

die salzsaure, alkoholische Lösung mit Äther versetzt, so fällt das Hydrochlorid des Acetamids krystallinisch aus, während das Trichlor-milchsäureamid in Lösung bleibt und nach Verdunsten des Alkohols und Äthers als ein Sirup erhalten werden kann, welcher langsam krystallinisch erstarrt. Beide Körper konnten durch Schmelzpunkt und Analyse identifiziert werden.

2. Die Verbindung kann auch erhalten werden, indem man beliebige Mengen von Trichlor-milchsäureamid und Acetamid zusammen aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert.

Die beobachtete Verbindung des Trichlor-milchsäureamids mit dem Acetamid scheint, soweit bisher die Untersuchungen reichen, die einzige krystallinische Verbindung zu sein, welche dieser Körper mit Amiden liefert.

Wenn man ein Gemisch von gleichen Molekülen Benzamid und Trichlor-milchsäureamid aus Benzol umkrystallisiert, so erhält man derbe Prismen, welche unter dem Mikroskop einheitlich aussehen. Bei weiterem Umkrystallisieren aus Benzol geht aber der Schmelzpunkt allmählich in die Höhe, und beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man neben den Prismen des Trichlor-milchsäuresamids deutliche Blättchen (Benzamid).

Erwärmt man molekulare Mengen von Trichlor-milchsäureamid und Formamid gelinde auf dem Wasserbad, so entsteht ein farbloser Sirup, welcher keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

In Pyridin ist Trichlor-milchsäureamid ebenfalls sehr leicht löslich. Durch wiederholtes Verreiben des sirupösen Produktes mit Petroläther läßt sich jedoch das Pyridin vollkommen entfernen, und die übrig bleibenden Krystalle zeigen nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt des Trichlor-milchsäureamids.

96. M. Scholtz: Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α -Picolin.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald; pharmazeut. Abteilung.]
(Eingegangen am 24. Februar 1912.)

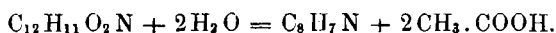
Die Einwirkung von α -Picolin auf Aldehyde ist von Ladenburg und seinen Schülern sehr ausführlich untersucht worden. Die Reaktionsfähigkeit des zum Stickstoff α -ständigen Methyls, die hierbei zutage trat, ließ vermuten, daß es sich auch gegen andere Reagenzien nicht indifferent verhalten würde. So ließ sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid die Bildung eines Ketons der Formel $C_3H_4(CH_2.CO.CH_2)N$ erwarten. Tatsächlich reagiert α -Picolin mit Essigsäureanhydrid beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200—

220°, aber die Umsetzung ist eine viel tiefer greifende. Man erhält eine aus viel heißem Wasser umkrystallisierbare, farblose, in langen Nadeln krystallisierende Verbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_2N$, die nach der Gleichung entstanden ist:

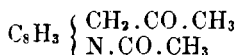


Die Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften. In konzentrierter Salzsäure löst sie sich zwar, fällt aber auf Zusatz von Wasser unverändert aus. Pikrinsäure fällt sie aus der wäßrigen oder alkoholischen Lösung nicht, und ebenso sind die anderen Fällungsreagenzien für organische Basen ohne Einwirkung. Dieses gänzliche Fehlen basischer Eigenschaften weist darauf hin, daß der Stickstoff acetyliert worden ist, was indessen nur unter Störung der Bindungsverhältnisse des Pyridinkernes möglich ist. Daß die Verbindung keinen unversehrten Pyridinring mehr enthält, geht auch daraus hervor, daß es nicht gelingt, sie durch Oxydation zu einer Pyridin-carbonsäure abzubauen. Sie ist gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich, so entfärbt sie augenblicklich Kaliumpermanganat, doch wird sie hierbei offenbar sehr weitgehend zersetzt. In anderer Hinsicht ist die Verbindung von merkwürdiger Beständigkeit. Sie schmilzt bei 176° und läßt sich bei 360° unter nur geringer Zersetzung destillieren. Bei mehrstündigem Kochen mit Natronlauge oder mit alkoholischem Kali bleibt sie unverändert. Mit je einer Molekel Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid bildet sie gut krystallisierende Kondensationsprodukte, das eine ihrer Sauerstoffatome gehört also einem Carbonyl an. In alkalisch-alkoholischer Lösung kondensiert sie sich mit zwei Molekeln aromatischer Aldehyde. Diese Verbindungen geben mit Schwefelsäure äußerst intensive Färbungen, die je nach der Natur des Aldehyds verschieden sind. Die Kondensation wurde mit Benzaldehyd, Furfurol, Zimtaldehyd, Piperonal, γ -Toluylaldehyd und Cuminaldehyd durchgeführt. In einigen Fällen gelang es, neben den Kondensationsprodukten mit zwei Molekeln Aldehyd auch die Monoaldehydverbindungen zu isolieren. Hiernach enthält die Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N$ entweder die Atomgruppe $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ oder zweimal den Komplex $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot$. Da indessen das eine Sauerstoffatom durch das an Stickstoff gebundene Acetyl schon vergeben ist und der Acetylrest in dieser Bindung nicht mit Aldehyden reagiert, so kann nur die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$ oder wahrscheinlicher $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot$ in Frage kommen. Entsprechend ihrem ungesättigten Charakter addiert die Verbindung Brom. Durch Einwirkung von Brom auf ihre Chloroformlösung gelang es, Verbindungen herzustellen, die annähernd zwei und vier Atome Brom enthalten, aber sehr unbeständig sind. Die Verbindung mit vier Atomen

