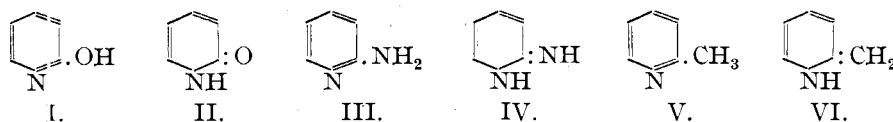


5. Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht ein Gemisch von Silvestren- und Diperten-Dihydrochlorid, aus welchen durch Abspaltung von Salzsäure Silvestren und Diperten gebildet werden.
6. Andere Kiefernöle zeigen große Ähnlichkeit mit dem Wurzelöl, in ihnen überwiegt etwas der Pinen-Gehalt.
7. Im Nadelöl von *Pinus silvestris* konnte bisher kein *d*- Δ^3 -Caren nachgewiesen werden, jedoch müssen weitere Versuche mit anderem Material diese Frage entscheiden.
8. Für die technische Verwendung ist das deutsche Kiefernurzel-Terpentinöl dem ausländischen Terpentinöl vollständig gleichwertig, falls es nicht zur Darstellung von künstlichem Campher verwandt werden soll.

283. A. E. Tschitschibabin: Tautomerie in der Pyridin-Reihe¹⁾.

(Eingegangen am 16. Februar 1927.)

Die von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen über das α -Amino-pyridin, zum Teil auch über das γ -Amino-pyridin und deren Derivate, erbrachten viele Beweise dafür, daß diese Substanzen in zwei tautomeren Formen reagieren können, z. B. das α -Amino-pyridin in den Formen III und IV.



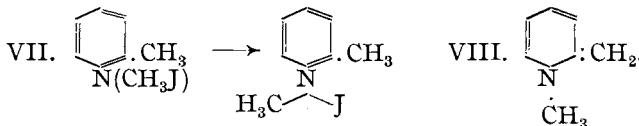
Die Tautomerie dieser beiden Formen des α -Amino-pyridins hat eine große Analogie mit der schon lange bekannten Tautomerie der beiden Formen des α -Oxy-pyridins (I und II), doch gibt es auch einen wesentlichen Unterschied im chemischen Verhalten der tautomeren Formen dieser beiden Verbindungsklassen, der durch die Verschiedenheiten in der Valenz und im chemischen Charakter des Sauerstoff- und des Stickstoffatoms verursacht wird. So ist z. B. die Bildung von bicyclischen Verbindungen, welche so leicht aus dem α -Pyridon-imid (IV) erhalten werden, beim α -Pyridon (II) selbst unmöglich.

Schon vor längerer Zeit bin ich zu der Überzeugung gekommen, daß die Zahl der tautomeren Substanzen in der Pyridin-Reihe noch größer sein dürfte, im besonderen, daß auch die α - und γ -alkylierten Pyridine, vor allem das α - und das γ -Picolin, ebenfalls in zwei tautomeren Formen reagieren sollten, das α -Picolin z. B. als eigentliches α -Methyl-pyridin (V) und als α -Pyridon-methid (VI). Die starke Reaktivität von Seitenketten in den α - und γ -Stellungen des Pyridinkerns würde dann durch die Existenz der tautomeren Formen vom Typus VI bedingt erscheinen.

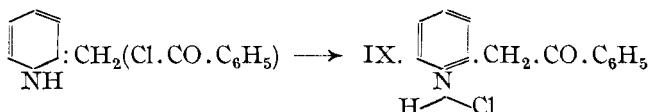
Bei den normalen Formen von α - und γ -alkylierten Pyridinen müssen Anagerungs-Reaktionen sich vorzugsweise auf das Stickstoffatom,

¹⁾ Vorläufige Mitteilung s: Tagesbericht des IV. Mendelejew-Kongresses im August 1925 zu Moskau.

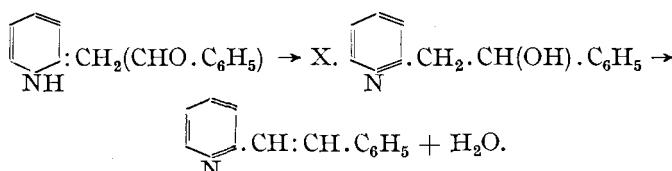
als auf das ungesättigte Atom²⁾ in der Molekel, richten. So bildet sich z. B. bei der Einwirkung von Methyljodid auf das α -Picolin das Jodmethylat VII. Aus dem Anlagerungsprodukt kann schon durch eine nachfolgende Reaktion, z. B. durch Abspalten von HJ, ein Derivat der tautomeren Form des Picolins VIII erhalten werden³⁾:



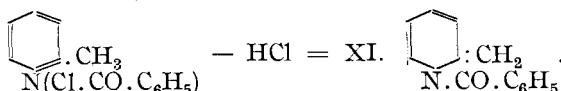
Bei der tautomeren Form des Picolins VI müssen sich dagegen infolge des stark ungesättigten Charakters des Kohlenstoffatoms der Gruppe CH_2 Anlagerungsreaktionen vor allem auf dieses Atom richten, und erst als Resultat einer nachfolgenden Reaktion kann ein Derivat der Form V erhalten werden, z. B.:



