

**B. Mikroskopisch-botanischer Teil.**

Die Entwicklung der Harzgänge wurde studiert vom ersten Stadium der Samenkeimung an, und wurden Abbildungen gegeben, woraus ersichtlich ist, daß die Harzgänge schizogen entstehen. Weiter wurde gezeigt, daß die Schleimschicht resinogen ist, und daß sie manchmal geschichtet ist. Weiter wurden Blattbau- und Blattstielbau in Zeichnungen wiedergegeben.

**Lokalisation der Peroxydase.** Im Jahre 1910 habe ich (l. c.) eine Hedera-Peroxydase erhalten mit den Eigenschaften eines Glykoproteids, welches bei Inversion ein Fehling'sche Lösung stark reduzierendes Filtrat gab.

Mit Guajakharz und Wasserstoffperoxyd wurde festgestellt, daß der Sitz der Peroxydase im Blattstiel, in dem Cambium, dem Siebteil, den Holzparenchymstrahlen und in den Harzgängen war. Im Parenchym, in welchem die Gefäßbündel liegen, war wenig, im Xylem nichts von der Peroxydase vorhanden.

**Lokalisation der Glykoside.** Nach der Combes'schen Methode mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (l. c.) kommen die Glykoside im Parenchym des Blattes und des Blattstieles vor. Vorsicht ist hier geboten, richtige Schlüsse zu ziehen.

Utrecht (Holland), Dezember 1913.

---

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung  
des chemischen Instituts der Universität Greifswald.

**Ueberführung von Verbindungen der Pyridinreihe  
in Pyridin-Pyrrolverbindungen.**

Von M. Scholtz.

(Eingegangen den 19. XII. 1913.)

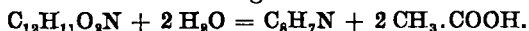
Von den Homologen des Pyridins hat sich das  $\alpha$ -Picolin am reaktionsfähigsten erwiesen. Das zum Stickstoffatom des Pyridinrings orthoständige Methyl zeigt sich namentlich der Kondensation mit Aldehyden sehr zugänglich, eine Reaktion, die in der Synthese des Coniins durch Ladenburg zu dem schönsten Erfolge geführt hat. Im vorigen Jahre<sup>1)</sup> zeigte ich, daß auch Essigsäureanhydrid

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 45, 734 und 1718 (1912).

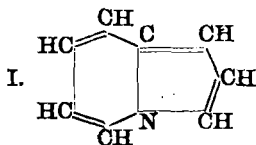
bei 200° mit  $\alpha$ -Picolin reagiert, und zwar unter Bildung einer bei 176° schmelzenden, schön krystallisierenden Verbindung der Zusammensetzung  $C_{12}H_{11}O_2N$ , die nach der Gleichung entsteht:



Diese Verbindung ist keine Base, sondern verhält sich gegen Säuren gänzlich indifferent. Beim Erhitzen löst sie sich wohl in Salzsäure, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert wieder ab. Diese Eigenschaft deutet darauf hin, daß sich der Stickstoff in amidartiger Bindung befindet, ich habe daher die Verbindung, da ihre Konstitution noch nicht erkennbar war, in Analogie mit dem Ausdruck Anilid als Picolid bezeichnet. Das Picolid tritt mit je einer Molekel Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zusammen, es besitzt demnach eine Ketongruppe. Auch das zweite Sauerstoffatom kann nach der Entstehung der Verbindung nur einer CO-Gruppe angehören, die aber infolge ihrer Bindung an den Stickstoff keine Ketonnatur besitzt. Das Picolid kondensiert sich ferner mit zwei Molekeln aromatischer Aldehyde, was auf das Vorhandensein zweier reaktionsfähigen Methylene oder Methylene schließen läßt. Die interessanteste Umwandlung des Picolids aber besteht darin, daß es bei längerem Kochen mit Salzsäure nach der folgenden Gleichung unter Bildung einer sauerstofffreien Base zerlegt wird:



Die Verbindung  $C_8H_7N$ , ein Isomeres des Indols, erwies sich als ein Pyrrolderivat. Sie bildet bei 74° schmelzende Krystalle, siedet bei 205° und besitzt einen an Naphthalin erinnernden Geruch. Sie zeigt die charakteristischen Reaktionen aller Pyrrol-derivate, wie die Rotfärbung des mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanns, und auch einige Reaktionen des Indols. Die Eigenschaften der Verbindung und ihre Entstehung führten schließlich dazu, ihr die nachstehende Formel (I) zuzuweisen<sup>1)</sup>, die ein „konden-

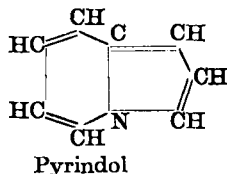
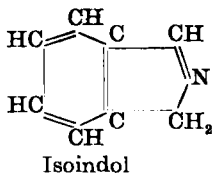
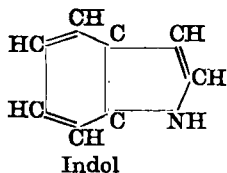


siertes System“ aus einem Pyridin- und einem Pyrrolring darstellt. Diese Verbindung hat den Namen *Pyridol* erhalten<sup>2)</sup>. Ver-

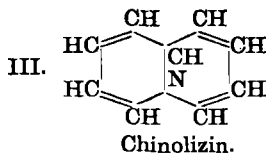
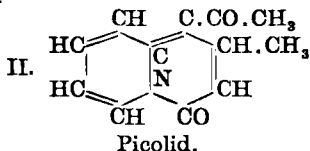
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 45, 737 (1912).

