

auch hier offenbar lediglich um die Abspaltung einer Molekel Methyl-indol und Übergang in die Indoliden-Form handelt:



Auch die von Ellinger und Flamand ausgeführte Hydrolyse der Verbindung aus Methylindol und Ameisensäure beweist, daß sie [Methyl-indyl]-[methyl-indoliden]-methan darstellt. Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck wird sie nämlich in Methyl-indol-aldehyd und Methyl-indol gespalten, was auf Grund der Formel  $\text{CH}_3\text{.C}_9\text{H}_5\text{N.CH: C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}$  einen einfachen hydrolytischen Vorgang darstellt, während nach der Auffassung von Ellinger und Flamand gleichzeitig mit der Hydrolyse eine Reduktion stattfinden müßte. Es spricht mithin nur die von Ellinger und Flamand ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichts zu Gunsten der Triindyl-methan-Formel, während die Indyl-indoliden-Formel von allen chemischen Umsetzungen, die zur Bildung oder zur Zerlegung der Verbindung führen, und von der Zusammensetzung ihrer Salze gefordert wird.

**329. O. Stark, O. Garben und L. Klebahn: Zur Frage der Metachinoide. III.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 29. Juli 1913.)

Wir wollen im Folgenden kurz die Anschauungen entwickeln, die sich auf Grund der bisherigen experimentellen Ergebnisse über unser Metachinoid bei uns herausgebildet haben:

In der Reaktions-Benzollösung ist der Körper etwas anderes als in abgeschiedener fester Form. Im ersten Zustand ist er zweifellos ein Metachinoid, in letzterem ist er polymerisiert.

Nach eintägigem Trocknen im wasserstoff-gefüllten Vakuumexsiccator über Paraffin und Schwefelsäure zeigte er den relativ scharfen Zersetzungspunkt  $303 - 305^\circ$  und nicht, wie früher angegeben wurde,  $210 - 220^\circ$ .

Wir scheutens uns, früher das Trocknen im Exsiccator länger als fünf Stunden auszudehnen, weil wir, wie auch in der früheren Mitteilung erwähnt<sup>1)</sup>, an eine an die Zeit gebundene Polymerisation dachten. War es doch auffällig, daß der später in Benzol äußerst schwer lösliche Körper sich aus der Reaktions-Benzollösung erst auf Zusatz von Ligroin richtig ausschied. Erst

<sup>1)</sup> B. 46, 662 [1913].

nachdem wir erkannt, daß der Körper auch im frisch abgeschiedenen Zustand in Benzol schwer löslich ist, sind wir dazu übergegangen, die Schmelzpunktsbestimmung erst nach längerem Trocknen vorzunehmen.

Da die sämtlichen Meta-Derivate des Tetraphenyl-*xylylen*-glykols niedriger schmelzen als die entsprechenden Para-Derivate, kann man schon aus dem hohen Schmelzpunkt schließen, daß unser Kohlenwasserstoff in festem Zustande ein Polymeres darstellt; schmilzt doch der Kohlenwasserstoff von Thiele bei 268<sup>1)</sup>). Andrerseits ist es zweifellos, daß der Körper bei der Molekulargewichts-Bestimmung bei Siedetemperatur des Chloroforms depolymerisiert wird. Die Molekulargewichts-Bestimmung liefert glatt Werte für ein monomolekulares Produkt. Während aber der Kohlenwasserstoff in der Reaktions-Benzollösung gegenüber Sauerstoff außerordentlich beständig ist, ist der Körper in der Chloroformlösung, wie sie sich z. B. bei der Molekulargewichts-Bestimmung ergibt, viel empfindlicher.

Grundverschieden in Bezug auf äußere Erscheinungen sind die Reaktions-Benzollösungen von den Lösungen, die man durch Wiederauflösen des einmal abgeschiedenen Körpers (z. B. in Chloroform) erhält. Spektralanalytisch zeigen beide Lösungen nur darin einen Unterschied, daß die ursprünglichen Reaktionslösungen stärker absorbieren als spätere Auflösungen. Während aber die Reaktionslösungen lebhaft fluorescieren, ist dies bei späteren Auflösungen nicht der Fall. Des weiteren färben die Reaktionslösungen Papier und Leinen intensiv und dauerhaft an; spätere Auflösungen nicht.

