl zu krystallisierten, aber sehr unbeständigen Produkten, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Hingegen gelang es, zwei Wasserstoffatome durch Jod zu ersetzen, doch fällt auch dieser Körper bald der Zersetzung anheim.

Die Entstehung des Picolids aus  $\alpha$ -Picolin und Essigsäureanhydrid gab Veranlassung, auch das Verhalten anderer Säureanhydride gegen Picolin zu prüfen. Hierbei konnte bisher nur mit Propionsäureanhydrid ein Erfolg erzielt werden, doch ist der Reaktionsverlauf ein ganz anderer als bei Anwendung von Essigsäureanhydrid. Eine Acidylierung des Stickstoffs findet nicht statt, das Reaktionsprodukt ist vielmehr eine Base. Hiernach ist anzunehmen, daß nur das Methyl des Picolins in Reaktion getreten ist. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung  $C_{12}H_{13}ON$ , ist also nach der Gleichung entstanden:



Verbindung XVII ist als Pyridyl- $\alpha$ -[äthyl-cyclopentenon] zu bezeichnen.

### Experimenteller Teil.

#### Picolid und Aldehyd.

Die Kondensation des Picolids mit Aldehyden vollzieht sich, wie früher angegeben <sup>1)</sup>, in alkalisch-alkoholischer Lösung. Die berechneten Mengen Picolid (1 Mol.) und Aldehyd (2 Mol.) werden in Alkohol gelöst und mit 1—2 g verdünnter Natronlauge versetzt, worauf sich das Kondensationsprodukt im Laufe einiger Stunden als krystallinischer Niederschlag ausscheidet.

Di-*o*-nitrobenzal-picolid,  $(\text{O}_2\overset{2}{\text{N}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{1}{\text{CH}})_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , aus *o*-Nitro-benzaldehyd und Picolid. Wie in vielen anderen Fällen reagiert auch hier die *ortho*-Verbindung viel träger und mit geringerer Ausbeute als die *meta*- und *para*-Verbindung. Das Reaktionsprodukt bildet, aus Pyridin umkrystallisiert, gelbbraune Krystalle, die sich bei 200° zu zersetzen beginnen, aber erst bei 220° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tief rotbrauner Farbe und fällt auf Wasserzusatz wieder aus.

0.0922 g Sbst.: 7.5 ccm N (24°, 761 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ber. N 9.0. Gef. N 9.1.

Di-*m*-nitrobenzal-picolid,  $(\text{O}_2\overset{3}{\text{N}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{1}{\text{CH}})_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , aus *m*-Nitro-benzaldehyd und Picolid, bildet gelbe Krystalle, die in Alkohol, Äther, Benzol schwer, in Pyridin und Eisessig leicht löslich sind. Aus Pyridin umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 212°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blutroter Farbe.

0.2122 g Sbst.: 16.8 ccm N (22°, 763 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ber. N 9.0. Gef. N 9.0.

Di-*p*-nitrobenzal-picolid,  $(\text{O}_2\overset{4}{\text{N}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{1}{\text{CH}})_2\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , aus *p*-Nitro-benzaldehyd und Picolid, bildet, aus Pyridin umkrystallisiert, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 316°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe lösen.

0.1642 g Sbst.: 13.4 ccm N (23°, 763 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ber. N 9.0. Gef. N 9.2.

Mono-*p*-nitrobenzal-picolid,  $\text{O}_2\overset{4}{\text{N}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{1}{\text{CH}}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , entsteht neben der Di-aldehyd-Verbindung und ist im Gegensatz zu dieser in kaltem Pyridin leicht löslich, wodurch sich die beiden Ver-

<sup>1)</sup> M. Scholtz, B. 45, 740 [1912].

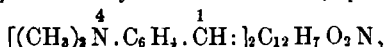


bindungen leicht trennen lassen. Die Monoverbindung wurde aus der Pyridin-Mutterlauge durch Alkohol gefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 242°.

0.1311 g Sbst.: 10.0 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_2$ . Ber. N 8.3. Gef. N 8.5.

Di-(*p*-dimethylamino-benzal)-picolid,



aus *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Picolid. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nicht von selbst aus, sondern wird erst durch Wasserzusatz gefällt. Aus Pyridin krystallisiert es in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 227°. In Säuren ist es leicht löslich.