<sup>2)</sup> In den beiden ersten Arbeiten wurde die Verbindung, um ihre Beziehung zum Pyrrol und zum Picolin auszudrücken, *Pyrococolin*

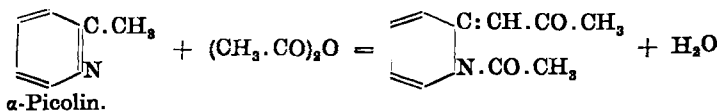
gleichet man die Strukturformeln des Indols, Isoindols und Pyrindols, so erkennt man, daß hiermit die Kombinationsmöglichkeiten der Verbindungen der Zusammensetzung  $C_8H_7N$ , die kondensierte Systeme aus einem Pyrrolring und einem Sechsring darstellen, erschöpft ist:



In einer späteren, gemeinsam mit W. F r a u d e ausgeführten Arbeit<sup>1)</sup> konnte ich schließlich auch für die Picolid genannte Verbindung  $C_{12}H_{11}O_2N$  eine Strukturformel aufstellen, die ihrer Entstehung, ihren Eigenschaften und ihrem Uebergang in Pyrindol Rechnung trägt (Formel II).

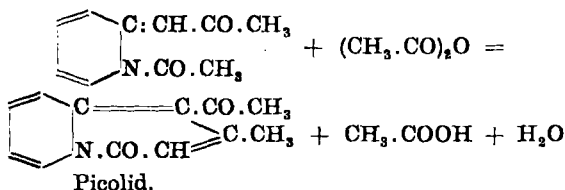


Hiernach ist das Picolid als ein Derivat einer Verbindung zu betrachten, deren Konstitution durch die Formel III wiedergegeben wird, und die eine Kombination zweier sechsgliedrigen Ringsysteme darstellt, die ein Stickstoffatom gemeinsam haben. Diese noch unbekannte Grundsubstanz des Picolids ist ein Isomeres des Dihydrochinolins, von dem es sich durch die Stellung des Stickstoffatoms unterscheidet. Ich habe sie, um ihre Beziehung zum Chinolin auszudrücken, Chinolizin genannt. Das Picolid ist dann als Acetyl-methyl-oxy-chinolizin zu bezeichnen. Für die Entstehung des Picolids aus  $\alpha$ -Picolin und Essigsäureanhydrid ergibt sich die Reaktionsfolge:

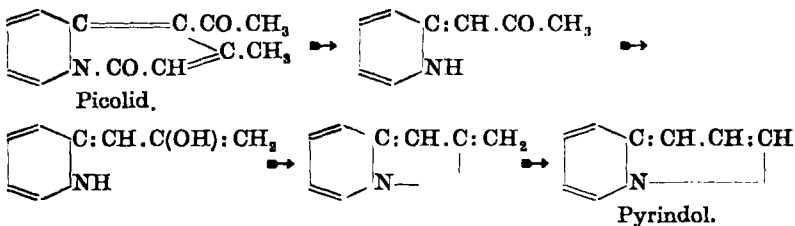


genannt, später aber als Pyrindol bezeichnet, nachdem sich herausgestellt hatte, daß Angeli diese Bezeichnung schon vor mehreren Jahren für die (damals noch unbekannte) Verbindung obiger Konstitution vorgeschlagen hatte. (Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1070.)

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1069 (1913).



Der Uebergang des Picolids in Pyrindol erklärt sich durch die folgenden Reaktionen:

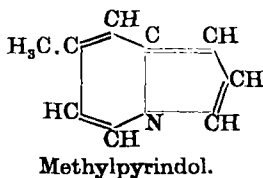
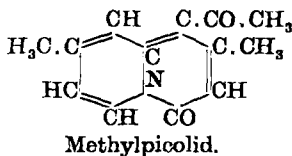


(Betreffs der ausführlichen Begründung dieser Formeln muß ich auf die angeführten Abhandlungen verweisen.)

Sowohl das Picolid wie das Pyrindol sind für die Alkaloid-chemie von Interesse, da ähnliche Kombinationen stickstoffhaltiger Ringsysteme in mehreren Alkaloiden festgestellt worden sind, während die Synthese solcher Verbindungen nur sehr vereinzelt gelang, aber bisher nur zu hydrierten Verbindungen führte. Ich habe im Anschluß an die soeben beschriebenen Versuche mehrere andere Pyridinderivate auf ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid untersucht, aber bisher nur in zwei Fällen Erfolg gehabt, nämlich beim  $\alpha, \gamma$ -Lutidin ( $\alpha, \gamma$ -Dimethylpyridin) und beim  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Phenylpyridin. Wenn die oben wiedergegebene Auffassung von der Konstitution des Picolids und Pyrindols und der Reaktionen, die zu ihrer Bildung führen, richtig ist, so können nur solche Pyridinderivate analoge Umsetzungen erfahren, bei denen sich in der  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff ein Methyl befindet, die also Derivate des  $\alpha$ -Picolins sind. Demgemäß lieferten  $\beta$ -Picolin und  $\gamma$ -Picolin kein Resultat. Erhitzt man sie mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf  $200^\circ$ , so scheidet der dunkle Inhalt des Rohrs nach dem Erkalten beim Verdünnen mit Wasser eine schwarze, kohlige Masse ab, aus der es in keiner Weise gelingt, eine einheitliche Verbindung zu isolieren. Genau so verhält sich auch Pyridin<sup>1)</sup>. Daß hingegen  $\alpha, \gamma$ -Lutidin ein Homologes des Picolids

