

$C_{14}H_{19}O_5N$. Ber. C 59.79, H 6.76, N 4.98, H_2O (1 Mol.) 6.41.
Gef. » 60.21, » 7.04, » 5.14, » 6.36.

0.0948 g des wasser-ärmeren Stoffes: 0.2220 g CO_2 , 0.0552 g H_2O .

$C_{14}H_{17}O_4N$. Ber. C 63.88, H 6.46. Gef. C 63.89, H 6.52.

Das Chlorhydrat des wasser-ärmeren Stoffes scheidet sich in guter Ausbeute und in Form langer, prächtig ausgebildeter, weißer Nadeln vom Schmp. 220^0 aus einer konz. salzsauren Lösung des im Vakuum bei 100^0 entwässerten Produktes ab.

0.0950 g Sbst.: 0.0452 g AgCl.

$C_{14}H_{18}O_4NCl$. Ber. Cl 11.85. Gef. Cl 11.77.

Isomere Dicarbonsäure. Das absol.-alkohol. Filtrat des bei 260^0 schmelzenden Körpers wurde im Vakuum eingedunstet und hinterließ ein gelbes Harz, das in Alkohol und Wasser leicht, in Eisessig mittelschwer und in den anderen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich war. Zur Reinigung wurde es aus einer Lösung in Eisessig durch viel absol. Äther als weißes, äußerst hygroskopisches Pulver gefällt. Der Körper wurde zur Analyse bei 100^0 im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet.

0.2153 g Sbst.: 0.4737 g CO_2 , 0.1279 g H_2O . — 0.1013 g Sbst.: 4.28 ccm N (20^0 , 762.3 mm, 33-proz. KOH).

$C_{14}H_{19}O_5N$. Ber. C 59.79, H 6.76, N 4.98. Gef. C 60.02, H 6.65, N 4.82.

394. Otto Mumm und Georg Hingst: Über Pyridon-methide.

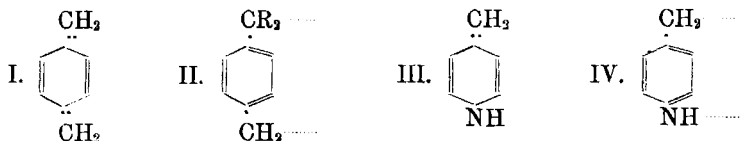
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. September 1923.)

Stoffe, die sich vom Chinon durch Ersatz beider O-Atome durch 2-wertige Kohlenwasserstoff-Reste ableiten, sind wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Der einfachste Vertreter dieser Körperklasse (I), den man als Chino-methan, oder auch, um die Beziehungen zu den Chinoumidin besser zum Ausdruck zu bringen, als Chinon-methid bezeichnet hat, ist noch unbekannt. Hauptsächlich untersucht worden sind solche Abkömmlinge dieses Grundkörpers, bei denen die H-Atome einer oder beider Methylengruppen durch aromatische Reste ersetzt sind. Nach der neuerdings bevorzugten zweiten Benennungsweise hat man sie als Di- und Tetraaryl-chinon-methide anzusprechen. Sie sind von besonderem Interesse wegen der Valenzprobleme, die sich hier bieten. Während nämlich die Tetraaryl-Verbindungen ganz den Charakter richtiger Chinon-methide zeigen, erinnern die Diaryl-Verbindungen¹⁾ mehr an die Triaryl-methyle, verhalten sich also so, als ob ihnen Formel II mit zwei 3-wertigen C-Atomen zükäme. Sie sind nicht nur im Gegensatz zu der sonst allgemein gültigen Regel, daß Einführung von aromatischen Resten in farbige Verbindungen die Farbe vertieft, erheblich tiefer gefärbt als die Tetraaryl-Verbindungen, sondern liefern auch, wie die Triaryl-methyle schöne Bandenspektren, während die Tetraaryl-Verbindungen kontinuierliche Spektren zeigen. In chemischer Hinsicht sind die Diaryl-Verbindungen, ähnlich wie die Triaryl-methyle und abweichend von den Tetraaryl-Verbindungen äußerst luftempfindlich und aufnahmefähig für Halogene.

¹⁾ W. Schlenk und E. Meyer, B. 52, 8 [1919].

In der Pyridin-Reihe sind den Chinon-methiden strukturell verwandte Stoffe, die sich in gleicher Weise vom Pyridin ableiten und deren Grundtypus (III) als Pyridon-methid oder als Methylen-dihydropyridin²⁾ zu bezeichnen ist. Je nach der Natur der Substituenten kann möglicherweise auch hier der Valenzausgleich durch den Kern, entsprechend Formel IV unvollständig bleiben, und das betreffende Glied dieser Reihe mehr den Charakter eines freien Radikals annehmen und sich in seinen Reaktionen entweder Stoffen mit 3-wertigem C-Atom nähern, oder solchen mit 4-wertigem Stickstoff.



Da demnach das Studium der Eigenschaften solcher Pyridon-methide für die Valenzlehre nicht ohne Interesse zu sein schien, haben wir den Versuch gemacht, einfache Vertreter dieser Körperklasse darzustellen. Durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Methyl-diphenyl-pyryliumjodid hatten W. Schneider und F. Seebach^{2a)} bereits eine Verbindung erhalten, der sie mit Vorbehalt die Formel V eines *N*-Phenylamino-pyridon-methids beilegen. Ein anderer Weg der zu Pyridon-methiden führen konnte, war von H. Decker und seinen Mitarbeitern³⁾ vorgezeichnet. Nach deren Erfahrungen, die sie hauptsächlich in anderen heterocyclischen Reihen gesammelt haben, konnte die Umsetzung von Jodalkylaten geeigneter Pyridin-Homologen mit Natronlauge, entsprechend VIa \rightarrow VIb, zum Ziele führen. Meist hatten sich analog gebaute Stoffe allerdings als außerordentlich unbeständig erwiesen, in einigen Fällen waren sie aber doch in reinem Zustande isoliert worden. Demnach war zu erwarten, daß die allereinfachsten Pyridon-methide auch sehr empfindlich sein würden, und es bestand wenig Hoffnung, daß es gelingen würde, sie zu fassen. Man mußte vielmehr solche Substituenten in das Molekül einführen, die, ohne die Reaktion zu stören, geeignet schienen, die Beständigkeit und möglichst auch die Krystallisationsfreudigkeit der erwarteten Stoffe zu erhöhen. Als besonders geeignetes Ausgangsmaterial für unsere Versuche bot sich hiernach der Kollidin-dicarbonsäureester, der noch den weiteren Vorzug besitzt, leicht zugänglich zu sein.