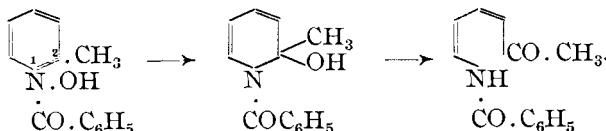
Auf analoge Weise verläuft ohne Zweifel auch die Anlagerung der Aldehyde an die Form VI:



Die Einwirkung von acylierenden Mitteln auf die Form V wird zunächst zur Bildung des mit IX isomeren acylierten Derivats XI mit der Acylgruppe am Stickstoffatom führen, z. B.:



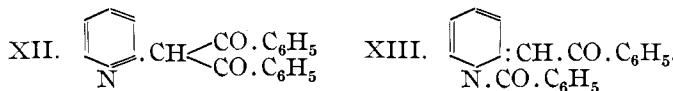
Doch kann nach Versuchen von Zincke und von König nach dem Ersatz des Chlors durch die Hydroxylgruppe auch eine Aufspaltung der Bindung zwischen den Atomen 1 und 2 unter Atom-Umlagerung stattfinden:



²⁾ vergl. Tschitschibabin: Über die Valenz des Kohlenstoffatoms in den sog. ungesättigten Verbindungen, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1690 [1911]; Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 381 [1912]. — Im Picolin sind die Ring-Kohlenstoffatome dreibindig, aber stark gesättigt, während das Stickstoffatom zweibindig und verhältnismäßig wenig gesättigt ist. Das Kohlenstoffatom des Methyls ist vierbindig und sehr stark gesättigt („übersättigt“). In der tautomeren Form VI ist das Stickstoffatom dreibindig und stark gesättigt und das Kohlenstoffatom der Methylengruppe dreibindig und stark ungesättigt.

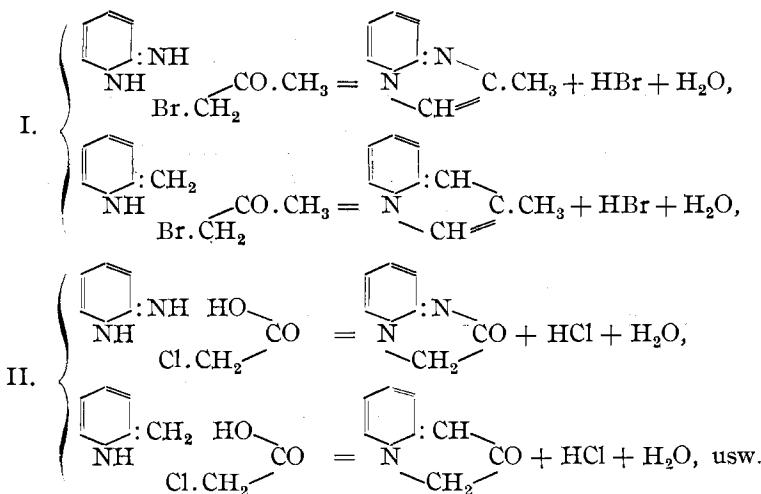
³⁾ vergl. Rosenhauer, B. **59**, 346 [1926].

Bei der Reaktion mit einer zweiten Molekel Acylchlorid können die folgenden beiden isomeren Diacylderivate entstehen:



Die Benzoylierungsversuche, welche von mir mit Chinaldin bzw. α -Picolin und Benzoesäure-anhydrid ausgeführt wurden, gestatteten zum erstenmal, die Bildung von acylierten Derivaten der Pyridin- und Chinolin-Homologen festzustellen⁴⁾, und zwar wurden von mir ein Dibenzoyl-chinaldin als gelbe Krystalle vom Schmp. 188—190° und ein Monobenzoyl-chinaldin als Chloroplatinat abgeschieden. Aus dem α -Picolin wurden die Chloroplatinate des Dibenzoyl- und des Monobenzoyl-picolins erhalten.

Von der α -Pyridon-methid-Form VI ließen sich außerdem Ringschließungen erwarten, die den Ringschließungen der Pyridon-imid-Form IV analog sind, z. B.:



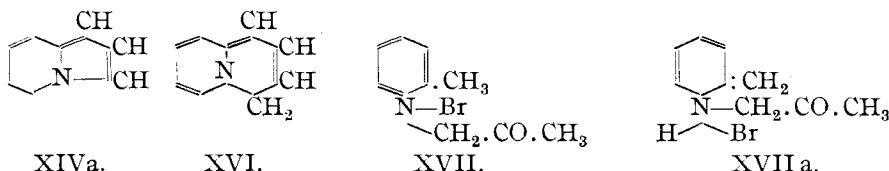
Allerdings muß man hierbei infolge des Unterschieds im chemischen Verhalten des Stickstoff- und des Kohlenstoffatoms nicht nur Analogien, sondern auch Besonderheiten hinsichtlich der Leichtigkeit, mit welcher einander entsprechende Ringschließungen, je nach den Versuchsbedingungen, eintreten, erwarten.