Brom zersetzt sich sehr bald unter Bromwasserstoff-Abgabe zu einer schwarzen Masse, und das Dibromid gibt beim Lösen in Aceton sein Brom freiwillig ab unter Rückbildung der Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N$. Eine Abspaltung des an Stickstoff gebundenen Acetyls gelingt beim Kochen der Verbindung mit mäßig konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure, hierbei geht aber die Reaktion weiter, indem auch ein zweites Acetyl austritt, und es entsteht eine sauerstofffreie Base der Zusammensetzung C_8H_7N , die ein Isomeres des Indols darstellt:



Für die Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N$ läßt sich aus alledem bisher mit einiger Sicherheit nur ableiten, daß sie der Zusammensetzung



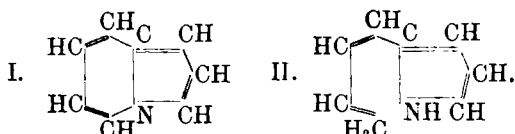
entspricht. Da sie ferner, wie die Untersuchung der Base C_8H_7N ergeben hat, noch die Kohlenstoff-Stickstoffverkettung des α -Picolins aufweisen muß, so will ich sie in Analogie mit dem Ausdruck Anilid vorläufig als Picolid bezeichnen.

Die Verbindung C_8H_7N erhält man durch einstündiges Kochen des Picolids mit 25-proz. Salzsäure. Aus der tiefvioletten salzsauren Lösung wird sie durch Natronlauge in krystallisiertem Zustande gefällt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 74° erhalten. Sie siedet unter Atmosphärendruck konstant bei 205° . Sowohl der Siedepunkt, als auch die Molekulargewichtsbestimmung bestätigen, daß ihr die einfache Formel C_8H_7N zukommt. Am einfachsten erhält man sie in reinem Zustande durch Destillation mit Wasserdampf, wobei sie als bald erstarrendes Öl übergeht. Die Verbindung besitzt einen an Naphthalin erinnernden Geruch und deutlich basische Eigenschaften, so daß sie sich auch in verdünnten Säuren löst, doch ist sie eine sehr schwache Base. Krystallisierte Salze konnten nicht erhalten werden, sie gibt vielmehr beim Erwärmen mit Säuren stets dunkle Lösungen und zersetzt sich bei längerer Einwirkung. Mit Jodmethyl reagiert sie bei 100° nicht. Gegen Oxydationsmittel ist sie äußerst empfindlich und wird durch sie sofort zerstört. Der sehr schwach basische Charakter der Verbindung läßt vermuten, daß es sich nicht mehr um ein eigentliches Pyridinderivat handelt. Hingegen gibt sie sehr stark die Fichten-spanreaktion des Pyrrols, die sowohl durch ihre Dämpfe, wie durch die salzsaure Lösung hervorgerufen wird. Ferner gibt sie die Isatinreaktion des Pyrrols: 0.1 g der Base und 0.2 g Isatin, in 10 ccm Eisessig gelöst, geben beim Erwärmen eine tiefviolette, beständig zunehmende Färbung. Andererseits zeigt sie die Reaktion des

Indols: Erhitzt man eine Spur der Base mit etwas Oxalsäure, so erhält man eine dunkle Schmelze, die sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst.

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nimmt die Base zwei Atome Wasserstoff auf, aber die entstehende Verbindung C_8H_7N besitzt gar keine basischen Eigenschaften mehr, sondern verhält sich ganz, wie ein echtes Pyrrolderivat. Sie bildet ein bei $198-199^\circ$ siedendes Öl von aromatischem Geruch und schwach blauer Fluorescenz, das sich an der Luft allmählich bräunt. Die eben genannten Pyrrolreaktionen gibt sie ebenfalls, nicht aber die Indolreaktion mit Oxalsäure. In Säuren löst sie sich nicht, sondern verwandelt sich beim Erwärmen mit Salzsäure in ein festes rotes Produkt ähnlich dem Pyrrolrot. Pikrinsäure verursacht in der alkoholischen Lösung der Verbindung keine Fällung, sondern eine Rotfärbung; hingegen ruft alkoholische Sublimatlösung einen weißen, krystallinischen Niederschlag hervor, der, analog der entsprechenden Verbindung des Pyrrols, die Zusammensetzung $C_8H_9N, 2HgCl_2$ besitzt.