Allerdings lag bereits eine Arbeit von A. Hantzsch⁴⁾ vor, die sich mit der Einwirkung von Alkali auf das Jodmethylat dieses Esters befaßte, und die keinerlei Anzeichen für das Auftreten des gesuchten Pyridon-methids enthielt. Als Reaktionsprodukt wurde ein gut krystallisierender weißer Körper erhalten, den A. Hantzsch *N*-Methyl-dicarbo-kollidylum-dehydrid nannte, dessen Strukturformel aber nicht ermittelt werden konnte. Zwar stimmten die Analysen auf ein Dicarbonsäure-betain (VII), dessen Entstehung von vornherein wahrscheinlich war, aber die Eigen-

²⁾ Will man einem Vorschlage H. Deckers (B. 38, 2496 [1905]) folgen, so hat man den Stoff als Methylen-pyridan zu bezeichnen.

^{2a)} B. 54, 2285 [1921].

³⁾ vergl. z. B. H. Decker und Th. Hock, B. 37, 1564 [1904]; H. Decker, B. 38, 2493 [1905].

⁴⁾ B. 17, 1019 [1884].

schaften waren ganz andere, wie ein Körper dieser Formel sie aufweisen mußte. Vor allen Dingen erwies er sich als vollkommen indifferent und besaß keinerlei saure, höchstens schwach basische Eigenschaften. Auch der Abbau dieses Stoffes bot mancherlei Interessantes.

Wenn wir trotzdem gerade den Kollidin-dicarbonsäureester als Ausgangsmaterial wählten, so geschah es in der Hoffnung, daß es gelingen würde, durch Innehaltung milderer Bedingungen doch noch das gesuchte Pyridon-methid zu fassen, oder, wenn dies nicht gelang, so doch wenigstens in die eigentümliche Hantzschsche Reaktion Licht zu bringen. Der Verwendung des Kollidin-dicarbonsäureesters stand noch die Schwierigkeit der Darstellung seines Jodmethylates im Wege. Dies gab Veranlassung dazu, das Jodmethylat durch das bisher noch unbekannte Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukt zu ersetzen, Versuche, die zu vollem Erfolg führten. Es genügt, eine Mischung äquimolekularer Mengen der beiden Komponenten im offenen Gefäß schwach zu erwärmen, um das Additionsprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute und fast rein zu erhalten. Wird nun die wäßrige Lösung dieses Methylsulfat-Anlagerungsproduktes unter Kühlung mit verd. Natronlauge versetzt, so fällt der gesuchte *N*-Methyl-dimethyl-pyridon-methid-dicarbonsäure-ester (nach Gl. VIII \rightarrow IXa) als gelbbrote Krystallmasse aus. In analoger Weise hat der eine von uns (M.) in Gemeinschaft mit einigen anderen Mitarbeitern noch weitere fünf Pyridon-methide, über die alsbald berichtet werden soll, hergestellt.

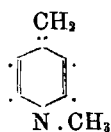
Die Reaktion, die zu den Pyridon-methiden führt, verläuft höchstwahrscheinlich über die quartäre Ammoniumbase und die zugehörige Pseudobase als Zwischenprodukte. Veranlassung zu dieser Annahme gibt uns die Tatsache, daß, wenn statt Natronlauge Kaliumcyanid-Lösung auf das Methylsulfat-Anlagerungsprodukt zur Einwirkung kam, als Zwischenprodukt zum Pyridon-methid das der Pseudobase entsprechende Pseudocyanid in reinem Zustande isoliert werden konnte. Seine Umwandlung in das Pyridon-methid unter Blausäure-Abspaltung ($X \rightarrow$ IXa) geht langsam schon bei Zimmertemperatur vor sich, schneller beim Erwärmen.



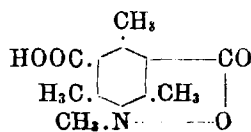
V.



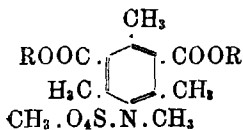
VIa.



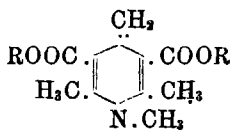
VIb.



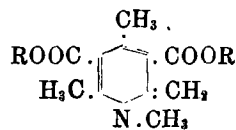
VII.



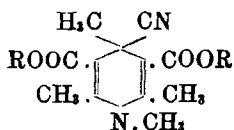
VIII.



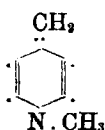
IXa.



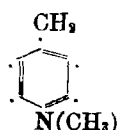
IXb.



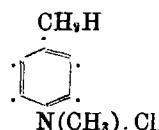
X.



XIa.



XIb.



XII.

Der Trimethyl-pyridon-methid-dicarbonsäure-ester wurde in zwei isomeren Formen erhalten, die wechselseitig ineinander umwandelbar sind und von denen die eine gelbrote Tafeln, die andere gelbe Nadeln bildet. Die letzte Form ist die stabilere. Die Ursache der Isomerie beruht wahrscheinlich auf Valenz-Tautomerie, indem die eine Form als das oben formulierte γ -Pyridon-methid (IXa), die andere als α -Pyridon-methid (IXb) anzusprechen ist. Die Frage, welche dieser beiden Formeln jedem der Isomeren zukommt, läßt sich vielleicht beantworten durch Vergleich der Farbe von Pyridon-methiden, bei denen durch geeignete Substituenten die Entstehung einer Methylengruppe in γ -Stellung unmöglich gemacht ist, mit derjenigen solcher Vertreter dieser Körperklasse, für welche das gleiche bezüglich der α -Stellung gilt.

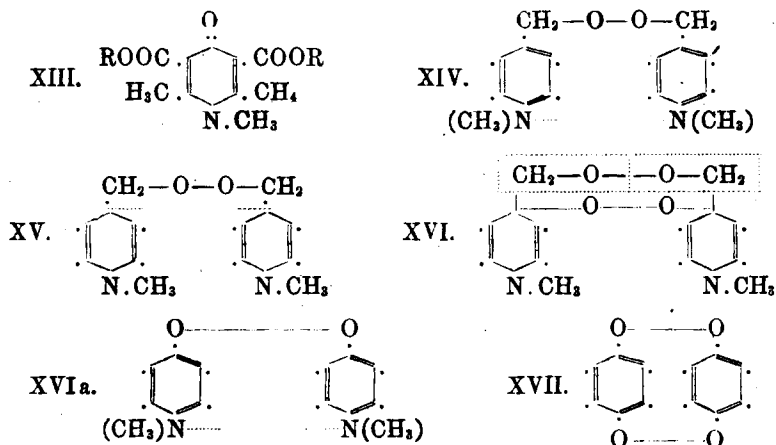
In chemischer Beziehung zeichnet das Pyridon-methid sich durch eine große Reaktionsfähigkeit aus und erinnert in dieser Hinsicht sehr an die oben erwähnten Diaryl-chinon-methide. Die Radikal-Formel wird seinen Eigenschaften am besten gerecht, womit aber nicht gesagt sein soll, daß das Pyridon-methid ausschließlich nach dieser Formel reagiert. Wir denken vielmehr an ein Gleichgewicht zwischen freiem Radikal (XIb) und Pyridon-methid (XIa), ähnlich wie es von H. Wieland⁵⁾ für die Indamine diskutiert worden ist. So bildet das Pyridon-methid mit Säuren farblose Salze (z. B. XII), addiert spielend 2 At. Jod oder Brom und wird an der Luft schon in festem Zustande, schneller in Lösung, zu dunkel gefärbten dimolaren Produkten oxydiert.