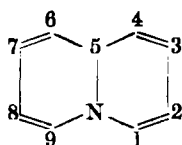
<sup>1)</sup> Erst nach der Veröffentlichung der früheren Arbeiten über diesen Gegenstand fand ich in einer Abhandlung von Dennstedt

von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{13}O_2N$  liefert, das diesem außerordentlich ähnlich ist und nach seiner Entstehung als Methylpicolid zu betrachten ist, wurde schon in der ersten Mitteilung erwähnt, aber auch, daß es nur in sehr geringer Menge entsteht. Während man etwa 25% des angewandten  $\alpha$ -Picolins als Picolid erhält, liefert das  $\alpha, \gamma$ -Lutidin höchstens 10% der homologen Verbindung. Ich habe jetzt eine größere Menge  $\alpha, \gamma$ -Lutidin verarbeitet und genug der neuen Verbindung erhalten, um sie durch die Darstellung der wichtigsten Derivate zu charakterisieren und sie durch Kochen mit Salzsäure in Methylpyrindol überzuführen. Dieses gleicht in seinen Eigenschaften völlig dem Pyrindol, gibt dieselben charakteristischen Pyrrol- und Indolreaktionen und auch die dem Pyrindol eigentümlichen Spezialreaktionen. Für diese beiden Verbindungen, das Methylpicolid und Methylpyrindol ergeben sich die folgenden Strukturformeln, denen ich die des  $\alpha, \gamma$ -Lutidins gegenüberstelle:

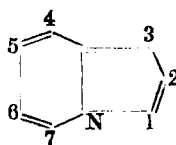


und Zimmermann aus dem Jahre 1886 (Ber. d. d. chem. Ges. 19, 75) die Angabe, daß sie nach dem Erhitzen von Pyridin mit Essigsäureanhydrid auf 220—230° aus dem schwarzen, stark verharzten Reaktionsprodukt, nachdem unangegriffenes Pyridin und Essigsäureanhydrid entfernt worden waren, eine in feinen Nadeln kristallisierende Verbindung isolieren konnten, die sie für das Keton  $C_5H_4(CO.CH_3)N$  hielten; jedoch war die Ausbeute so gering, daß sie die Reaktion nicht weiter verfolgten. Ich habe schon früher (Ber. d. d. chem. Ges. 45, 740) angegeben, daß chemisch reines Pyridin mit Essigsäureanhydrid keinen faßbaren Körper liefert, daß es aber gelingt, in dem käuflichen Pyridin durch die Picolidbildung einen geringen Gehalt an  $\alpha$ -Picolin nachzuweisen. Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß die Verbindung, die Dennstedt und Zimmermann in Händen hatten, Picolid war, das seine Entstehung einer Verunreinigung des Pyridins durch  $\alpha$ -Picolin verdankte.

Um die Stellung der Substituenten zu bezeichnen, ist es erforderlich, bei den beiden neuen Grundstoffen, dem Chinolizin und dem Pyrindol, diejenigen Kohlenstoffatome, die für die Substituierung in Betracht kommen, mit Ziffern zu benennen, wie das bei anderen Ringsystemen üblich ist. Es ergibt sich dann die folgende Numerierung:



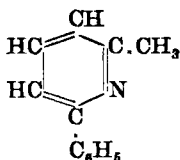
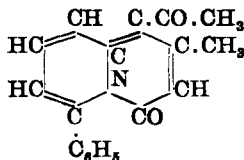
Chinolizin.



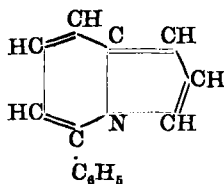
Pyrindol.

Dann ist das Picolid als 1-Keto-3-Methyl-4-Acetyl-chinolizin und das aus  $\alpha$ ,  $\gamma$ -Lutidin entstandene Methylpicolid als 1-Keto-3,7-Dimethyl-4-Acetyl-chinolizin zu bezeichnen. Das aus dem Methylpicolid entstandene Methylpyrindol ist 5-Methyl-pyrindol.

Das  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Phenylpyridin führt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu einem Phenylpicolid, das beim Kochen mit Salzsäure in Phenylpyrindol übergeht:

 $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Phenylpyridin.

Phenylpicolid.



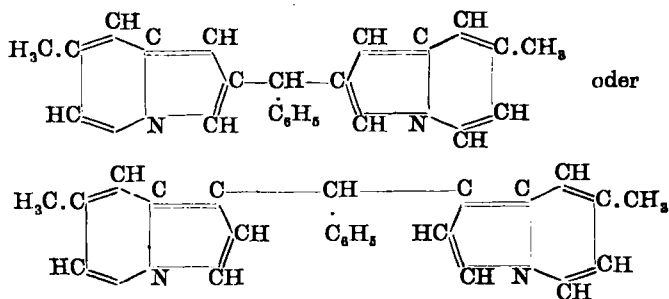
Phenylpyrindol.

Für das Phenylpicolid ergibt sich der Name 1-Keto-3-Methyl-4-Acetyl-9-Phenyl-chinolizin, für das Phenylpyrindol: 7-Phenyl-pyrindol.