In der Tat gelang es mir jetzt nach einigen mißglückten Vorversuchen, bei den α -alkylierten Pyridin- und Chinolin-Homologen gewisse zum Ringschluß führende Reaktionen zu verwirklichen. Die Beschreibung dieser Reaktionen soll von mir erst später veröffentlicht werden, da die Versuche in der Richtung des Aufsuchens der besten Arbeits-Bedingungen noch nicht zu Ende geführt sind.

⁴⁾ Scholtz, B. 46, 1069 [1913], hat schon 1913 die Bildung eines Diacetyl- α -picolins (analog XII) als Zwischenprodukt bei der Bildung des Picolids aus Acetanhydrid und α -Picolin angenommen.

In der vorliegenden Abhandlung will ich nur die Bildungsreaktion der homologen Reihe des Pyrrolo-pyridins von der Struktur XIV behandeln, von welcher bis jetzt nur das erste Glied bekannt war. Und zwar wurde diese Substanz von Scholtz im Jahre 1913 erhalten und hinsichtlich ihrer Struktur richtig erkannt. Scholtz bezeichnete die Base zuerst als „Pyrrocolin“ in der Absicht, die Anwesenheit des Pyrrolkerns in ihrer Molekel, sowie ihre Entstehung aus dem Picolin anzudeuten. Später hat er für sie den von Angeli vorgeschlagenen Namen „Pyrindol“ akzeptiert. Doch scheinen mir diese beiden Namen kaum zweckmäßig zu sein. Der Name Pyrrocolin ist in seiner zweiten Hälfte willkürlich, da die Entstehung der Verbindung aus dem Picolin nur zufällig ist. Der zweite Name paßt überhaupt nicht, da in der Molekel dieser Base weder eine Vereinigung des Pyridin-Kerns mit dem Indol-Kern enthalten ist, noch ihre Struktur aus dem Indol durch Ersatz des Benzol-Kerns durch den Pyridin-Kern abgeleitet werden kann⁵⁾, und der Name „Pyrindol“ zweckmäßiger für solche Verbindungen gebraucht werden sollte, welche wie z. B. XV, aus dem Indol durch Ersatz des Benzol-Kerns durch den Pyridin-Kern erhalten werden können. Die Substanz der Formel XIV kann streng systematisch als *N*, α -Divinylen-pyrrol⁶⁾ bezeichnet werden; als Gebrauchsnamen käme dagegen vielleicht „Pyrrodin“ in Betracht. In dieser Bezeichnung würde die Verschmelzung eines Pyrrol-Kerns mit einem Pyridin- (oder genauer Dihydro-pyridin-)Kern recht gut ausgedrückt werden, doch möchte ich auf diesen Vorschlag verzichten, da in der dem III. Bande der „Literatur-Register“ vorangestellten Nomenklatur-Abhandlung bereits der Namen „Indolizin“ Verwendung gefunden hat, der auf die Konstitutions-Analogie dieses Indol-Isomeren mit dem entsprechenden Chinolin-Isomeren, dem (*ps*-) Chinolizin (XVI), hinweist. (Diese Analogie tritt deutlicher zutage, wenn man die Formel XIV in XIVa umformt.)

Die von mir entdeckte allgemeine Darstellungsmethode des Indolizins und seiner Homologen besteht in der Einwirkung von α -Halogen-aldehyden und α -Halogen-ketonen auf α -alkylierte Pyridin-Homologe. Bei den Halogen-ketonen gelingt es gewöhnlich, auch die ersten Anlagerungsprodukte (XVII bzw. als tautomere Form XVIIa) zu



fassen, da die Ringschließung in diesen Fällen erst beim Kochen von wäßrigen Lösungen der Salze mit einem Überschuß von Alkalicarbonaten, oder besser von Alkalibicarbonaten, (fast quantitativ) vor sich zu gehen pflegt.

Mit den Halogen-aldehyden geht die Reaktion nicht so glatt von statthen. Aus dem Brom-acetaldehyd gelang es bisweilen überhaupt nicht, das Anlagerungsprodukt rein zu erhalten, da hierbei gleichzeitig die Polymerisation

⁵⁾ vergl. V. Meyer, P. Jacobson, II. Bd., 3. Teil, S. 1054.

⁶⁾ V. Meyer, P. Jacobson, 1. c.

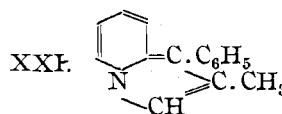
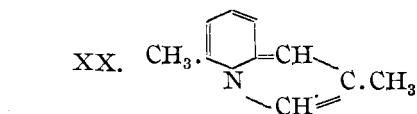
des Brom-acetaldehyds eintritt. Trotzdem werden auch hier auf die oben beschriebene Weise kleine Mengen Indolizin (XIV) erhalten und in reinem Zustande abgeschieden.

Noch leichter geht die Reaktion von Halogen-ketonen mit dem Chinaldin vor sich. Doch konnten bis jetzt die sich dabei bildenden Benzo-indolizin-Homologen (XVIII) nur in Form von nicht krystallisierenden Harzen erhalten werden, welche vielleicht schon Polymerisationsprodukte der zuerst gebildeten Basen darstellen.