Obgleich die Produkte der Luftoxydation sich höchstens durch Umfällen reinigen lassen, müssen wir sie dennoch für wohldefinierte einheitliche Stoffe halten, weil Portionen verschiedener Herstellung immer fast genau die gleichen Analysenzahlen lieferten.

Eine ähnliche Empfindlichkeit gegen Sauerstoff ist auch von Decker bei den oben erwähnten analog gebauten Stoffen anderer heterocyclischer Reihen wiederholt beobachtet worden. Dort verlief die Reaktion immer so, daß der doppelt gebundene Kohlenwasserstoff-Rest als Aldehyd abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt wurde. Dementsprechend hatten wir neben Formaldehyd (nach IXa \rightarrow XIII) die Bildung eines Trimethyl-pyridon-dicarbonsäure-esters zu erwarten. Auf dieses Pyridon stimmen auch die Analysen, nicht aber die Eigenschaften der erhaltenen Substanz. Die bisher bekannten Pyridone sind farblose Stoffe, die einen scharfen Schmelzpunkt besitzen und sich meist unzersetzt destillieren lassen. Unser Produkt dagegen ist in festem Zustande fast schwarz, in Lösung tief dunkelrot, amorph und unschmelzbar. Es machte den Eindruck eines Polymeren dieses Pyridons. Durch die Mol.-Gew.-Bestimmung erwies es sich in der Tat als dimolar. Da nun aber die bisher bekannten Pyridone keine Neigung zeigen, sich zu polymerisieren, muß angenommen werden, daß die Oxydation direkt zu einem dimolaren Produkte führt. Die Radikal-Formel scheint uns am besten geeignet, den Reaktionsverlauf zu deuten. Als primäres Produkt ist ein Peroxyd (XIV) zu erwarten, das den Analysen nach in einem in kleiner Menge nebenbei erhaltenen Körper vorzuliegen scheint. Dieser Stoff enthält noch in jedem Kerne eine freie Valenz am Stickstoff, oder, wenn er sich umlagert, am γ -C-Atom (XV). Er ist daher befähigt, aber-

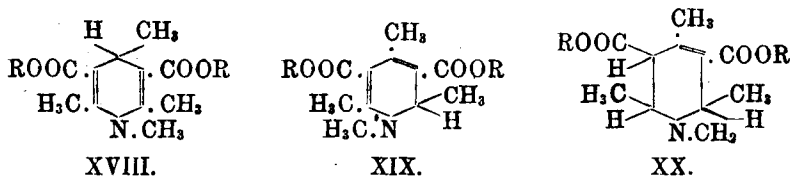
⁵⁾ B. 53, 1313 [1920].

mals 1 Mol. Sauerstoff zu binden, so daß ein Diperoxyd (XVI) entstehen würde, das dann aber sofort in ein Dipyridon (XVIa) und Formaldehyd zerfällt. Die beiden 4-wertigen N-Atome dieses Dipyridons, deren freie Valenzen sich teilweise gegenseitig absättigen können, würden die intensive Farbe desselben erklären. Mit dieser Deutung des Reaktionsverlaufs stimmt auch der quantitativ verfolgte Sauerstoffverbrauch überein.



Das Dipyridon zeigt in seinen äußeren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit denjenigen Stoffen, die man bei der Oxydation von Phenolen erhält, als synthetische Huminsäuren bezeichnet hat und für die W. Eller⁶⁾ auch eine ähnliche Strukturformel (XVII) in Betracht gezogen hat.

Das Pyridon-methid addiert auch sehr leicht Wasserstoff, und zwar werden, wenn man in Hexan mit Platinmohr als Katalysator arbeitet, genau 2 At. aufgenommen. Je nachdem, ob es als γ - oder α -Pyridon-methid reagiert, ist das Reaktionsprodukt als symmetrischer (XVIII) oder als unsymmetrischer (XIX) N-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester anzusprechen.



Ein Stoff der ersten Formel ist analog gebaut, wie der bekannte Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester von Hantzsch, und muß demnach auch ähnliche Eigenschaften besitzen wie dieser, was für unser Dihydroprodukt nicht zutrifft. Es ist im Gegensatz zu jenem, der bekanntlich schön fluoreszierende Krystalle bildet, ein dickflüssiges, gelbliches Öl, das unter 0.2 mm bei 145–155° siedet und keine Spur von Fluoreszenz erkennen läßt. Ihm kommt demnach die unsymmetrische Formel zu. Das symmetrisch gebaute Isomere, das in seinen ganzen Eigenschaften tatsächlich stark an den bekannten Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester erinnert, ist aber auch bereits

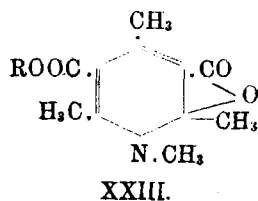
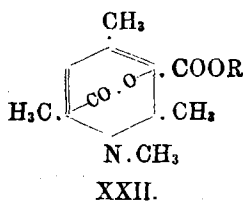
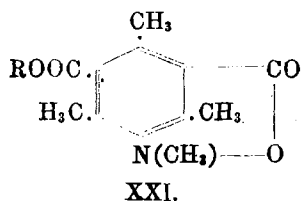
⁶⁾ Brennstoff-Chemie 2, 131 [1921]; A. 431, 133 [1923].

bekannt. Es ist zuerst von Kuckert⁷⁾ synthetisiert worden, und neuerdings hat der eine von uns (M.) es auf einem Umwege auch aus dem Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester erhalten. Unseres Wissens liegt hier der erste Fall einer derartigen Isomerie in der Dihydro-pyridin-Reihe vor.