Wie das Picolid kondensieren sich auch Methyl- und Phenylpicolid mit zwei Molekeln aromatischer Aldehyde. Diese Reaktion erfordert die Annahme, daß nicht nur die Acetylgruppe des Picolids gegen Aldehyde reaktionsfähig ist, sondern auch das in Stellung 3 befindliche Methyl, daß diese Reaktionsfähigkeit offenbar der

benachbarten Doppelbindung verdankt<sup>1)</sup>. Betrachtet man die Formel des Methylpicolids, so erkennt man, daß das am Kohlenstoffatom 7 befindliche Methyl sowohl gegenüber der Doppelbindung, wie gegenüber dem Stickstoffatom ganz dieselbe Stellung einnimmt, wie das Methyl am Kohlenstoffatom 3. Man könnte also erwarten, daß es ebenfalls Reaktionsfähigkeit gegen Aldehyd besitzt, so daß sich das Methylpicolid mit drei Molekeln Aldehyd kondensiert. Es verhält sich indessen ebenso wie das Picolid, tritt also nur mit zwei Molekeln Aldehyd in Reaktion. Das ist natürlich kein Beweis gegen die Annahme, daß die Doppelbindung die Ursache der Reaktionsfähigkeit des Methyls ist, denn das Kondensationsprodukt ist in kaltem Alkohol nahezu unlöslich, so daß es zur Abscheidung gelangen wird, ehe das dritte Methyl noch in Reaktion getreten ist.

Auch das Methylpyrindol und das Phenylpyrindol kondensieren sich, wie das Pyrindol selbst, mit Aldehyden, und zwar tritt, wie beim Pyrrol und Indol eine Molekel Aldehyd mit zwei Molekeln der Pyrindolverbindung in Reaktion. Diese Kondensation beruht auf der Beweglichkeit der Wasserstoffatome des Pyrrols, und zwar wird man in Analogie mit dem Verhalten des Indols annehmen können, daß auch hier die zum Stickstoff  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatome des Pyrrolrings an der Kondensation beteiligt sind, so daß für die aus Benzaldehyd und Methylpyrindol entstehende Verbindung die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln bleibt, zwischen denen zunächst nicht entschieden werden kann.



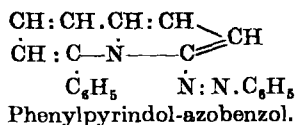
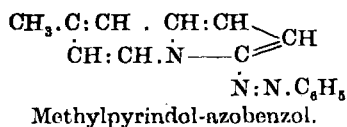
Die Beweglichkeit der Wasserstoffatome des Pyrrolringes zeigt sich auch darin, daß es schon beim Erhitzen des Pyrrols mit Jodmethyl gelingt, sie gegen Methyle auszutauschen. So läßt sich auch das Methylpyrindol methylieren, und zwar treten zwei Methyle in die Verbindung ein, während sich eine Molekel Jodmethyl anlagert, so daß das Jodmethylat eines Trimethylpyrindols

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1071 (1913).

entsteht. Von diesen drei Methylen befinden sich die beiden neu eingetretenen im Pyrrolring, die dritte aus dem Lutidin stammende im Pyridinring des Pyridols.

Auch die leichte Ersetzbarkeit eines der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Säureradikale gehört zu den charakteristischen Reaktionen der Pyrrolverbindungen. So entsteht aus dem Methylpyrindol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Acetyl-methyl-pyrindol  $\text{NC}_5\text{H}_9\text{CO.CH}_3$ . Der Pyrrolring des Pyridols besitzt drei ersetzbare Wasserstoffatome. Welches von diesen durch Acetyl vertreten wird, ist noch nicht festgestellt.

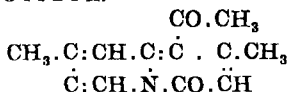
Sowohl das Methyl- wie das Phenylpyrindol reagieren, ihrer Pyrrolnatur entsprechend, leicht mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von Methylpyrindol-azobenzol,  $\text{C}_9\text{NH}_9\text{.N:N.C}_6\text{H}_5$ , bzw. Phenylpyrindol-azobenzol,  $\text{C}_{14}\text{NH}_{10}\text{.N:N.C}_6\text{H}_5$ . Die erste Verbindung ist rot, die andere braunrot. Für das Pyrindol ist es wahrscheinlich gemacht, daß die Azogruppe in die  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff tritt<sup>1)</sup>, also sind auch hier den beiden Verbindungen die folgenden Formeln zuzuweisen:



### Experimenteller Teil.

#### $\alpha$ , $\gamma$ -Lutidin und Essigsäureanhydrid.

Methylpicolid oder 1-Keto-3,7-Dimethyl-4-Acetyl-chinolizin.



Das zu diesen Versuchen erforderliche  $\alpha$ ,  $\gamma$ -Lutidin wurde aus käuflichem Lutidin durch das Quecksilbersalz gewonnen<sup>2)</sup>. Es zeigte den Siedepunkt 156—157°. Erhitzt man es mit der sechs- bis siebenfachen Menge Essigsäureanhydrid acht bis zehn Stunden im geschlossenen Rohr auf 200—220°, so enthält das Rohr, das sich nach dem Erkalten mit starkem Druck öffnet, eine schwarze, teerige Masse. Wird diese mit viel Wasser gekocht, so scheidet sich nach

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1073.