Das Indolizin und seine Homologen besitzen, wie schon Scholtz beim „Pyrrocolin“- bzw. „Pyrindol“ festgestellt hat, kaum noch basische Eigenschaften. Sie geben aber noch viele Farbenreaktionen, die dem Pyrrol und dem Indol eigen sind, kondensieren sich sehr leicht mit Aldehyden und Ketonen und lassen sich mit Säure-haloiden oder -anhydriden leicht acylieren. Im Pyrrol-Kern alkylierte Indolizine sind an der Luft ebenso veränderlich,

wie das Indol und dessen Homologe. Das Indolizin selbst ist bedeutend beständiger; als in festem Zustande besonders gut haltbar erwies sich das aus α -Picolin und Phenacylbromid dargestellte 2-Phenyl-indolizin (XIX). Alle Indolizine fluorescieren in verdünnten, besonders in benzolischen, Lösungen stark violett.

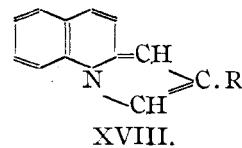
Außer diesen beiden Indolizin-Homologen wurden von mir bis jetzt noch das 2,7-Dimethyl-indolizin (XX) durch Einwirkung von Brom-

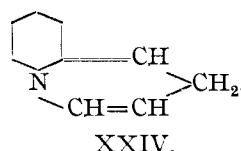
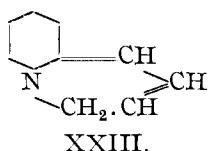
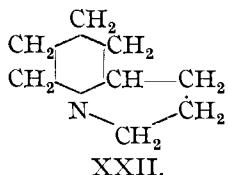


aceton auf α, α' -Lutidin und das 2-Methyl-3-phenyl-indolizin (XXI) durch Einwirkung von Brom-aceton auf α -Benzyl-pyridin erhalten.

Die Entdeckung dieser allgemeinen Darstellungsmethoden bicyclischer Verbindungen aus α -alkylierten Pyridin- und Chinolin-Homologen eröffnet ein breites Feld für Untersuchungen in dieser bis jetzt fast völlig unbekannten Klasse von Verbindungen. Die Verwandtschaft der Pyrrolo-pyridin-Struktur mit der Struktur des Pyrrols und insbesondere auch des Indols lässt einerseits die Möglichkeit der Synthese von interessanten Farbstoffen aus Indolizinen voraussehen; andererseits kann aber auch die Hydrogenisation der Indolizine zur Synthese einer Reihe von Verbindungen führen, die chemisch mit einigen in der Natur vorkommenden Alkaloiden verwandt sind. So muß z. B. die vollständige Hydrogenisation des Indolizins selbst zur Darstellung des δ -Coniceins (XXII) führen, welches von Löffler „Piperolidin“ genannt worden ist, aber besser als „Indolizidin“ bezeichnet werden könnte.

In unserem Laboratorium werden jetzt auch Versuche zur Darstellung von den Indolizinen analogen bicyclischen Verbindungen ausgeführt, die einen zweiten sechsgliedrigen Ring enthalten, d. h. von solchen Verbindungen, die als Grundkerne die Atomgruppierungen XXIII (= XVI) des *ps*-Chinolizins bzw. der isomeren Form XXIV, sowie die von diesen Gruppierungen sich ableitenden hydrierten Kerne aufweisen.





Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Benzoesäure-anhydrid auf Chinaldin.

2 g Chinaldin und 20 g Benzoesäure-anhydrid wurden 5 Stdn. auf 240–260° erwärmt. Das Produkt — eine schwarze, krystallinische Masse — wurde mit Äther versetzt und filtriert. Auf dem Filter hinterblieb in kleiner Menge ein schwarzes Harz, welches in Äther unlöslich, in Alkohol leicht löslich war. Die ätherische Lösung schied beim Stehen, augenscheinlich infolge von Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, wachsende Mengen eines ähnlichen Harzes ab.

Die ätherische Lösung wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt. Dabei schied sich eine feste Masse aus. Die alkalische Lösung und auch die wässrige Lösung dieser Masse wurden mit Salzsäure bis zu nur noch schwach alkalischer Reaktion versetzt. Es bildete sich eine gelbe Trübung, die mit Äther extrahiert wurde. Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten kleine Mengen gelber, mit etwas Harz durchtränkter Krystalle, die nach dem Lösen in Salzsäure das nadelförmige Chloroplatinat des Monobenzoyl-chinaldins (s. unten) ergaben.

Aus der ursprünglichen, mit Ätznatron behandelten ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert, zum Rückstand eine starke Sodalösung zugesetzt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Die in Soda ungelöst gebliebene, dicke, dunkle Masse wurde dann noch einige Stunden mit Sodalösung durchgeschüttelt und daran anschließend mit Äther behandelt. Das Harz löste sich im Äther auf, und es schieden sich glänzende, gelbe Krystalle aus, die abgesogen und aus heißem Benzol umkristallisiert wurden (0.5 g). Von der ätherischen, mit Pottasche getrockneten Lösung wurde der Äther abdestilliert, wobei ein dickes, in Wasser, Säuren und Alkalien unlösliches Harz übrig blieb.

Die aus Alkohol umkristallisierten gelben Krystalle, die bei 189—190° schmolzen, erwiesen sich durch die Analyse als Dibenzoyl-chinaldin.

