

Zur weiteren Reinigung wurde die so erhaltene Pilopsäure von Jowett in das Strychninsalz übergeführt: 2.8367 g der seideglänzenden Krystalle wurden in 20 ccm Wasser gelöst und nach dem Erwärmen der Lösung auf einem Wasserbade allmählich 5.997 g gepulvertes Strychnin zugesetzt. Nach 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade und 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler wurde die gelbliche Flüssigkeit von einer kleinen Menge ungelösten Strychnins abfiltriert und unter vermindertem Druck eingedampft. Der sirup-förmige Rückstand wurde durch wiederholtes Versetzen mit Alkohol und Äther und Abdampfen der Lösungsmittel im Vakuum von Wasser befreit. Der Rückstand, eine glas-artige Masse, wurde in 7.5 Tln. absol. Alkohol gelöst, mit einem Kryställchen des oben beschriebenen Strychninsalzes der synthetischen *d*-Iso-pilopsäure geimpft und über Nacht stehen gelassen. Dann wurden die ausgeschiedenen Krystalle (8.5 g, Theorie: 8.83 g) abgesogen und 2-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert.

- 1) 8.5 g, in 8 g Alkohol gelöst, lieferten 6.8 g Krystalle,
- 2) 6.8 g, „ 5.6 g „ „ „ 5.6575 g (nach dem Trocknen im Exsiccator).

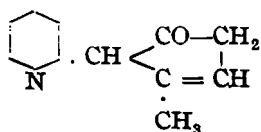
5.6575 g des Salzes wurden dann in Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt und mit 113.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Ätzkali-Lösung versetzt. Das gefällte Strychnin wurde nach 15 Min. abgesogen, das Filtrat 3-mal mit Äther extrahiert und in der Kälte mit 113.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt. Nach dem Verdampfen des Wassers im Vakuum wurde der Rückstand mit absol. Äther extrahiert und die beim Abdampfen des Äthers hinterbliebene Säure aus Benzol umkrystallisiert. Sie schmolz nunmehr bei 105–105.5° und zeigte die spezif. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +58.93^\circ$ ($c = 3.324$). Eine Mischprobe mit der synthetischen *d*-Säure schmolz ebenfalls bei 105–105.5°.

Es ist also unzweifelhaft, daß die von Jowett erhaltene Pilopsäure nicht völlig rein war, und daß die durch Überführen in das Strychninsalz gereinigte Jowettsche Pilopsäure identisch ist mit der von uns synthetisierten *d*-Iso-pilopsäure.

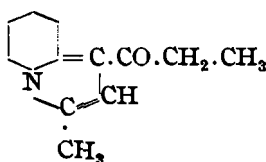
63. A. E. Tschitschibabin und F. N. Stepanow: Über das Einwirkungsprodukt des Propionsäure-anhydrids auf α -Picolin.

(Eingegangen am 31. Dezember 1929.)

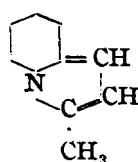
In unserer Abhandlung¹⁾ „Über das Picolid von M. Scholtz usw.“ haben wir vorausgesetzt, daß die Einwirkung des Propionsäure-anhydrids auf das α Picolin analog der Einwirkung des Essigsäure-anhydrids verläuft, und daß demgemäß das Reaktionsprodukt nicht die von Scholtz angegebene Formel I besitzt, sondern 1-Methyl-3-propionyl-indolizin (II) ist.



I.



II.



III.

¹⁾ B. 62, 1068 [1929].

Wir haben diese Annahme nunmehr experimentell bestätigt. Die nach Scholtz²⁾ erhaltene Verbindung spaltet beim Erwärmen mit Salzsäure 1 Mol. Propionsäure ab und geht dabei in eine flüssige Substanz über, die die Zusammensetzung C_9H_9N und alle Eigenschaften des 1-Methyl-indolizins (III) hat. Die Stellung des Methyls im Indolizin-Kern ist durch die Bildungsreaktion der Verbindung und durch die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften von denen des 2-Methyl-indolizins³⁾ eindeutig bestimmt.

Die Reaktion des Essigsäure-anhydrids und seiner Homologen mit dem α -Picolin darf also als eine allgemeine Darstellungsmethode von Indolizinen (auf dem Wege über ihre Acyl-Derivate) angesprochen werden.

Beschreibung der Versuche.

30 g α -Picolin und 100 g Propionsäure-anhydrid wurden in 3 Einschmelzrohren 10 Stdn. auf 240–250° erwärmt. Nach dem Erkalten (beim Öffnen zeigte sich starker Druck) wurde der Inhalt der Rohre mit 2 l Wasser gekocht; die noch heiße Lösung wurde von einer harzigen Masse abfiltriert und über Nacht stehen gelassen. Dabei fiel eine kleine Menge feiner, noch mit Harz verunreinigter Nadeln aus. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus leichtem Petroläther wurden gelbliche Kryställchen vom Schmp. 85–86° erhalten. M. Scholtz gibt als Schmelzpunkt seiner Substanz 86° an.

Da die Krystalle nur schwer in reinem Zustande abgeschieden werden konnten, wurde der gesamte harzartige Rückstand mit der 30-fachen Menge 25-proz. Salzsäure behandelt. Bei gelindem Erwärmen löste sich alles auf. Die Lösung wurde 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Im Kühler waren dabei ölförmige Tröpfchen bemerkbar.

Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 10-proz. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich ein dunkles Öl abschied, das mit Wasserdampf destilliert wurde. Aus dem Destillat wurde das Öl mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Dabei wurden 1.4 g einer bei 230° siedenden flüssigen Substanz erhalten, die, frisch destilliert, im Kältegemisch krystallinisch erstarrte, aber bei Zimmer-Temperatur wieder schmolz.

4.962 mg Sbst.: 15.044 mg CO_2 , 3.089 mg H_2O . — 3.326 mg Sbst.: 10.045 mg CO_2 , 2.142 mg H_2O . — 5.932 mg Sbst.: 0.542 ccm N (20°, 750 mm).

C_9H_9N . Ber. C 82.44, H 6.87, N 10.63.

Gef. „ 82.69, 82.37, „ 6.96, 6.73, „ 10.52.

Die Substanz hat den für Indolizine charakteristischen Geruch und färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv rot. Beim Verschmelzen mit Oxalsäure bildet sich eine dunkelviolette Masse, die mit Wasser intensiv violette Lösungen gibt. An der Luft ist sie ebenso, wie das 2-Methyl-indolizin, unbeständig. In Wasser ist das 1-Methyl-indolizin fast unlöslich, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sowie in konz. Salzsäure leicht löslich.

Dieselbe Substanz wurde auch beim Kochen der oben beschriebenen Krystalle vom Schmp. 85–86° mit 25-proz. Salzsäure erhalten. Bei der

²⁾ B. 45, 1718 [1912].

³⁾ B. 60, 1607 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 59, 477 [1927].

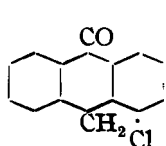
Siedepunkts-Bestimmung nach Emich siedeten beide Produkte bei 227 bis 228°. Außerdem hatte die aus den Scholtzschen Krystallen dargestellte Substanz denselben, für Indolizine charakteristischen Geruch, gab die gleiche Fichtenspan-Salzsäure-Reaktion und bei der Oxalsäure-Schmelze dieselben Färbungen, wie das oben beschriebene 1-Methyl-indolizin.

64. Edward de Barry Barnett, Norman Frederick Goodway und John Laurence Wiltshire: Über *ms*-Alkyl-anthracene und „Transannular-automerisation“ (IX. Mitteil.).

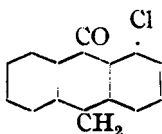
[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London, England.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1929.)

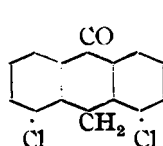
Es wurde bereits gezeigt¹⁾, daß die Reduktion von 1-Chlor-anthrachinon mit Zinn und Salzsäure als Hauptprodukt 4-Chlor-9-anthron (I) liefert, während die Reduktion mit Aluminiumpulver und konz. Schwefelsäure hauptsächlich 1-Chlor-9-anthron (II) ergibt.



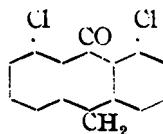
I.



II.



III.



IV.

Wir fanden nun, daß 1,8-Dichlor-anthrachinon sich in ähnlicher Weise verschieden gegen das reduzierende Agens verhält, und, obwohl in diesem Falle der Unterschied weniger ausgesprochen ist, so gestattet doch die vorzugsweise Bildung von 4,5-Dichlor-9-anthron (III) bei Anwendung der Zinn-Salzsäure-Methode und von 1,8-Dichlor-9-anthron (IV) nach der Aluminiumpulver-Schwefelsäure-Methode, beträchtliche Mengen der beiden Isomeren darzustellen. Die Reinigung des nach der zweiten Methode erhaltenen Rohproduktes ist schon beschrieben worden²⁾. Aus dem nach der Zinn-Salzsäure-Methode erhaltenen Produkt kann das 4,5-Dichlor-9-anthron durch Ausnutzung seiner Leichtlöslichkeit in kaltem Aceton gewonnen werden.

Eine andere Trennungsmethode ist die Oxydation des Rohgemisches (z. B. mit Ferrichlorid in siedender Eisessig-Lösung) zu den Dianthronen. Diese werden unter Ausnutzung ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit, z. B. in Nitro-benzol³⁾, getrennt und dann wieder zu den Anthronen reduziert. Beim 4,5,4',5'-Tetrachlor-dianthron⁴⁾ kann diese Reduktion mit Zinn und Salzsäure ausgeführt werden⁵⁾; das isomere 1,8,1',8'-Tetrachlor-

¹⁾ Barnett und Matthews, Journ. chem. Soc. London **123**, 2549 [1923].

²⁾ Barnett und Matthews, loc. cit.

³⁾ Barnett, Cook und Matthews, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 75 [1926].

⁴⁾ Es wird vorgeschlagen, die Bezifferung der Ringe in den Anthronen, Dianthronen und Dianthrachinonen immer so auszuführen, daß die Carbonylgruppe die 9-Stellung erhält. Diese Methode ist als die befriedigendste anzusehen, obwohl in einigen früheren Arbeiten aus diesem Laboratorium anders gezählt wurde. So wurde z. B. das 4,5,4',5'-Tetrachlor-dianthron früher 1,8,1',8'-Tetrachlor-9,9'-dianthron genannt.

⁵⁾ Barnett, Cook und Matthews, loc. cit.