Wenn das Pyridon-methid in diesem Falle so reagierte, als ob die Methylengruppe sich in α -Stellung befindet, so bestand die gleiche Möglichkeit auch bei anderen Reaktionen, und es war deshalb eigentlich nicht richtig, das Pyridon-methid, wie es der Einfachheit halber geschehen ist, bei seinen Umsetzungen ohne weiteres als γ -Verbindung zu schreiben.

Die unsymmetrische Dihydro-Verbindung nimmt in Eisessig als Lösungsmittel und mit Platinmohr als Katalysator außerordentlich schnell noch zwei weitere H-Atome auf, indem sich die entsprechende Tetrahydro-Verbindung (wahrscheinlich XX) bildet, während die isomere symmetrische Verbindung bei der gleichen Behandlung unter Aufnahme von vier H-Atomen die Hexahydro-Verbindung liefert.

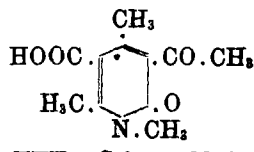
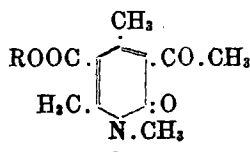
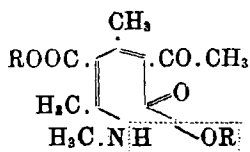
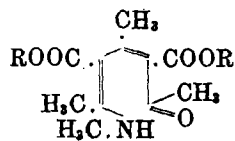
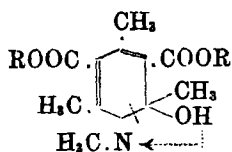
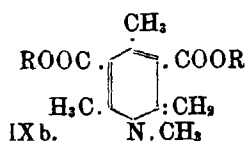
Weitere Versuche waren darauf gerichtet, unser Pyridon-methid durch stufenweise Verseifung und Abspaltung der Carboxylgruppen zu einfacheren Stoffen abzubauen. Da es kaum einem Zweifel unterliegen konnte, daß das Pyridon-methid als Zwischenprodukt zu gelten habe bei dem oben erwähnten merkwürdigen Reaktionsverlauf, den Hantzsch bei der Einwirkung von Natronlauge auf Kollidin-dicarbonsäure-ester-Jodmethylat beobachtet hatte, durfte man hoffen, daß diese Versuche zugleich auch hier Aufklärung bringen würden. Durch Einwirkung von Alkali in der Kälte wird ein Stoff erhalten, der durch halbseitige Verseifung des Dicarbonsäure-esters entstanden ist und die Zusammensetzung eines *N*-Methyl-kollidinium-betains (XXI) hat. Mit dieser Betain-Struktur steht aber, besonders auch nach den neueren Arbeiten von Pfeiffer⁸⁾, sein sehr niedriger Schmelzpunkt von 91° im Widerspruch. Man könnte deshalb annehmen, daß statt dieses Betains eine Substanz entstanden sei, die zu jenem in dem gleichen Verhältnis steht, wie das Pseudo-cyanid zum echten Cyanid, oder wie die Pseudobase zur quartären Ammoniumbase, und die zur Klasse der Lactone gehören würde, wobei es dahingestellt bleiben könnte, ob ein δ -Lakton (XXII), was an und für sich wahrscheinlicher erscheint, oder ein β -Lakton (XXIII) vorliegt. Wie für einen Stoff dieser Struktur zu erwarten ist, wird die Carboxäthylgruppe durch Kochen mit verd. Alkali leicht verseift, indem sich eine Säure bildet, die unter lebhafter Zersetzung unscharf bei 221° schmilzt. Letztere wird, ebenfalls in Übereinstimmung mit obiger Formel, durch Behandeln mit heißer konz. Salzsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd in einen Körper vom Schmp. $99-100^{\circ}$ umgewandelt. Die Unlöslichkeit der Abbauprodukte, mit Ausnahme der Säure vom Schmp. 221° , in Alkalien steht jedoch mit dieser Lacton-Formel im Widerspruch.



⁷⁾ B. 18, 620 [1885].

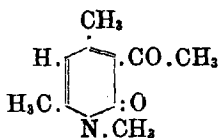
⁸⁾ B. 53, 1762, [1922].

Aufklärung brachte hier erst die Einwirkung von konz. Schwefelsäure bei Temperaturen von 180–220° auf die drei fraglichen Stoffe, die dabei alle unter Abspaltung von Essigsäure und evtl. noch Kohlendioxyd und Alkohol in das bereits bekannte und durch sein Dibromid identifizierte *N*-Methyl- α -lutidon (XXVII)⁹⁾ umgewandelt werden. Dieser besonders merkwürdige Reaktionsverlauf ist nur so zu deuten, daß an irgend einer Stelle im Verlaufe des Abbaus unseres Pyridon-methids der Pyridin-Ring unter Bildung einer β -Keton-säure vorübergehend gesprengt wird¹⁰⁾, worauf der Ring sich unter Beteiligung der nunmehr endständigen Carboxylgruppe gleich wieder schließt. Macht man die durchaus einleuchtende Annahme, daß diese eigentümliche Umlagerung nicht erst bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure, sondern gleich von vornherein bei der Einwirkung kalten Alkalis auf das Pyridon-methid eintritt, so verschwinden dadurch zugleich die Schwierigkeiten, die sich beim Diskutieren der Lacton-Formel ergaben. Der Verlauf der Reaktion läßt sich dann, im Einklang mit allen Versuchsergebnissen, durch folgende Formel-Reihe wiedergeben. (Die nicht nummerierten Formeln entsprechen den hypothetischen Zwischenprodukten.)

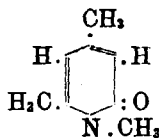


XXIV. Schmp. 91°.

XXV. Schmp. 221°.



XXVI. Schmp. 99–100°.



XXVII.

Von diesen Abbauprodukten zeigt das erste, als *N*-Methyl- β -acetyl- β' -carbäthoxyl- α -lutidon (XXIV) zu bezeichnende, mit dem früher erwähnten, von Hantzsch vorläufig »*N*-Methyl-dicarbo-kollidylum-dehydrid« genannten Körper, und das *N*-Methyl- β -acetyl- α -lutidon (XXVI) mit seinem »*N*-Methyl-carbo-kollidylum-dehydrid« eine so weitgehende Übereinstimmung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften, daß an ihrer Identität kaum gezweifelt werden kann. Daß es s. Z. nicht gelungen ist, die Strukturformeln zu ermitteln, obgleich das letzte Abbauprodukt als *N*-Methyl- α -lutidon richtig erkannt war, hat offenbar seinen Grund darin, daß die Verbrennung der fraglichen Substanzen nach Liebig bzw. Dumas ungewöhnliche

⁹⁾ A. Hantzsch, l. c.; J. L. Simonsen und M. Nayak, Soc. 107, 792 [1915].