0.1894 g Sbst.: 0.5688 g CO₂, 0.0848 g H₂O. — 9.612 mg Sbst.: 0.348 ccm N (29.5°, 750 mm).

$C_{24}H_{12}O_2N$. Ber. C 82.05, H 4.84, N 3.99. Gef. C 81.91, H 4.97, N 3.87.

Das Dibenzoyl-chinaldin ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem etwas leichter löslich; es löst sich schwer in Äther, besser in Benzol. Selbst seine verd. Lösungen sind intensiv gelb und färben die Haut mit der gleichen Farbe an. In wässrigen Alkalien und Säuren ist die Substanz in der Kälte unlöslich. Beim Kochen mit starker Salzsäure löst sie sich allmählich, wobei sich gelbe Lösungen bilden und ein wenig gelbes Harz ungelöst bleibt.

Zur gelben salzsäuren Lösung wurde Platinchlorid zugesetzt. Beim Erkalten schieden sich bräunlichgelbe Nadeln eines Chloroplatinats aus, deren Zusammensetzung einem Chloroplatinat des Monobenzoyl-chinaldins mit 2 Mol. Krystallwasser entspricht.

16.850 mg Sbst.: Gewichtsverlust bei 100° 0.617 mg, 3.440 mg Pt.
 $(C_{17}H_{13}ON, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. Pt 21.31, H_2O 3.89. Gef. Pt 21.13, H_2O 3.66.

Ein Teil des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Harzes wurde einige Stunden mit starker Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Dabei nahm die Menge des Harzes ab; es bildete sich eine gelbe Lösung, und viel Benzoesäure sublimierte in die Kugeln des Rückflußkühlers hinein. Die salzaure gelbe Lösung wurde abfiltriert und mit Soda neutralisiert, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. In salzsaurer Lösung gab er mit Platinchlorid einen krystallinischen, bräunlichgelben Niederschlag eines Chloroplatinats, dessen Platin-Gehalt nach dem Trocknen bei 100° ziemlich gut mit der Zusammensetzung des Chloroplatinats des Monobenzoyl-chinaldins übereinstimmte; doch war dem Augenschein nach das Doppelsalz nicht völlig rein.

Anscheinend enthalten die nicht krystallisierenden Harze Benzoylierungsprodukte des Chinaldins, in welchen die Benzoylgruppe nicht nur an das Kohlenstoffatom der Seitenkette, sondern auch an das Stickstoffatom des Pyridinrings gebunden ist. Beim Kochen mit starker Salzsäure spaltet sich dann die Benzoylgruppe vom Stickstoffatom ab, und es bildet sich das Monobenzoyl-chinaldin, in welchem die Benzoylgruppe an das Kohlenstoffatom gebunden ist, und welches dementsprechend basische Eigenschaften besitzt.

Einwirkung von Benzoesäure-anhydrid auf α -Picolin.

1.3 g α -Picolin und 20 g Benzoesäure-anhydrid wurden 5 Stdn. in einem zugeschmolzenen Rohr auf 240—260° erwärmt. Das Produkt — eine dunkle, krystallinische Masse — wurde mit Wasser und Soda versetzt und einige Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Dabei löste sich der Hauptteil des Produktes, und es blieb nur ein wenig Harz zurück, welches in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde noch längere Zeit mit Soda stark durchgeschüttelt, dann abgetrennt, mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Hierbei hinterblieben kleine Mengen eines dicken, dunklen Harzes, welches auch bei anhaltendem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht krystallisierte.

Das Harz wurde mit warmer starker Salzsäure behandelt, wobei ein Teil sich auflöste, der größte Teil jedoch ungelöst blieb. Zu der salzauren Lösung wurde Platinchlorid in einer Menge, die für die vollständige Fällung nicht hinreichend war, zugesetzt. Dabei fiel das Chloroplatinat als graustichig orangefarbener Niederschlag aus, welcher abgesogen, mit Wasser gewaschen und im Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet wurde.

0.2745 g Sbst.: 0.0521 g Pt. — 0.2813 g Sbst.: 0.0546 g Pt.
 $(C_{20}H_{15}O_2N, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.25. Gef. Pt 18.98, 19.34.

Für die Analyse II wurde das Platinat zunächst mit Äther gewaschen und dann nochmals im Exsiccator getrocknet. Ein Versuch, das Platinat bei 100° zu trocknen, zeigte, daß es sich dabei zersetzt.

Die Mutterlauge des Chloroplatinats schied bei nochmaligem Versetzen mit Platinchlorid langsam einen grau-orangefarbenen Niederschlag aus, der krystallinische Körner darstellte, welche schwerer als das erste Chloroplatinat waren.

Für die Analyse wurde das an der Luft getrocknete Doppelsalz verwendet:
0.1829 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 100 0.0089 g, 0.0415 g Pt.

Die Zusammensetzung des ersten Chloroplatinats entspricht mithin dem Platinat des Dibenzoyl-picolins und die des zweiten Doppelsalzes dem Platinat des Monobenzoyl-picolins ($C_{18}H_{11}O_2N, HCl)_2PCl_4$ mit 2 Mol. Krallwasser.

Vielelleicht enthalten die in Wasser unlöslichen Harze noch N-Benzoyl-Derivate des Picolins oder deren Polymerisationsprodukte.