0.1637 g Sbst.: 13.1 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{30}H_{29}O_2N_2$ . Ber. N 9.1. Gef. N 9.0.

Dianisal-picolid,  $(CH_3O.C_6H_4.\overset{1}{CH})_2C_{12}H_7O_2N$ , aus Anisaldehyd und Picolid. Auch diese Verbindung fällt erst auf Wasserzusatz aus der alkoholisch-alkalischen Lösung. Aus Pyridin krystallisiert sie in zarten, gelben Nadeln vom Schmp. 212°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelgrüner Farbe.

0.2102 g Sbst.: 6.6 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{28}H_{23}O_4N$ . Ber. N 3.2. Gef. N 3.5.

Picolid und magnesiumorganische Verbindungen.

[Methyl-oxy-chinolizin]-dimethyl-carbinol,  $C_{10}H_8NO.C(CH_3)_2.OH$ . 0.5 g Magnesiumpulver wurde mit 15 g absolutem Äther und soviel Methyljodid, als zur Lösung des Magnesiums erforderlich war, auf dem Wasserbade erwärmt. Äther und überschüssiges Methyljodid wurden abdestilliert und zum Rückstande wurde allmählich eine Lösung von 2 g Picolid in 60 g Benzol gegeben. Hierbei fiel die Magnesiumverbindung als breiiger Niederschlag aus. Sie wurde abgesaugt und durch verdünnte Essigsäure zersetzt, wobei sich das [Methyl-oxy-chinolizin]-dimethyl-carbinol abschied. Aus Essigester krystallisiert es in langen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 169°.

0.2060 g Sbst.: 0.5448 g  $CO_2$ , 0.1296 g  $H_2O$ . — 0.1635 g Sbst.: 9.4 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N$ . Ber. C 71.9, H 6.9, N 6.4.

Gef. » 72.1, » 7.0, » 6.5.

[Methyl-oxy-chinolizin]-methyl-phenyl-carbinol,

$C_{10}H_8NO.C(CH_3)(C_6H_5).OH$ , wurde ebenso aus Picolid und Phenylmagnesiumbromid dargestellt. Die Reaktion verläuft hier schwieriger, selbst bei einem großen Überschuß von Phenylmagnesiumbromid bleibt

ein Teil des Picolids unverändert. Um es zu entfernen, wurde das durch verdünnte Essigsäure zersetzte Reaktionsprodukt mehrmals mit Wasser ausgekocht und sodann aus Essigester umkrystallisiert. Es bildet dann farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 178°.

0.0984 g Sbst.: 0.2803 g CO<sub>2</sub>, 0.0591 g H<sub>2</sub>O. — 0.1328 g Sbst.: 5.8 ccm N (18°, 770 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 77.4, H 6.1, N 5.0.

Gef. » 77.7, » 6.5, » 5.1.

### Azoverbindungen des Pyrindols.

Pyrindol-azo-benzol, C<sub>8</sub>NH<sub>5</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. 1 g Anilin wird in 5 ccm 15-prozentiger Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit diazotiert. Die erkaltete Lösung wird mit 4 g Natriumacetat versetzt und hierauf 1.2 g Pyrindol, gelöst in 20 ccm Alkohol, hinzugefügt. Es tritt hierbei sofort orangerote Färbung ein und nach einiger Zeit scheidet sich ein dichter, aus roten Nadeln bestehender Niederschlag ab. Zur Lösung von ausgefallenem Natriumchlorid wurde Wasser hinzugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Er löst sich in warmem Alkohol, Äther und Ligroin. Aus Alkohol krystallisiert das Pyrindol-azobenzol in roten Nadeln vom Schmp. 109°. In verdünnten Säuren löst es sich mit roter Farbe und wird durch Natronlauge wieder gefällt, wobei die Flüssigkeit eine starke rosa Fluorescenz annimmt.

0.2540 g Sbst.: 0.7094 g CO<sub>2</sub>, 0.1166 g H<sub>2</sub>O. — 0.1510 g Sbst.: 25.6 ccm N (24°, 765 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 76.0, H 5.0, N 19.0.