Die Absorptionsspektren beider Lösungen zeigten nicht die für Triarylmethyle nach K. H. Meyer und Wieland charakteristischen beiden Banden. Es konnte bei beiden eine im Grünen beginnende kontinuierliche Absorption des blauen und violetten Lichtes festgestellt werden. Vollkommen analoge Erscheinung zeigte das Tetraphenyl-*p*-*xylylen* von Thiele. Auch bei diesem blieb der rote und gelbe Teil des Spektrums vollkommen erhalten.

Zur Beobachtung der Absorption bedienten wir uns einer relativ primitiven Versuchsanordnung. Die Lösungen des Kohlenwasserstoffes wurden in Wasserstoff-Atmosphäre in einen gewöhnlichen Leyboldt-Trog übergefüllt. Luftpichtig verschlossen war letzterer durch eine aufgekittete Glasplatte, die ein Ein- und ein Ableitungsrohr (ähnlich einer Waschflasche) trug.

Die Schichtdicke betrug 1 cm. Der Thielesche Kohlenwasserstoff wurde in bei 20° gesättigter Benzol- und Chloroform-Lösung untersucht. Ebenso war die Reaktions-Benzollösung unseres Kohlen-

<sup>1)</sup> B. 41, 2773 [1908].

wasserstoffes bei 20° gesättigt und enthielt Bödenkörper ausgeschieden. Für die Untersuchung des Körpers in Chloroform verwandten wir eine Lösung des Kohlenwasserstoffes von 1.24 %.

Wir beobachteten folgende Absorptionserscheinungen:

	Absorption	
	beginnt bei	vollständig bei
Para-xylylen } Benzol . . . . . (Thiele) in } Chloroform . . . . .	$\lambda = 545$ $\lambda = 532$	$\lambda = 526$ $\lambda = 476$
Meta-xylylen } Benzol . . . . . Chloroform . . . . .	$\lambda = 510$ $\lambda = 532$	$\lambda = 471$ $\lambda = 438$

Die angegebenen Zahlen erheben nicht den Anspruch auf absolute Genauigkeit. Sie sollen später mit verbesserter Apparatur kontrolliert werden, doch zeigen sie jedenfalls evident die Analogie des Thieleschen Parachinoids mit unserem Metachinoid.

**330. O. Fischer und K. Neundlinger:**  
**Elektrolytische Oxydation von cyclischen Ammoniumbasen.**  
**(Darstellung von N-Methyl- $\alpha$ -pyridon usw.)**  
 [Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]  
 (Eingegangen am 1. August 1913.)

Vor etwa 15 Jahren<sup>1)</sup> hat der eine von uns eine allgemeine Methode beschrieben, nach der man von den N-Methyl-pyridonen und Chinolalen mittels Phosphorpentachlorid direkt zu den Chlor-pyridinen bzw. Chinolinen gelangen kann. Von diesen sind insbesondere die  $\alpha$ -Chlor-pyridine usw. sehr reaktionsfähig. Es konnte damals z. B. aus dem  $\alpha$ -Chlorpyridin in guter Ausbeute 2-Amino-pyridin ( $\alpha$ -Amino-pyridin) gewonnen werden. Da wir in der neueren Zeit größere Mengen des 2-Amino-pyridins für synthetische Versuche brauchten, haben wir uns wieder mit seiner Darstellung beschäftigt.

Während die Umwandlung des N-Methyl- $\alpha$ -pyridons in 2-Chlor-pyridin glatt verläuft, ist die Darstellung des N-Methyl- $\alpha$ -pyridons nach dem bisherigen Verfahren umständlich und bezüglich Ausbeute noch unbefriedigend. Zwar haben die Hrn. H. Decker und A. Kaufmann<sup>2)</sup> die früheren Vorschriften erheblich verbessert und z. B. im

<sup>1)</sup> O. Fischer, B. 31, 611 [1898]; 32, 1297, 1307 [1899].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 84, 435.