¹⁰⁾ Über derartige Ringsprengungen, vergl. z. B. A. Lipp und E. Widmann, B. 38, 2471 [1905].

Schwierigkeiten bereitet, die, wie wir fanden, verschwinden, wenn die Kohlenwasserstoff-Bestimmungen nach Dennstedt, die Stickstoff-Bestimmungen nach Kjeldahl ausgeführt werden. Finden so die bei dem ersten Paare von Verbindungen vorhandenen Abweichungen in den Analysenwerten ihre Erklärung, so bleibt doch insofern noch ein Widerspruch bestehen, als Hantzsch von seinem »N-Methyl-dicarbo-kollidylum-dehydrid« angibt, daß es selbst beim Kochen mit stärkster wäßriger oder alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen wird, wohingegen unser Stoff schon beim Behandeln mit verd. Alkalien ohne jede Schwierigkeit zur zugehörigen Säure verseift wird.

Beschreibung der Versuche.

Kollidin-dicarbonsäure-ester-Methylsulfat (VIII).

Äquimolekulare Mengen reinsten Kollidin-dicarbonsäure-esters (20 g) und neutral reagierenden Dimethylsulfats (10 g) werden kalt gemischt. Die Vereinigung der beiden Komponenten vollzieht sich schon bei Zimmertemperatur, aber nur sehr langsam, während sie bei etwa 85° in wenigen Minuten beendet ist. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, erwärmt man das Gemisch in einem Wasserbade nicht über 60—65°. In 6—7 Stdn. ist dann die Reaktion zu Ende. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt völlig zu einer nahezu weißen Krystallmasse und ist nach dem Verreiben mit Äther schon fast rein. Zur völligen Reinigung wird es aus sehr wenig absol. Alkohol umkrystallisiert. Es scheidet sich dabei in gut ausgebildeten prismatischen Stäben vom Schmp. 172—174° aus. Außer in Alkohol ist es leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwer löslich in Aceton und Essigester, und unlöslich in Äther und Petroläther.

0.1385 g Sbst.: 0.2509 g CO₂, 0.0318 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 0.2644 g CO₂. — 0.1546 g Sbst.: 0.0948 g BaSO₄.

C₁₈H₂₆O₈N₈. Ber. C 49.07, H 6.44, S 8.19. Gef. C 49.40, 49.32, H 6.62, S 8.42.

N-Methyl-γ- (od. α-) cyan-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester (X).

Zu einer Lösung von 5 g Kollidin-dicarbonsäure-ester-Methylsulfat in 4 ccm Wasser wurde eine konz. Lösung von 1.2 g (2 Mol.) Kaliumcyanid hinzugegeben. Infolge der alkalischen Reaktion schied sich zuerst eine geringe Menge des gelbroten Pyridon-methids aus. Bald darauf erstarrte die Flüssigkeit zu einem dicken Brei weißer Krystallnadeln, die nach 24 Stdn. abgesaugt und getrocknet wurden. Die Rohausbeute betrug 3.85 g = 98% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Hexan erhält man schöne, weiße, filzige Nadeln, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 92° schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie ziemlich beständig, bei längerem Aufbewahren macht sich jedoch Zersetzung durch einen starken Geruch nach Blausäure bemerkbar. Erhitzt man die Substanz in einem lebhaften, gut getrockneten Kohlensäure-Strom auf 110—130°, so ist die Zersetzung schon nach 2 Stdn. vollständig. Der Rückstand besteht dann aus dem im nächsten Abschnitt zu beschreibenden Pyridon-methid.

0.1142, 0.1435 g Sbst.: 0.2620, 0.3310 g CO₂, 0.0764, 0.0931 g H₂O. — 0.1075 g Sbst.: 8.6 ccm N (11°, 751 mm, 33-proz. KOH).

C₁₆H₂₂O₄N₂. Ber. C 62.71, H 7.24, N 9.15. Gef. C 62.60, 62.91, H 7.48, 7.26, N 9.40.

Trimethyl-pyridon-methid-3,5-dicarbonsäure-ester
(IXa und b).

15 g Kollidin-dicarbonsäure-ester-Methylsulfat werden in fein pulverisiertem Zustande unter gutem Umrühren in der Kälte mit 45 ccm 2-n. Natronlauge übergossen. Das Pyridon-methid fällt als gelbrotes Öl aus, das bald erstarrt. Es wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausbeute = 10.5 g. Zur Reinigung wird das Produkt aus 105 ccm Hexan oder aus wenig absol. Alkohol umkrystallisiert. Aus Hexan erhält man ein Gemisch von gelben Nadeln und gelbroten Tafeln. Unter geeigneten Bedingungen treten die Nadeln ihrer Menge nach fast ganz zurück. Aus Alkohol scheiden sich nur gelbe Nadeln ab. Die Verbindung — auch ein Gemisch beider Isomeren — schmilzt bei 74–75°, wenn man das Bad langsam anheizt. Bringt man dagegen das aus Hexan erhaltene Gemisch, in dem die Tafeln vorherrschen, in ein auf 60–63° vorgewärmtes Bad, so schmilzt es augenblicklich stark zusammen, erstarrt dann wieder teilweise, um bei 73–74° endgültig zu schmelzen. Beim Erwärmen wandelt sich also das gelbrote Produkt offenbar in sein Isomeres um. Das Pyridon-methid ist in Aceton, Benzol und Chloroform außerordentlich leicht löslich, in kaltem Alkohol, Hexan und Äther etwas schwerer. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, erteilt ihm aber, indem es sich mit der zugehörigen quartären Ammoniumbase ins Gleichgewicht setzt, alkalische Reaktion.

0.1671, 0.1413 g Sbst.: 0.3938, 0.3346 g CO₂, 0.1166, 0.0988 g H₂O. — 0.1869, 0.2495 g Sbst. lieferten soviel NH₃, wie 6.5, 8.7 ccm n_{10}° -HCl entspricht.

C₁₅H₂₁O₄N. Ber. C 64.48, H 7.58, N 5.02. Gef. C 64.29, 64.60, H 7.81, 7.82, N 4.91, 4.91.

0.2574 g Sbst. in 17.04 g Benzol: 0.277° Depression. — 0.3384 g Sbst. in 17.04 g Benzol: 0.366° Depression (k = 50.5).