Gef. » 76.1, » 5.1, » 19.0.

Pyrindol-azo-*p*-toluol, C<sub>8</sub>NH<sub>5</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>, aus *p*-Toluidin und Pyrindol, wird auf demselben Wege gewonnen wie das Pyrindol-azo-benzol und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, rotbraune Nadeln, die bei 98° schmelzen.

0.1306 g Sbst.: 21.5 ccm N (26°, 758 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 17.9. Gef. N 18.1.

### Pyrindol-azo- $\alpha$ -naphthalin, C<sub>8</sub>NH<sub>5</sub>.N:N.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

Das  $\alpha$ -Naphthylamin wurde in alkoholischer Lösung diazotiert, sonst wurde ebenso verfahren wie bei den beiden vorhergehenden Verbindungen. Beim Hinzufügen der Pyrindol-Lösung scheidet sich ein brauner, krystallinischer Brei ab, der durch Wasserzusatz noch vermehrt wird. Die Verbindung ist in heißem Alkohol ziemlich schwer löslich, fällt aber beim Erkalten nicht von selbst, sondern erst auf Wasserzusatz als braunes, krystallinisches Pulver aus, das bei 120° zu schmelzen beginnt und sich dann ohne scharfen Schmelz-

punkt zersetzt. In Eisessig und in verdünnten Mineralsäuren löst sich das Pyrindol-azo-naphthalin mit rotvioletter Farbe.

0.1136 g Sbst.: 12.8 ccm N (27°, 758 mm).

$C_{18}H_{13}N_3$ . Ber. N 15.5. Gef. N 15.5.

Diese Azoverbindungen geben die von Fischer und Bartholomäus für Pyrrol- $\alpha$ -azofarbstoffe angegebene Farbenreaktion<sup>1)</sup>.

Benzoyl-pyrindol,  $C_8NH_6.CO.C_6H_5$ .

Pyrindol wurde in wenig Benzoylchlorid gelöst. Nach einigen Stunden wurde die Mischung zur Zerstörung des überschüssigen Benzoylchlorids mit Natronlauge durchgeschüttelt, wobei sich das Benzoylpyrindol als allmählich erstarrendes Öl abschied. Aus Ligroin kristallisiert es in gelben Nadeln vom Schmp. 96°.

0.1527 g Sbst.: 0.4570 g  $CO_2$ , 0.0720 g  $H_2O$ . — 0.1262 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{15}H_{11}ON$ . Ber. C 81.4, H 5.0, N 6.3.

Gef. » 81.6, » 5.3, » 6.7.

Pyrindol-carbonsäurechlorid,  $C_8NH_6.COCl$  und

Pyrindol-carbonsäure,  $C_8NH_6.COOH$ .

2 g Pyrindol wurden in wenig Toluol gelöst und mit 15 ccm einer 20-prozentigen Lösung von Phosgen in Toluol versetzt. Am nächsten Tage wurde von dem ausgeschiedenen salzsauren Pyrindol abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit sehr verdünnter Natronlauge verrieben, abgesaugt und auf dem Tonteller getrocknet. Man erhält so das Chlorid, das, aus Ligroin umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 81° bildet. Die Verbindung ist nur wenig beständig, sie verwandelt sich allmählich in ein grünes Pulver.

0.1656 g Sbst.: 10.9 ccm N (19°, 777 mm). — 0.1081 g Sbst.: 0.0878 g AgCl.

$C_8H_6ONCl$ . Ber. N 7.8, Cl 19.8.

Gef. » 7.7, » 20.0.

Das Chlorid geht beim Kochen mit Natronlauge schnell in die Säure über. Langsam vollzieht sich diese Umwandlung in der Kälte, die beim Waschen des Chlorids gewonnene alkalische Lösung enthält daher das Natriumsalz der Säure, die durch verdünnte Schwefelsäure als weißer Niederschlag gefällt wird. Aus Ligroin kristallisiert sie in Nadeln, die bei 135° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

<sup>1)</sup> B. 45, 1919 [1912].

0.1255 g Sbst.: 0.3105 g CO<sub>2</sub>, 0.0505 g H<sub>2</sub>O. — 0.0744 g Sbst.: 5.6 ccm N (24°, 773 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 67.1, H 4.3, N 8.7.