<sup>2)</sup> Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 286 (1888).



dem Filtrieren beim Erkalten das Methylpicolid in grauen Kryställchen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren bildet es farblose, rhombische Tafeln. Die Eigenschaften der Verbindung und ihre Analyse, die zu der Formel  $C_{13}H_{13}O_2N$  führt, sind schon früher mitgeteilt worden<sup>1)</sup>.

**Methylpicolid-oxim**,  $C_{13}H_{13}ON(:NOH)$ . 0,5 g Methylpicolid wurden in Alkohol gelöst und die Lösung mit 0,5 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 0,5 g Kaliumacetat, gelöst in wenig Wasser, versetzt. In Laufe einiger Stunden setzt sich das Oxim in Gestalt kleiner Krystalldrusen an der Gefäßwandung ab. Es löst sich nur in viel Alkohol und bildet, aus ihm umkrystallisiert, fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 256°.

0,1345 g Substanz gaben 14,5 ccm N (758 mm, 18°).

Berechnet für  $C_{13}H_{14}O_2N_2$ : Gefunden:

N 12,2

12,3

**Methylpicolid-phenylhydrazon**,  $C_{18}H_{19}ON(:N.NH.C_6H_5)$ . Je 0,5 g Methylpicolid und Phenylhydrazin wurden in Eisessig gelöst. Das Phenylhydrazon scheidet sich allmählich krystallinisch aus und bildet, aus heißen Eisessig umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 166°. In Alkohol ist es kaum löslich.

0,1287 g Substanz gaben 15,6 ccm N (756 mm, 18°).

Berechnet für  $C_{18}H_{19}ON_2$ : Gefunden:

N 13,8

13,7

### Methylpicolid und Aldehyde.

Die Kondensation vollzieht sich in alkalischer, alkoholischer Lösung. In Anbetracht der spärlichen Ausbeute an Methylpicolid wurden für jeden Versuch nur 0,5 g verwandt, die in 50 ccm Alkohol gelöst wurden. Dieser Lösung wurde die berechnete Menge Aldehyd und 1 g 10%ige Natronlauge zugefügt, worauf sich die in Alkohol fast unlöslichen Kondensationsprodukte im Laufe einiger Stunden ausschieden. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Pyridin.

**Dibenzal-methylpicolid**,  $(C_6H_5.CH:)_2C_{13}H_9O_2N$  aus Benzaldehyd und Methylpicolid. Das aus Pyridin umkrystallisierte Präparat bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 216°. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die geringsten Spuren mit intensiv violetter Farbe.

0,1121 g Substanz gaben 0,3391 g  $CO_2$  und 0,0558 g  $H_2O$ .

Berechnet für  $C_{27}N_2O_2$ : Gefunden:

C 82,8

82,5

H 5,4

5,6

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 45, 746 (1913).

Difural-methylpicolid,  $(C_4H_3O.CH)_2C_{13}H_9O_2N$ , aus Furfurol und Methylpicolid. In Pyridin ist die Verbindung ziemlich leicht löslich und wird durch Alkoholzusatz in gelben Nadeln gefällt, die bei  $218^\circ$  schmelzen. Gegen Schwefelsäure verhält sie sich ebenso, wie das Kondensationsprodukt aus Picolid und Furfurol, sie löst sich mit intensiv grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Blutrot umschlägt.

0,1034 g Substanz gaben 0,2810 g  $\text{CO}_2$  und 0,0452 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für  $C_{11}H_{17}O_4N$ :

**Gefunden:**

C 74.4

## 74.1

H 4.6

4.9

Dianisal-methylpicolid ( $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\overset{4}{\text{CH}}\text{.}\overset{1}{\text{C}}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ ), aus Anisaldehyd und Methylpicolid. Aus Pyridin läßt sich die Verbindung gut umkrystallisieren und bildet dann gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $204^\circ$ . In Schwefelsäure ist sie mit dunkelgrüner Farbe löslich.

0,1156 g Substanz gaben 3,0 ccm N (756 mm, 18°).

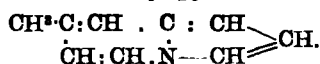
Berechnet für  $C_{22}H_{21}O_4N$ :

**Gefunden:**

**N 3.1**

### 3.0

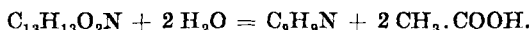
### 5-Methyl-pyrindol.



Zur Ueberführung des Methylpicolids in Methylpyrindol wird es mit der dreißigfachen Menge 25%iger Salzsäure gekocht. Nach etwa einstündigem Kochen hat sich die Lösung tief violett gefärbt, und es findet beim Erkalten keine Ausscheidung von unverändertem Methylpicolid mehr statt. Versetzt man jetzt bis zur alkalischen Reaktion mit Natronlauge, so scheidet sich das Methylpyrindol als ein bald erstarrendes Oel ab. Zur Reinigung wird die Base mit Wasserdampf destilliert, wobei sie leicht übergeht und in der Vorlage zu farblosen Blättchen erstarrt. In Alkohol ist sie leicht löslich und krystallisiert aus ihm ebenfalls in Blättchen. Sie schmilzt bei 81°, siedet bei 206—207°, und besitzt, ebenso wie ihr niederes Homologes, das Pyrindol, einen an Naphthalin erinnernden Geruch. Auch in Chloroform, Aether und Benzol löst sie sich leicht, ebenso beim Erwärmen in verdünnten Säuren, doch gelingt es nicht, krystallisierte Salze zu erhalten, da die sauren Lösungen sich beim Eindampfen stets dunkel färben und schließlich zersetzen. Als Pyrrolverbindung gibt das Methylpyrindol sehr stark die Fichtenspanreaktion. Ebenso zeigt sie die Isatinreaktion des Pyrrols: Löst man 0,1 g der Base