C₁₅H₂₁O₄N. Ber. Mol.-Gew. 279. Gef. Mol.-Gew. 272, 271.

Zur Darstellung des Perchlorates wurde 1 g Pyridon-methid in möglichst wenig 50-proz. Essigsäure gelöst und mit einem kleinen Überschuß 20-proz. Perchlorsäure-Lösung versetzt. Das sich in guter Ausbeute abscheidende Perchlorat wurde aus Wasser von 60° umkrystallisiert. Es bildet prächtige, weiße, prismatische Stäbchen vom Schmp. 141°.

0.1584, 0.1442 g Sbst.: 0.2736, 0.2496 g CO₂, 0.0865, 0.0772 g H₂O. — 0.1188, 0.2083 g Sbst.: 0.0442, 0.0780 g AgCl.

C₁₅H₂₉O₅NCl. Ber. C 47.42, H 5.84, Cl 9.34. Gef. C 47.12, 47.22, H 6.11, 5.99, Cl 9.20, 9.26.

Das Pikrat wurde aus der Lösung des Pyridon-methids in 50-proz. Essigsäure mit der berechneten Menge Pikrinsäure in heiß gesättigter, wäßriger Lösung gefällt. Es scheidet sich erst ölig ab, erstarrt aber bald krystallinisch. Aus Essigester krystallisiert es in gut ausgebildeten, gelben, prismatischen Stäben vom Schmp. 131–132°.

0.2071, 0.1468 g Sbst.: 0.3759, 0.2669 g CO₂, 0.0907, 0.0639 g H₂O. — 0.1517 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 766 mm).

C₂₁H₂₄O₁₁N₄. Ber. C 49.60, H 4.76, N 11.02. Gef. C 49.5, 49.6, H 4.90, 4.87, N 10.96.

Zur Darstellung des methylschwefelsauren Salzes wurde das Pyridon-methid in Wasser suspendiert und so lange mit Methylschwefelsäure versetzt, bis es gerade in Lösung gegangen war. Alsdann wurde im Exsiccator vollkommen eingedunstet und der Rückstand mehrere Male aus sehr wenig absol. Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 172–173°. Das Salz ist identisch mit dem Kollidin-dicarbonsäure-ester-Methylsulfat.

Jodadditionsprodukt: 1 g Pyridon-methid wurde in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und unter guter Kühlung langsam 1 g Jod, ebenfalls in absol. alkohol. Lösung, hinzugegeben. Es fiel ein rotbrauner, fester Körper aus, der, da er sich nicht um-

krystallisieren ließ, als Rohprodukt analysiert wurde. Bei längerem Stehen, besonders im Vakuum, wird Jodwasserstoff abgespalten.

0.1117 g Sbst.: 0.1301 g CO_2 , 0.0374 g H_2O . — 0.1359 g Sbst.: 0.1255 g AgI.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber.: C 33.78, H 3.95, J 47.62. Gef.: C 31.77, H 3.75, J 49.92.

Autoxydation des Pyridon-methids: Eine Probe des Pyridon-methids wurde mehrere Wochen lang unter häufigem Durchrühren und Zerreiben sich selbst überlassen. Dabei erfolgte Umwandlung in ein dem Aussehen nach einheitliches braunschwarzes Produkt, das ohne weitere Reinigung analysiert wurde und sich der Analyse nach, wie auch nach allen sonstigen Eigenschaften als mit dem in Benzol-Lösung erhaltenen, weiter unten beschriebenen Dipyridon identisch erwies.

0.1139 g Sbst.: 0.2492 g CO_2 , 0.0680 g H_2O .

$(\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N})_2$. Ber.: C 59.76, H 6.81. Gef.: C 59.67, H 6.68.

Zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs wurde eine andere Probe, der man durch Aufaugenlassen ihrer ätherischen Lösung in Filtrierpapierschnitzel und Abdunsten des Äthers eine möglichst große Oberfläche gegeben hatte, über Quecksilber in Sauerstoff-Atmosphäre gebracht und der Sauerstoffverbrauch messend verfolgt. Auch dieser Versuch wurde erst nach mehreren Wochen unterbrochen, um ganz sicher zu sein, daß die Reaktion beendet war.

1.0959 g Sbst. verbrauchten 81 ccm, statt der für 1 Mol. O_2 auf 1 Mol. Pyridon-methid berechneten Menge von 88 ccm.

Wurde das Pyridon-methid in Benzol-Lösung in einer Schüttelbirne einige Tage lang mit Sauerstoff in innigste Berührung gebracht, so färbte sich die Lösung erst tief dunkelrot und alsbald schied sich ein schwarzbrauner Körper aus, der fest an den Wandungen des Gefäßes haftete. Er wurde nach dem Abgießen der Mutterlauge mit Benzol gewaschen, mit Alkohol herausgelöst und durch Eindunsten des Lösungsmittels wieder abgeschieden. Er ist in Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Wasser leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther, Petroläther, Benzol und Essigester. Er ist amorph, unschmelzbar und hygroskopisch. Zur Reinigung wurde er in wenig absol. Alkohol gelöst und durch Eingießen der Lösung in viel absol. Äther wieder ausgefällt.

0.1370, 0.0973 g Sbst.: 0.2967, 0.2104 g CO_2 , 0.0818, 0.0603 g H_2O . — 0.2810 g Sbst. lieferten soviel NH_3 , wie 10.0 ccm n_{10}° -HCl entspricht, — 0.3123 g Sbst. lieferten soviel NH_3 , wie 11.2 ccm n_{10}° -HCl entspricht.

$(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N})_2$. Ber.: C 59.76, H 6.81, N 4.98. Gef.: C 59.07, 58.97, H 6.68, 6.93, N 4.97, 5.07.

Die Mol.-Gew.-Bestimmung wurde in Nitrobenzol nach der Gefrierpunktmethode ausgeführt. Da der Gefrierpunkt sich schlecht einstellte, kann der angegebene Mittelwert nur als Näherungswert gelten.

0.0874 g Sbst. in 36.25 g Nitrobenzol: 0.0365° Depression ($K=70$).

$(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N})_2$. Ber.: Mol.-Gew. 562. Gef.: Mol.-Gew. 460.

1.0976 g Sbst. verbrauchten 85.3 ccm Sauerstoff, statt der für 1 Mol. O_2 auf 1 Mol. Pyridon-methid berechneten Menge von 88.1 ccm.

Beim Eindunsten der benzolischen Mutterlauge hinterblieb in kleiner Menge ein rotbrauner Sirup, der nicht weiter gereinigt werden konnte. Die Analysen stimmen ungefähr auf ein Peroxyd des Pyridon-methids.