Die Untersuchung von Benzoylierungsprodukten des Chinaldins und des α -Picolins wird fortgesetzt.

Einwirkung von Brom-aceton auf α -Picolin.

Beim Vermischen äquivalenter Mengen α -Picolin und Brom-aceton beginnt nach einiger Zeit eine Reaktion unter ziemlich starker, doch gewöhnlich nicht stürmischer Wärme-Entwicklung. Solange die Reaktion noch besonders stark ist, reguliert man sie durch vorsichtiges Kühlen, nach ihrer Beendigung krystallisiert beim Stehen das Produkt vollständig. Die Krystalle würden mit ein wenig absol. Alkohol befeuchtet, dann abgesogen und mit Äther gewaschen. Um sie in völlig reinem Zustande zu erhalten, kann man sie aus einer kleinen Menge heißen absol. Alkohols umkrystallisieren, worin sie gut löslich sind. Die sich dabei abscheidenden körnigen, weißen Krystalle vom Schmp. 196° sind in Wasser äußerst löslich; sie stellen das Anlagerungsprodukt des Brom-acetons an α -Picolin dar.

0.3002 g Sbst.: 0.2446 g AgBr. — 0.3332 g Sbst.: 0.2715 g AgBr.

$C_9H_{12}ONBr$. Ber. Br 34.78. Gef. Br 34.67, 34.67.

Beim Versetzen der wäßrigen, mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung des Bromids mit Platinchlorid fällt ein Chloroplatinat als orangefarbener Niederschlag aus. Wird in kochender Lösung gefällt, so scheidet sich das Doppelsalz in schönen, orangerothen Nadelchen ab, die beim Trocknen bei 100° keinen Gewichtsverlust erleiden. Doch gab die Platin-Bestimmung Zahlen, welche auf das Vorhandensein von 3 Mol. Krystallwasser hinwiesen.

0.1758 g Sbst.: 0.0448 g Pt. — 0.2002 g Sbst.: 0.0508 g Pt. — 0.1346 g Sbst.: 0.0341 g Pt.

Ber. für $(C_9H_{12}ONCl)_2PtCl_4$ Pt 27.51, für $(C_9H_{12}ONCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$ Pt 25.56.

Gef. Pt 25.48, 25.37, 25.33.

Sonderbarerweise gab die Platin-Bestimmung bei dem in der Kälte gefällten und bei 100° getrockneten Chloroplatinat (Schmp. 202° unt. Zers.) einen höheren, für das wasser-freie Chloroplatinat der Ammoniumbase allerdings noch zu niedrigen Gehalt an Platin.

0.1369 g Sbst.: 0.360 g Pt. — 0.1379 g Sbst.: 0.0368 g Pt.

$(C_9H_{12}ONCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Ber. Pt 26.83. Gef. Pt 26.43, 26.79.

Später habe ich beobachtet, daß die Krystalle dieser beiden Platinsalze bei langem Stehen unter ihren Mutterlaugen allmählich verschwinden, worauf sich dann gut ausgebildete hellrote, körnige Krystalle bilden. Bisher wurden diese Krystalle jedoch nur in einer Menge erhalten, welche zur Analyse nicht ausreichte.

Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Bromids mit Kalilauge scheidet sich eine ölige Base aus, die sich an der Luft bald zu einem roten Harz oxydiert. Wie es scheint, stellt sie das Derivat XXV des tautomeren

XXV. Picolins dar. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches findet dann zum Teil die Ringschließung unter Bildung von 2-Methyl-indolizin statt; doch gingen bei der Destillation mit Wasserdämpfen nur etwa 10% der erwarteten Menge über.

Beim Versetzen der Lösungen des Bromids mit Soda in der Kälte bleibt die Flüssigkeit klar. Beim Erwärmen bis zum Sieden wird sie jedoch trübe, und mit Wasserdämpfen destilliert dann ein Öl über, das im Kühler kry-

stallinisch erstarrt. Die Substanz riecht stark nach Naphthalin, gleichzeitig aber auch indol-artig. Ihre Bildung geht nur langsam vor sich, so daß zur Erzielung guter Ausbeuten längeres Erwärmen der Lösung erforderlich ist.

Fast in quantitativer Menge kann die Substanz nach folgendem Verfahren erhalten werden: Zu der wäßrigen Lösung des Bromids wurde ein Überschuß an trocknem Natriumbicarbonat zugesetzt; dann wurde das Gemisch in einem mit einem Kühler verbundenen Kolben erst vorsichtig bis zum Sieden erwärmt und hiernach einer langsamem Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis im Kolben nur noch etwa ein Viertel des ursprünglichen Flüssigkeits-Volumens übrig geblieben war. Das Methyl-indolizin erstarrt in der Hauptmenge bereits im Kühlerrohr; es kann durch Abstoßen mit einem Glasstab und Nachspülen mit Wasser gesammelt werden.

Gute Resultate wurden auch bei 1-2-stdg. Erwärmen des Gemisches einer starken Bromidlösung mit Natriumbicarbonat in einem siedenden Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr erhalten. Dabei schied sich allmählich eine ölige, infolge der Oxydation durch den im Rohr verbliebenen Sauerstoff etwas dunkel gefärbte Flüssigkeit aus, die beim Erkalten des Rohres kry stallinisch erstarrte.