und 0,2 g Isatin in 10 ccm Eisessig, so entsteht beim Erwärmen eine tief violette, beständig zunehmende Färbung. Gegen Oxydationsmittel ist das Methylpyrindol äußerst empfindlich, Kaliumpermanganat und Chromsäure werden in der schwefelsauren Lösung der Base sofort reduziert. Gleich dem Pyrindol liefert sie folgende äußerst intensive Farbenreaktion mit Jodsäure: Man löst eine Spur der Base in verdünnter Schwefelsäure, verdünnt stark mit Wasser und gibt ein Körnchen Kaliumjodat hinzu. Es entsteht hierbei eine klare, tief indigoblaue Lösung. Die Farbe ist nicht beständig, sondern es tritt bald Trübung ein.

Die Base besitzt die Zusammensetzung  $C_9H_9N$ , sie ist also aus dem Methylpicolid nach der folgenden Gleichung entstanden:



0,1325 g Substanz gaben 0,3989 g  $CO_2$  und 0,0828 g  $H_2O$ .

0,1208 g Substanz gaben 11,6 ccm N (752 mm,  $18^\circ$ ).

Berechnet für:  $C_9H_9N$

Gefunden:

C	82,4	82,1
H	6,9	7,0
N	10,7	10,9

Das Methylpyrindol ist ebenso wie das Pyrindol gegen den Luftsauerstoff nicht unempfindlich. Namentlich unter der Wirkung des Lichts färbt es sich an der Oberfläche allmählich dunkel, kann aber durch Destillation mit Wasserdampf stets wieder in völliger Reinheit gewonnen werden.

### Methylpyrindol und Aldehyde.

Das Methylpyrindol verbindet sich sehr energisch unter Wassertritt mit Aldehyden. Löst man es in wenig Benzaldehyd, so tritt Erwärmung ein und es bildet sich eine dunkelblaue, feste Masse. Ein farbloses Produkt erhält man hingegen, wenn man 0,5 g Methylpyrindol in 10 ccm Alkohol löst und 0,5 g Benzaldehyd hinzufügt. Es scheidet sich dann allmählich ein weißer Niederschlag ab, der in Alkohol unlöslich ist, aber durch Lösen in Pyridin und Fällen mit Alkohol gereinigt werden kann. Man erhält die Verbindung dann als krystallinisches Pulver, das sich, namentlich in feuchtem Zustande, an der Luft schnell blau färbt. Hier liegt offenbar eine oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs vor, die die Verbindung in einen blauen Farbstoff überführt. Zur Analyse wurde die Substanz schnell abgesaugt und in Vakuum-Exsikkator getrocknet.

Benzal-di-methylpyrindol,  $C_6H_5 \cdot CH(C_9H_9N)_2$ .

Die Verbindung schmilzt bei  $221-222^\circ$  und verwandelt sich hierbei in eine tief blaue Flüssigkeit.

0,1463 g Substanz gaben 10,0 ccm N (758 mm, 17°).

Berechnet für $C_{25}H_{22}N_2$ :	Gefunden:
N 8,0	7,9

Fural-di-methylpyrindol,  $C_4H_3O.CH(C_6H_8N)_2$ , aus Methylpyrindol und Furfurol. Die Verbindung wurde ebenso gewonnen, wie die hervorgehende und besitzt dieselben Eigenschaften. Schmelzpunkt 160—161°.

0,1274 g Substanz gaben 8,9 ccm N (756 mm, 18°).

Berechnet für $C_{23}H_{20}ON_2$ :	Gefunden:
N 8,2	8,1

#### Methylierung des Methylpyrindols.

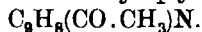
Von Ciamician und Anderlini<sup>1)</sup> wurde festgestellt, daß beim Erhitzen des N-Methylpyrrols mit Jodmethyl zwei Methylene an Stelle zweier Wasserstoffatome des Pyrrols treten. Ebenso verhalten sich Pyrindol<sup>2)</sup> und Methylpyrindol. 1 g Methylpyrindol wurde mit 3 g Methyljodid und 5 g Methylalkohol im geschlossenen Rohr acht Stunden auf 120° erhitzt. Wird der dickflüssige Rohrinhalt hierauf mit Aether verrieben, so scheiden sich Krystalle ab, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Zur Reinigung wurden sie in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt. Man erhält dann farblose, bei 168° schmelzende Blättchen. Die Verbindung ist jodhaltig und zeigt die Eigenschaften einer quartären Ammoniumverbindung. Durch Natronlauge wird in der wässrigen Lösung keine Fällung hervorgerufen, beim Schütteln mit Silberoxyd aber erhält man eine stark alkalisch reagierende Lösung. Wie die Analyse zeigt, sind zwei Methylene in das Methylpyrindol eingetreten, es liegt also das Jodmethylat eines Trimethylpyrindols,  $C_8H_4(CH_3)_3N.CH_3J$ , vor.