Gef. » 67.4, » 4.5, » 8.6.

Di-chinonyl-pyrindol, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>NH<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

Werden Chinon und Pyrindol in dem molekularen Verhältnis von 4 : 1 in alkoholischer Lösung zusammengegeben, so färbt sich die Mischung tiefblau und nach einiger Zeit fällt ein krystallinischer Körper aus. Wird dieser in Pyridin gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt, so entsteht zunächst eine schmierige Abscheidung. Das Filtrat hiervon gibt auf weiteren Wasserzusatz einen aus tiefblauen Kryställchen bestehenden Niederschlag. Die Verbindung ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin schwer löslich. Bei 350° ist sie noch nicht geschmolzen. In der Farbe, in den Löslichkeitsverhältnissen und in dem hohen Schmelzpunkt zeigt die Verbindung eine vollkommene Übereinstimmung mit dem von Möhlau und Redlich dargestellten Di-chinonyl-dimethylpyrrol<sup>1)</sup>.

0.2436 g Sbst.: 10.2 ccm N (23°, 766 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 4.3. Gef. N 4.7.

Dijod-pyrindol, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>J<sub>2</sub>N.

Die leichte Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome des Pyrrols durch Jod findet sich auch beim Pyrindol, doch werden hier nur zwei Wasserstoffatome substituiert, und das Dijodpyrindol besitzt auch nicht die Beständigkeit des Jodols. Wir erhielten die Verbindung durch Einwirkung von naszierendem Jod auf Pyrindol. Gibt man zu einer alkoholischen Lösung des Pyrindols eine wäßrige Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt das Dijodpyrindol als schwarzer, körniger Niederschlag aus, der in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Er wurde zur Reinigung mit Natriumsulfit-Lösung, Wasser und Alkohol gewaschen. Bei 275° zersetzt sich die Verbindung unter lebhafter Entwicklung von Joddämpfen, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur gibt sie allmählich Jod ab. Der Jodgehalt der frisch dargestellten Verbindung wurde etwas zu niedrig gefunden, was wohl auf die Schwierigkeit der Reinigung des Körpers zurückzuführen ist, die nur durch Auswaschen geschehen kann, wobei er vermutlich schon Jod verliert.

0.3136 g Sbst.: 10.4 ccm N (24°, 765 mm). — 0.1976 g Sbst.: 0.2444 g Ag.J.

<sup>1)</sup> B. 44, 3615 [1911].

$C_8H_5J_2N$ . Ber. N 3.8, J 68.8.

Gef. » 3.7, » 66.9.

Di-pyrindol-acetessigester,  $(C_8NH_5:C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \cdot CO_2C_2H_5)_2$ .

1 g Pyridol und 2 g Acetessigester wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und 2 g konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Innerhalb 24 Stdn. fällt ein gelbgrüner, krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Alkohol nur wenig, hingegen leicht in Eisessig, Benzol und Essigester löst. Aus diesen Lösungsmitteln fällt er stets ölig aus, so daß wir uns damit begnügten, ihn durch Waschen mit Alkohol zu reinigen. Er bildet dann gelbgrüne, mikroskopische Nadelchen und schmilzt bei 140°.

0.1672 g Sbst.: 0.4474 g  $CO_2$ , 0.1044 g  $H_2O$ . — 0.2382 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{28}H_{30}O_4N_2$ . Ber. C 73.4, H 6.5, N 6.1.

Gef. » 73.0, » 6.9, » 6.5.

Die Bestimmung des Molekulargewichts wurde nach Landsberger in Benzollösung ausgeführt. (Mol. Siedepunkts-Erhöhung = 26.7°).

0.3586 g Sbst.: 42.20 g Benzol,  $\Delta = 0.50$ .

$C_{28}H_{30}O_4N_2$ . Mol.-Gew. Ber. 458. Gef. 454.

Einwirkung von Propionsäure-anhydrid auf  $\alpha$ -Picolin.

Pyridyl- $\alpha$ -[äthyl-cyclopentenon],  $C_5NH_4 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdots \text{CH}_2 \\ \text{C}(C_2H_5) : CH \end{smallmatrix}$ .