0.1118, 0.1736 g Sbst.: 0.2536, 0.3910 g CO_2 , 0.0698, 0.1091 g H_2O .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N})_2\text{O}_2$. Ber.: C 61.00, H 7.17. Gef.: C 61.86, 61.43, H 6.98, 7.03.

N-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester (XIX).

2.659 g Pyridon-methid wurden in 40 ccm Hexan aufgeschlämmt, 0.08 g Platinmohr als Katalysator hinzugegeben und alsdann in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die Hydrierung war nach 25 Min. beendet.

Verbrauch: 215 ccm (red. Volumen) Wasserstoff. Ber. für 2 At. H: 212 ccm. Nach dem Abfiltrieren vom Platinmohr und Eindunsten im Exsiccator hinterblieb ein gelbes Öl, das unter 0.2 mm bei 145—155° siedete. Badtemperatur: 200—220°. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Ebenso glatt verläuft die Hydrierung in Alkohol und Benzol, jedoch ist letzteres weniger zu empfehlen, weil es unter den Bedingungen des Versuchs selbst Wasserstoff aufnimmt. Zur Analyse wurde die Substanz 2-mal destilliert. Das Produkt hat keine basischen Eigenschaften.

0.1890, 0.1592 g Subst.: 0.4429, 0.3730 g CO₂, 0.1405, 0.1192 g H₂O. — 0.2899, 0.2334 g Subst. lieferten soviel NH₃, wie 10.2, 8.1 ccm n_{10}° -HCl entspricht.

C₁₅H₂₃O₄N. Ber. C 64.06, H 8.24, N 4.98. Gef. C 63.91, 63.90, H 8.31, 8.39, N 4.91, 4.85.

N-Methyl-tetrahydro-kollidin-dicarbonensäure-ester (XX).

1.7197 g des im vorigen Abschnitt beschriebenen Dihydro-esters wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 0.1 g Platinmohr als Katalysator in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die sehr schnell verlaufende Absorption war schon nach 20 Min. beendet. Es wurden 137 ccm (red. Vol.) verbraucht, statt der für 2 At. H berechneten Menge von 136 ccm. Die Lösung wurde vom Platin abfiltriert und im Vakuum eingedunstet. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser und etwas Salzsäure wieder aufgenommen, mit Kaliumcarbonat-Lösung versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Abdestillieren des Äthers blieb ein hellgelbes, dünnflüssiges Öl zurück, das unter 0.3 mm Druck bei 115—122° siedete. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.2110, 0.2093 g Subst.: 0.4914, 0.4851 g CO₂, 0.1684, 0.1685 g H₂O. — 0.2295, 0.2289 g Subst. lieferten soviel NH₃, wie 7.7, 7.9 ccm n_{10}° -HCl entspricht.

C₁₅H₂₅O₄N. Ber. C 63.65, H 8.85, N 4.95. Gef. C 63.54, 63.48, H 8.93, 9.01, N 4.72, 4.82.

Das Pikrat schmilzt bei 131°.

N-Methyl-β-acetyl-β'-carbäthoxyl-α-lutidon (XXIV).

4 g Kollidin-dicarbonensäure-ester-Methylsulfat wurden unter gutem Umrühren mit 20 ccm 2-n. Natronlauge übergossen, wobei das Pyridon-methid in großer Menge ausfiel. Bei Zimmertemperatur löste es sich jedoch im Verlaufe von 1—2 Tagen wieder vollkommen in der Mutterlauge auf, und an seiner Stelle schied sich ein dicker Brei feiner, weißer Krystallnadeln ab, die abgesaugt und getrocknet wurden. Sie sind in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester äußerst leicht löslich, etwas weniger in Äther, Wasser und Hexan. Aus letzterem Mittel lassen sie sich am besten krystallisieren und werden so in Form glänzender, weißer, filziger Nadeln vom Schmp. 90.5—91° erhalten.

0.1074, 0.1288 g Subst.: 0.2440, 0.2944 g CO₂, 0.0676, 0.0801 g H₂O. — 0.1640 g Subst. lieferten soviel NH₃, wie 6.3 ccm n_{10}° -HCl entspricht.

C₁₃H₁₇O₄N. Ber. C 62.12, H 6.82, N 5.57. Gef. C 61.96, 62.23, H 7.04, 6.95, N 5.38.

N-Methyl-β-acetyl-β'-carboxyl-α-lutidon (XXV).

1 Mol. des im vorigen Abschnitt beschriebenen Esters wurde mit der 4 Mol. entsprechenden Menge 1-n. Natronlauge 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die klare Lösung wurde dann auf ungefähr $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingedampft und nach dem Erkalten mit einem geringen Überschuß von konz. Salzsäure versetzt. Die gesuchte Säure fiel in einer Rohausbeute von 85 % krystallinisch aus. Sie ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich; etwas leichter löst sie sich in Wasser, Alkohol und Eisessig. In verd. Natronlauge geht sie spielend in Lösung. Aus Eisessig

umkrystallisiert, bildet sie gut ausgebildete, rhombische Tafeln vom Schmp. 221°.

0.1339, 0.1203 g Subst.: 0.2908, 0.2621 g CO₂, 0.0747, 0.0680 g H₂O. — 0.2194, 0.2028 g Subst. lieferten soviel NH₃, wie 9.5, 8.7 ccm n_{10}° -HCl entspricht.

C₁₁H₁₃O₄N. Ber. C 59.18, H 5.87, N 6.28. Gef. C 59.23, 59.42, H 6.24, 6.32, N 6.09, 6.01.

Die Verseifung gelingt ebenso gut mit Barytwasser, und man kann statt von diesem Ester auch von dem Kollidin-dicarbonsäure-ester-Methylsulfat oder dem Pyridon-methid oder schließlich auch von dem *N*-Methylcyan-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-ester ausgehen.

N-Methyl-β-acetyl-α-lutidon (XXVI).

1 g *N*-Methyl-β-acetyl-β'-carboxyl-α-lutidon wurde mit 25 ccm konz. HCl auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende Öl erstarrte bald krystallinisch. Durch mehrmaliges Ausziehen des Krystallkuchens mit Hexan, unter Wiederverwendung der Mutterlauge der vorhergehenden Krystallisation, wurde das in der Überschrift genannte Lutidon in Form von drusenförmig verwachsenen Krystallnadeln vom Schmp. 99—100° erhalten. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Benzol und Aceton, etwas schwerer in Äther und Hexan.

0.0956, 0.1199 g Subst.: 0.2346, 0.2945 g CO₂, 0.0653, 0.0816 g H₂O. — 0.2928 g Subst. lieferten soviel NH₃, wie 16.1 ccm n_{10}° -HCl entspricht.