0,0918 g Substanz gaben 0,1615 g  $CO_2$  und 0,0470 g  $H_2O$ .

0,1326 g Substanz gaben 0,1028 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{14}NJ$ :	Gefunden:
C 47,8	48,0
H 5,3	5,7
J 42,2	41,9

#### Acetyl-methylpyrindol.



Die Acetylierung des Methylpyrindols erfolgt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Gleiche Mengen Methylpyrindol und entwässertes Natriumacetat werden mit der zehnfachen Menge

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 21, 656 (1888).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1722 (1912).

Essigsäureanhydrid einige Stunden gekocht. Wird das Reaktionsprodukt zur Entfernung des Essigsäureanhydrids mit Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein Oel ab, das in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers unter vermindertem Druck destilliert werden kann. Unter einem Druck von 20 mm siedet es konstant bei 196—197°. Die Verbindung stellt ein gelbes, dickflüssiges Oel dar, das sich an der Luft allmählich dunkel färbt.

0,1356 g Substanz gaben 0,3779 g CO<sub>2</sub> und 0,0727 g H<sub>2</sub>O.

Berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON:

C 76,3  
H 6,3

Gefunden:

76,0  
6,0

Acetyl-methylpyrindol-phenylhydrazon. Daß das Acetyl an ein Kohlenstoffatom getreten ist, und nicht an den Stickstoff, daß also ein wahres Keton vorliegt, ergibt sich daraus, daß die Verbindung ein Phenylhydrazon liefert. Man löst gleiche Mengen Acetyl-methylpyrindol und Phenylhydrazin in wenig Eisessig. Am nächsten Tage hat sich das Phenylhydrazon in kleinen Kryställchen abgeschieden. Aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, krystallisiert es in gelben Nadeln, die bei 158° schmelzen.

0,1286 g Substanz gaben 17,9 ccm N (762 mm, 17°).

Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>:

N 15,9

Gefunden:

16,2

Methylpyrindol-azo-benzol.

CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>NH<sub>5</sub>.N : N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Beim Vermischen einer Diazobenzolchloridlösung mit einer alkoholischen Lösung von Methylpyrindol tritt sofort eine orangerote Färbung ein und nach kurzer Zeit fällt ein roter krystallinischer Niederschlag.

0,5 g Anilin wurden in 2,5 ccm 15%iger Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g Natriumnitrit diazotiert. Hierauf wurden 2 g Natriumacetat und 0,6 g Methylpyrindol, gelöst in 10 ccm Alkohol, hinzugefügt. Nach der Abscheidung des Niederschlags wurde zur Lösung des ausgefallenen Natriumchlorids mit Wasser verdünnt und hierauf, filtriert. Das Methylpyrindol-azo-benzol löst sich in heißem Alkohol und krystallisiert aus ihm in roten, bei 113—114° schmelzenden Nadeln. In verdünnten Säuren ist es mit roter Farbe löslich.

0,1389 g Substanz gaben 21,3 ccm N (762 mm, 17°).

Berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>:

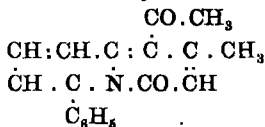
N 17,9

Gefunden:

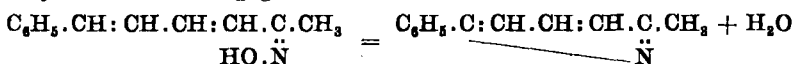
17,8

**$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Phenylpyridin und Essigsäureanhydrid.**

Phenylpicolid oder 1-Keto-3-Methyl-  
4-Acetyl-9-Phenyl-chinolin.



Für das  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Phenylpyridin habe ich früher eine Darstellungsweise durch trockene Destillation des Oxims des Cinnamylidenacetons angegeben<sup>1)</sup>:



Zu den folgenden Versuchen dienten 200 g der auf diesem Wege gewonnenen Base. Zu ihrer Ueberführung in Phenylpicolid wurden je 5 g mit 25 g Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr acht Stunden auf 220° erhitzt. Die Ausbeute an Phenylpicolid beträgt höchstens 10% der angewandten Base und wird noch dadurch verringert, daß sich das Phenylpicolid dem teerigen Röhreninhalt nicht, wie das Picolid und Methylpicolid, durch Auskochen mit Wasser entziehen läßt, in dem es ganz unlöslich ist. Der Röhreninhalt muß daher mit Alkohol ausgekocht werden, der aber beträchtliche Mengen von Unreinigkeiten löst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich zunächst eine noch braun gefärbte krystallinische Masse ab, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol schließlich in graugelben Nadeln erhalten wird. Diese stellen das Phenylpicolid dar. Es schmilzt bei 232—233°, löst sich in kaltem Alkohol sehr wenig, leicht hingegen in Pyridin und Eisessig.

0,1238 g Substanz gaben 0,3531 g CO<sub>2</sub> und 0,0630 g H<sub>2</sub>O.

0,1158 g Substanz gaben 5,5 ccm N (756 mm, 20°).

Berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N:

Gefunden:

C	78,0	77,8
H	5,4	5,7
N	5,1	5,4

Phenylpicolid-phenylhydrazon, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON (: N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Löst man gleiche Mengen Phenylpicolid und Phenylhydrazin in Eisessig, so scheidet sich im Laufe einiger Stunden ein krystallinischer Niederschlag aus. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet die Verbindung büschelförmig zusammenstehende schwach gelbe Nadeln und schmilzt bei 182°.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1726 (1895).