Das schnell abfiltrierte und zwischen Filtrierpapier getrocknete 2-Methyl-indolizin stellt eine ungefärbte, bei 68° schmelzende, kristallinische Substanz dar, die stark nach Naphthalin und gleichzeitig etwas nach Indol riecht.

4.551 mg Sbst.: 13.730 mg CO₂, 2.864 mg H₂O. — 9.360 mg Sbst.: 0.872 ccm N (20.4°, 740 mm). — 7.135 mg Sbst.: 0.677 ccm N (21.4°, 746 mm).

C₉H₈N. Ber. C 82.44, H 6.87, N 10.69. Gef. C 82.28, H 6.99, N 10.92, 10.52.

Das Methylderivat färbt, ebenso wie das Indolizin selbst, einen mit starker Salzsäure befeuchteten und dann getrockneten Fichtenspan intensiv rot. Beim Erwärmen mit Oxalsäure wird eine grüne Schmelze erhalten, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst. Eine kleine Menge Methyl-indolizin, in starkem Natriumbicarbonat gelöst, gibt mit Jodlösung einen tiefblauen Niederschlag.

An der Luft und am Licht verhält sich das Methyl-indolizin ähnlich dem Indol, im besonderen wird es allmählich zu einem dicken, dunklen Harz oxydiert. Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig; an der Luft verdunstet es schon bei gewöhnlicher Temperatur stark. Eine kleine, auf dem Filtrierpapier belassene Menge hat sich bis zum folgenden Tage vollkommen verflüchtigt, wobei auf dem Papier ein bläulich-grüner oder dunkler Fleck zurückbleibt.

Die verd. Lösungen des Methyl-indolizins, im besonderen die benzolischen, besitzen eine starke violette Fluorescenz. Stark fluorescieren auch die Dämpfe der Base, so daß bei der Destillation mit Wasserdampf der mit Methyl-indolizin-Dämpfen angefüllte Raum beim Belichten eine starke violette Färbung zeigt.

Einwirkung von Phenacylbromid auf α -Picolin.

Beim Vermischen von 2.15 g α -Picolin und 4.6 g Phenacylbromid tritt Selbsterwärmung und nach einiger Zeit Erstarren der gesamten Masse ein. Das Produkt wurde mit wenig absol. Alkohol befeuchtet, abgesogen und mit absol. Alkohol gewaschen. So wurden 4.05 g weißer Krystalle erhalten, die beim Erwärmen in der Capillare bei 210° schwarz wurden und bei 215° unt. Zers. schmolzen.

0.3665 g Sbst.: 0.2346 g AgBr. — C₁₄H₁₄ONBr. Ber. Br 27.40. Gef. Br 27.24.

Dieses Anlagerungsprodukt vom Phenacylbromid an α -Picolin ist in Wasser gut, in absolutem Alkohol schwer löslich. Beim Versetzen seiner Lösung mit Soda bleibt das Gemisch zunächst klar, beim Erwärmen wird es jedoch trübe. Beim Kochen der Lösung mit Natriumbicarbonat scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, welches mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Hiernach stellte es schon völlig reines 2-Phenyl-indolizin dar: weiße, feine Blättchen vom Schmp. 215°.

8.652 mg Sbst.: 0.498 ccm N (21.4°, 746 mm). — C₁₄H₁₁N. Ber. N 7.25. Gef. N 7.36.

Das Phenyl-indolizin ist in trocknem Zustande an der Luft und am Licht völlig beständig. Verhältnismäßig beständig sind auch seine ätherischen und alkoholischen Lösungen, weniger beständig dagegen seine benzolischen Lösungen, die bei längerem Stehen an der Luft dunkel werden. Verdünnte benzolische Lösungen besitzen eine starke violette Fluorescenz. Alkoholische Lösungen färben einen mit Salzsäure befeuchteten und dann getrockneten Fichtenspan stark rot, doch tritt die Färbung nur langsam ein. Beim Erwärmen mit Oxalsäure bildet sich eine blaue Schmelze, die in Wasser unlöslich ist.

Durch Umkristallisieren aus heißem Benzol kann das Phenyl-indolizin in großen, feinen, perlmutterglänzenden Blättchen von demselben Schmelzpunkt, wie das Rohprodukt erhalten werden.

Einwirkung von Brom-acetaldehyd auf α -Picolin.

Beim Erwärmen des α -Picolins mit α -Monobrom-dimethylacetal wurden dicke, dunkle Harze erhalten, wobei jedoch ein Teil des Produktes dünnflüssig blieb. Aus den harzartigen Anteilen wurden beim Destillieren mit Sodalösungen nur trübe, wäßrige Destillate erhalten; beim Extrahieren dieser Destillate mit Äther und Verdampfen des Äthers hinterblieb ein kleiner Rückstand, der allerdings nur qualitativ alle Reaktionen des Indolizins gab.

Der Dibrom-paraldehyd reagierte in der Kälte nicht mit α -Picolin. Beim Erwärmen bis auf 150° wurde ein dunkles Produkt erhalten, welches aus schwarzen, festen, harzartigen Stoffen bestand.