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 67.01, H 7.31, N 7.82. Gef. C 66.93, 66.99, H 7.64, 7.61, N 7.72

N-Methyl-α-lutidon (XXVII).

Das *N*-Methyl-β-acetyl-β'-carboxäthyl-α-lutidon wurde mit der gleichen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure auf 180—200° erhitzt, wobei unter lebhafter Reaktion Kohlendioxyd und Essigester (aus Essigsäure und Alkohol in sekundärer Reaktion entstanden) entwichen. Sobald neben dem Essigester-Geruch auch ein intensiver Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat, wurde der Versuch abgebrochen und die braune Flüssigkeit nach dem Erkalten mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt. Alsdann wurde so viel heißes gesättigtes Barytwasser hinzugefügt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagierte, vom ausgefallenen Bariumsulfat abfiltriert und eingedampft. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, der mit Kaliumcarbonat-Lösung verrieben und mit Äther extrahiert wurde. Beim Verdampfen des Äthers blieb eine gelbgrüne Masse zurück, die, aus Hexan umkrystallisiert, schön ausgebildete, weiße, rhombische Tafeln vom Schmp. 84—85° bildete. Die Substanz ist, entgegen früheren Angaben, nicht hygroskopisch. Auch ist der früher zu ca. 70° angegebene Schmp. zu berichtigen.

0.1623, 0.1272 g Subst.: 0.4126, 0.3248 g CO₂, 0.1188, 0.0921 g H₂O. — 0.3022 g Subst. lieferten soviel NH₃, wie 21.9 ccm n_{10}° -HCl entspricht.

C₈H₁₁ON. Ber. C 70.02, H 8.09, N 10.22. Gef. C 69.75, 70.18, H 8.19, 8.10, N 10.13.

Die bei der Darstellung entweichenden Essigester-Dämpfe wurden kondensiert und die erhaltene Flüssigkeit mit geschmolzenem Kaliumcarbonat neutralisiert und getrocknet. Nach der Methode von Pawlewski¹¹⁾ wurde ein Sdp. 77—79° beobachtet.

0.0640 g Subst.: 0.1297 g CO₂, 0.0531 g H₂O.

C₄H₉O₂. Ber. C 54.50, H 9.15. Gef. C 55.27, H 9.28.

Das *N*-Methyl-α-lutidon entsteht unter den gleichen Bedingungen auch aus dem *N*-Methyl-β-acetyl-β'-carboxyl-α-lutidon und dem *N*-Methyl-β-acetyl-

¹¹⁾ B. 14, 88 [1881].

α -lutidon, nur mit dem Unterschiede, daß hier, entsprechend ihrer Zusammensetzung nicht Essigester, sondern Essigsäure gebildet wird.

Zur Überführung in das Dibrom-substitutionsprodukt wurde das *N*-Methyl- α -lutidon in wäßriger Lösung bis zum Bestehenbleiben der braunroten Farbe mit Bromwasser versetzt. Die ausfallenden weißen Krystalle hatten nach dem Umlösen aus Hexan in Übereinstimmung mit den Angaben von J. L. Simonsen und M. Nayak¹²⁾ den Schmp. 169°.

0.1161 g Subst.: 0.1473 g AgBr.

$C_8H_9ONBr_2$. Ber. Br 54.19. Gef. Br 53.99.

395. Hans Fischer und Karl Pistor: Triindolyl-methane, sowie Aldehyde, Ketone, Ketonsäure-ester und Ketonsäure-nitrile substituierter Indole.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 22. September 1923.)

Aldehyde und Ketone des Indols sind zwar bekannt, jedoch nicht leicht zugänglich; Oddo hat Ketone des Indols dargestellt¹⁾. Die 2-Methyl-3-keto-indol-carbonsäure wurde von Angeli und Marchetti²⁾ synthetisiert. Ketonsäurenitrile der Indole sind nicht bekannt.

Der glatte Verlauf der Gattermannschen Aldehyd-Synthese³⁾, sowie der Hoeschschens Keton-Synthese⁴⁾ bei substituierten Pyrrolen gab den Anlaß zur Übertragung dieser Synthesen auf die Indol-Reihe. Auch in der substituierten Indol-Reihe verlaufen die beiden Synthesen in guter Ausbeute. Als Ausgangsmaterial dienten Methylketol und Indol- α -carbonsäure-ester. Mit Indol und Skatol wurden informatorische Versuche unternommen. Kondensiert wurde mit Blausäure, Acetonitril und Chlor-acetonitril sowie Cyan-essigsäure-äthylester.

Während nun das Methylketol glatt mit diesen Körpern unter Bildung von α , β -disubstituierten Indolen reagiert, liefert das Indol selbst in der Hauptsache nur das Chlorhydrat des Diindols⁵⁾. Die Geschwindigkeit der Bildung dieses Körpers muß also bedeutend größer sein, als die der Bildung der Indol-aldehyde oder -ketone. Es gelang zwar in einem Falle mit Chlor-acetonitril geringe Mengen eines Kondensationsproduktes vom Schmp. 214° zu erhalten, jedoch war die Ausbeute gegenüber der Menge des kostbaren Indols so schlecht, daß auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde. Ebenso erfolglos verlief die Gattermannsche Aldehyd-Synthese, die zu dem für die Synthese des Tryptophans wichtigen β -Indol-aldehyd, der bis jetzt zwar von Ellinger⁶⁾ und Munio Kotake⁷⁾, aber nur in mäßigen Ausbeuten erhalten worden war, führen sollte.

Wir schlugen nun zur Synthese des Tryptophans den Umweg über den Indol- α -carbonsäure-ester ein. Dieser reagiert im Gegensatz zum Indol glatt mit Blausäure zum entsprechenden Aldehyd VI. Wir hoffen, die Synthese des Tryptophans unter Belassung der Carboxygruppe am Indolkern durchführen zu können und dieselbe erst am Schluß der Reaktionsfolge abzuspalten. Den Schmelzpunkt des Indol- α -carbonsäure-esters fanden wir höher, als von Oddo angegeben. Es dürfte dies von einer

¹²⁾ Soc. 107, 792 [1915].

¹⁾ C. 1913, III 1404.

⁴⁾ B. 55, 2390 [1922].

⁷⁾ B. 55, 3859 [1922].

²⁾ C. 1908, I 739.

⁵⁾ Oddo, C. 1913, I 2037.

⁶⁾ B. 39, 2518 [1906].

³⁾ B. 55, 1942 [1922].

⁶⁾ B. 39, 2518 [1906].