0,1132 g Substanz gaben 11,7 cem N (755 mm, 19°).

Berechnet für  $C_{24}H_{21}ON_3$ :

Gefunden:

N 11,4

11,7

Dibenzal-phenylpicolid,  $(C_6H_5 \cdot CH)_2C_{18}H_{11}O_2N$ .  
0,5 g Phenylpicolid wurden in Alkohol gelöst und die Lösung mit 1 g Benzaldehyd und 1 g 10%iger Natronlauge versetzt. Im Laufe eines Tages scheidet sich das krystallinische Kondensationsprodukt ab. In Alkohol ist es fast unlöslich, doch läßt es sich aus Pyridin umkrystallisieren. Es bildet dann gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 243°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv blauer Farbe.

0,1213 g Substanz gaben 0,3760 g  $CO_2$  und 0,0545 g  $H_2O$ .

Berechnet für  $C_{32}H_{23}O_2N$ :

Gefunden:

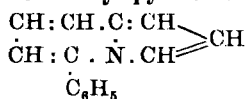
C 84,8

84,5

H 5,1

5,0

#### 7-Phenyl-pyrindol.



Das Phenylpicolid löst sich nur wenig in heißer, 25%iger Salzsäure, es ist daher zu seiner Ueberführung in die Pyrindol-Verbindung ein längeres Kochen erforderlich, als beim Picolid und Methylpicolid. Reichlicher löst es sich zwar in heißer, rauchender Salzsäure, doch erwies sich das Kochen mit dieser als nachteilig für die Ausbeute an Phenylpyrindol. Das Phenylpicolid wurde daher zwei Stunden lang mit 25%iger Salzsäure gekocht. Nach dieser Zeit ist alles in Lösung gegangen, und auch beim Erkalten scheidet sich kein Methylpicolid mehr aus. Wird die tief dunkel gefärbte Lösung alkalisch gemacht, so scheidet sich das Phenylpyrindol in dunklen Blättchen ab. Es läßt sich aus Alkohol gut umkrystallisieren, wodurch es in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 123—124° erhalten wird. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht es nur sehr langsam über, wird aber dann gleich in völliger Reinheit erhalten. Es besitzt nur sehr schwachen Geruch, der an den des Pyrindols erinnert. Auch diese Verbindung zeigt die gleichen Pyrrolreaktionen, die beim Methylpyrindol beschrieben wurden, auch die intensive Farbenreaktion mit Jodsäure, die demnach sämtlichen bis jetzt bekannten Pyrindolderivaten zukommt. Auch ihre Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel ist ebenso groß, wie die des Pyrindols und Methylpyrindols. Ihr basischer Charakter ist sehr schwach ausgeprägt, zwar löst sie sich in Säuren und wird durch Alkalien wieder gefällt, doch tritt beim Eindampfen mit Säuren

stets Zersetzung ein. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol, in Chloroform, Pyridin und Eisessig.

0,1264 g Substanz gaben 0,4018 g  $\text{CO}_2$  und 0,0621 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1132 g Substanz gaben 7 ccm N (762 mm, 19°).

Berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$ :

Gefunden:

C	87,0	86,7
H	5,7	5,5
N	7,2	7,1

Benzal-di-phenylpyrindol,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N})_2$ .

Das Phenylpyrindol verhält sich gegen aromatische Aldehyde ebenso, wie das Methylpyrindol. Erwärmt man es mit wenig Benzaldehyd, so löst es sich zunächst auf, aber nach kurzer Zeit verwandelt sich die Mischung in eine feste dunkelblaue Masse, die sich vermutlich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs gebildet hat. Wirken hingegen Benzaldehyd und Phenylpyrindol in der Kälte in alkoholischer Lösung aufeinander ein, so entsteht allmählich ein anfangs weißer, später grauer Niederschlag, der in Alkohol unlöslich ist und durch Umkrystallisieren aus Pyridin und Waschen mit Alkohol als nahezu farbloses, krystallinisches Pulver erhalten werden kann, das sich an der Luft allmählich blau färbt. Die frisch dargestellte, farblose Verbindung verwandelt sich bei 230—232° in eine dicke, tief blaue Flüssigkeit.

0,1401 g Substanz gaben 7,6 ccm N (755 mm, 18°).

Berechnet für  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2$ :

Gefunden:

N	5,9	6,2
---	-----	-----

Phenylpyrindol-azo-benzol.

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_8\text{NH}_5\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Die Azoverbindung wurde auf dem beim Methylpyrindol beschriebenen Wege gewonnen, nur mußte wegen der geringeren Löslichkeit des Phenylpyrindols in kaltem Alkohol eine verdünntere Lösung angewandt werden. Beim Vermischen der Phenylpyrindol-lösung mit der Diazolösung fällt sofort ein brauner Niederschlag, der sich nur in viel heißem Alkohol löst, beim Erkalten aber nicht ausfällt, sondern sich erst auf Wasserzusatz in braunen Nadelchen ausscheidet. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb 110° ohne scharfen Schmelzpunkt. In starken Säuren löst sie sich mit braunroter Farbe.

0,1358 g Substanz gaben 17,4 ccm N (752 mm, 20°).

Berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3$ :

Gefunden:

N	14,1	14,4
---	------	------