1 Tl. chemisch reines  $\alpha$ -Picolin wird mit 5 Tln. Propionsäureanhydrid 9 Stunden im Einschlußrohr auf 220° erhitzt. Der teerige Rohrinhalt wird wiederholt mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten des Filtrats fällt die neue Verbindung als ein sehr voluminöser, aus nahezu farblosen Nadelchen bestehender Niederschlag aus. Da sie auch in heißem Wasser nur wenig löslich ist, ist ein mehrmaliges Auskochen des Rohrinhalts mit größeren Mengen Wasser erforderlich, um ihm die Verbindung vollständig zu entziehen. In heißem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht. Zur Reinigung wird sie am besten nochmals aus Wasser umkrystallisiert, sie bildet dann farblose Nadeln vom Schmp. 86°. Die Ausbeute erreicht höchstens 12% des angewandten Picolins. Das Pyridyl- $\alpha$ -[äthyl-cyclopentenon] löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird durch Natronlauge wieder gefällt. In verdünnter schwefelsaurer Lösung entfärbt es Kaliumpermanganat sofort.

0.1560 g Sbst.: 0.4397 g  $CO_2$ , 0.0995 g  $H_2O$ . — 0.1432 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{12}H_{13}ON$ . Ber. C 77.0, H 6.9, N 7.5.

Gef. » 76.9, » 7.1, » 7.7.

Semicarbazon,  $C_{12}NH_{13}:N.NH.CO.NH_2$ . 0.3 g des Pyridyl-äthylcyclopentenons wurden in 10 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1 g Kaliumacetat versetzt. Am nächsten Tage wurde vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und das Semicarbazon aus dem Filtrat durch Wasserzusatz gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet es gelbe Nadeln vom Schmp.  $201^{\circ}$ .

0.0602 g Subst.: 12.2 ccm N ( $23^{\circ}$ , 764 mm).

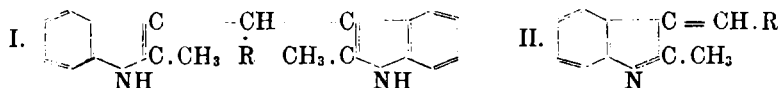
$C_{13}H_{16}ON_4$ . Ber. N 22.9. Gef. N 22.8.

### 130. M. Scholtz: Über die Einwirkung aliphatischer Ketone auf Indol und seine Homologen und über polymere Indole.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald; pharm. Abteilung.]

(Eingegangen am 22. März 1913.)

Die Leichtigkeit, mit der Pyrindol mit Aceton und Acetessigester reagiert<sup>1)</sup>, gab Veranlassung, das Verhalten der Indolverbindungen unter gleichen Bedingungen zu prüfen. Die Fähigkeit der Indole, sich mit Aldehyden zu kondensieren, ist schon seit vielen Jahren durch die Untersuchungen Emil Fischers<sup>2)</sup> bekannt. Den aus  $\alpha$ -Methyl-indol und Aldehyden entstehenden Verbindungen kommt nach E. Fischer die Formel I zu.. Später zeigten Martin Freund und Gustav Lebach<sup>3)</sup>, daß die Kondensation auch im molekularen



Verhältnis 1:1 stattfinden kann unter Bildung sogenannter »Monoketole« der Formel II, wobei das Methyl-indol in der Indolenin-Form reagiert. Daß sich auch aromatische Ketone mit substituierten Indolen kondensieren, ist in einer Reihe von Patenten der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. beschrieben worden<sup>4)</sup>, und Freund und Lebach brachten in dem aus Benzophenon und  $\alpha$ -Methyl-indol entstehenden Diphenyl- $\alpha$ -methylinoliden-methan,  $(C_6H_5)_2C:C_6H_4(CH_3)N$ , ein Beispiel dafür, daß auch gegenüber aromatischen Ketonen das Indol als Indolenin reagieren kann. Über das Verhalten

<sup>1)</sup> M. Scholtz, B. **45**, 1723 [1912]. Vergl. die voranstehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> B. **19**, 2988 [1886] und A. **242**, 372.

<sup>3)</sup> B. **38**, 2640 [1905].

<sup>4)</sup> Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenindustrie **6**, 235.