Etwas bessere Resultate wurden mit frisch destilliertem Brom-acetaldehyd erhalten, welcher durch Destillation von Dibrom-paraldehyd⁷⁾ dargestellt worden war: Beim Vermischen von äquimolaren Mengen α -Picolin und Brom-acetaldehyd setzt eine starke Reaktion ein. Am Boden des Gefäßes bildet sich ein dickes, dunkles Harz, und darüber sammelt sich eine durchsichtige Flüssigkeit an, die nach Picolin riecht. Das Produkt wurde zur Verflüchtigung des Picolins auf einem kochenden Wasserbade eingedampft, dann wieder in Wasser aufgelöst und nach Zusatz von trockenem Natriumbicarbonat der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Dabei gingen eine trübe Flüssigkeit und kleine Mengen einer Substanz über, die im Rohr des Kühlers krystallinisch erstarrte. Die körnigen Krystalle wurden durch Absaugen durch ein feuchtes Leinentuch von der trüben Flüssigkeit getrennt. Solange sie noch nicht völlig abgepreßt und trocken waren, gaben sie mit einem Fichtenspan die Pyrrol-Reaktion, nachdem sie jedoch gut mit Wasser gewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und dann getrocknet worden waren, nicht mehr. Ihr Schmelzpunkt (64°) und ihr Geruch ließen keinen Zweifel, daß sie aus Dibrom-paraldehyd bestanden, von welchem kleine Mengen wahrscheinlich noch in dem Brom-acetaldehyd enthalten waren.

⁷⁾ Stepanow, B. 58, 1721 [1925].

Die trübe wäßrige Flüssigkeit, die durch das Leinentuch filtriert worden war, schied, besonders an den Wänden des Kolbens, nadelförmige Krystalle aus, welche abfiltriert wurden. Die Krystalle rochen nach Naphthalin und gaben nicht nur die Fichtenspan-, sondern auch die Oxalsäure-Reaktion auf Indol (die Schmelze löste sich im Wasser mit blauer Farbe). Nach dem Lösen der Krystalle in einem Tropfen Alkohol und Verdünnen mit Wasser schied sich langsam eine Substanz in farblosen Nadeln vom Schmp. 75° aus (Scholtz gibt für das Indolizin aus dem Picolid denselben Schmelzpunkt an). Die Ausbeute am Indolizin war bei diesem Versuch nicht höher als einige Prozente der Theorie.

Einwirkung von Brom-aceton auf α, α' -Lutidin und α -Benzyl-pyridin.

In beiden Fällen wurde die Reaktion bislang nur mit einer Monobrom-aceton-Fraktion ausgeführt, die noch eine Beimischung von Dibrom-aceton enthielt. Deswegen verschiebe ich die ausführliche Beschreibung auf eine nachfolgende Mitteilung, da ich die Versuche mit reinen Präparaten zu wiederholen beabsichtige.

Das erhaltene Dimethyl-indolizin (XX) stellt eine bei 238—240° siedende Flüssigkeit dar, die nach Naphthalin und Indol riecht, in Schneewasser völlig krystallinisch erstarrt und bei Zimmer-Temperatur wieder flüssig wird. In Wasser löst es sich schwer, mit Alkohol, Äther und Benzol mischt es sich in allen Verhältnissen.

$C_{10}H_{11}N$. Ber. N 9.66. Gef. N 9.83.

Das Dimethyl-indolizin ist an der Luft und am Licht nicht weniger veränderlich, als das Monomethyl-Derivat; wie das letztere, verwandelt es sich dabei in ein dickes schwarzes Harz. Schwache Benzol-Lösungen der Substanz fluorescieren intensiv violett. Das Dimethyl-indolizin gibt eine starke, rote Fichtenspan-Reaktion und mit Oxalsäure eine blaue Schmelze.

Das Methyl-phenyl-indolizin (XXI) wurde als ein Öl erhalten, welches ebenfalls eine rote Fichtenspan-Reaktion gab.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

284. László Zechmeister und Johann Csabay: Über einige Umwandlungen von Diphenyl-bleihalogeniden.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 5. Mai 1927).

Für Zwecke gewisser Messungen benötigten wir aromatische Bleiverbindungen und kamen so in Berührung mit einem Gebiet, das durch C. Löwig eröffnet, von A. Polis, P. Pfeiffer und Truskier u. a. methodisch bereichert und neuerdings von G. Grüttner, E. Krause und ihren Mitarbeitern mit Erfolg ausgebaut wurde¹⁾.

¹⁾ Die bis Ende 1924 reichende Monographie von G. Calingaert, „The organic compounds of lead“ (Chem. Rew. **2**, Nr. 1 [1925] = Public. Inst. of Technol., Massachusetts, Nr. 130 [1925]) bringt 53 Zitate. — C. Löwig, C. **1852**, 575; A. Polis, B. **20**, 716, 3331 [1887], **21**, 3424 [1888]; P. Pfeiffer und P. Truskier, B. **37**, 1125 [1904], usw. Die Abhandlungen von G. Grüttner und von E. Krause erscheinen in diesen Berichten seit Bd. **49** [1916]; vergl. auch A. **415**, 353 [1918].