Für eine Verbindung C_8H_7N , die einen Pyrrolring enthält, ergibt sich außer der Formel des Indols und Isoindols kaum eine andere Zusammensetzung, als die der Formel I entsprechende, die die Beziehung zum α -Picolin deutlich erkennen läßt.



Eine derartige Beteiligung eines Stickstoffatoms an zwei Ringssystemen ist beim fünfwertigen Stickstoff mehrfach beobachtet worden¹⁾, beim dreiwertigen bisher nur bei den von Reißert dargestellten Julolinen²⁾, ferner bei dem Alkaloid Corydalin und beim Hydroberberin, doch handelt es sich in allen diesen Fällen um hydrierte Systeme. Um die Beziehung der Verbindung C_8H_7N zum Pyrrol und zum Picolin zum Ausdruck zu bringen, will ich sie als Pyrrocolin bezeichnen. Ihre Zugehörigkeit zur Pyridinreihe zeigt sich noch in ihrem basischen Charakter, der indessen gegenüber den eigentlichen Pyridinbasen durch die gleichzeitige Zugehörigkeit des Stickstoffes zum Pyrrolring schon erheblich abgeschwächt ist. Der Übergang in ein wahres Pyrrolderivat durch Aufnahme zweier Atome Wasserstoff

¹⁾ Brühl, B. 4, 740 [1871]; M. Scholtz, B. 24, 2402 [1891]; 31, 414 [1898]; 35, 3048 [1902]; M. Scholtz und Friemehlt, B. 32, 848 [1899]; M. Scholtz und R. Wolfrum, B. 43, 2308 [1910]; J. v. Braun, B. 39, 4347 [1906].

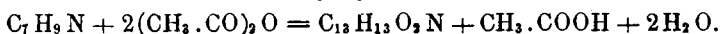
²⁾ B. 24, 841 [1891] und 25, 1190, 1193 [1892].

Lösung eine in farblosen, an der Luft ebenfalls blau werdenden Blättchen krystallisierende Verbindung, die aus einer Molekel Chloralhydrat und einer Molekel Pyrrocolin unter Wasseraustritt entstanden ist, also der Formel entspricht:



Das Picolid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, zeigt die Pyrrolreaktion nicht. Destilliert man es über Zinkstaub, so erhält man eine geringe Menge eines hochsiedenden Öls von starker Pyrrolreaktion, das aber keinen konstanten Siedepunkt zeigt.

Von anderen Pyridin homologen, die ich in gleicher Richtung wie das α -Picolin untersuchte, war bisher nur mit dem α, γ -Lutidin eine entsprechende Umsetzung, aber mit viel geringerer Ausbeute, zu erzielen. Es entsteht eine Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, die dem Picolid sehr ähnlich ist und als Methyl-picolid aufzufassen sein wird:



Experimenteller Teil.

Picolid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$.

Beim Kochen von α -Picolin mit Essigsäureanhydrid findet keine Einwirkung statt, auch nicht bei Zugabe von Kondensationsmitteln, wie Natriumacetat, Chlorzink, Schwefelsäure. Auch im geschlossenen Rohr ist bei 180° die Einwirkung nur eine sehr geringe. Die beste Ausbeute erhält man bei 200 – 220° und bei einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid. Ich verwandte auf 1 Tl. Picolin 6–7 Tle. Essigsäureanhydrid und erhitze 8 Stdn. Das Rohr öffnet sich nach dem Erkalten mit ziemlich starkem Druck und enthält eine schwarze, kohlige Masse. Diese wird herausgespült und mit viel Wasser gekocht. Nach dem Filtrieren scheidet sich beim Erkalten das Picolid in langen, haarfeinen Nadeln aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisieren rein weiß erhalten. Schmp. 176° . Die Verbindung löst sich in etwa 50 Tln. kaltem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Pyridin und Eisessig, fast gar nicht in Äther.

I. 0.1839 g Sbst.: 0.4827 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — II. 0.2597 g Sbst.: 0.6783 g CO_2 , 0.1291 g H_2O . — III. 0.1498 g Sbst.: 9.2 ccm N (19° , 744 mm). — IV. 0.1921 g Sbst.: 11.7 ccm N (19° , 761 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 71.6, H 5.5, N 7.0.

Gef. » 71.4, 71.6, » 5.9, 5.7, » 7.0, 7.1.

Die Bestimmung des Molekulargewichts geschah nach Landsberger in Benzollösung. (mol. Siedepunkts-Erhöhung = 26.7). 0.3194 g Sbst., 24.70 g Benzol, $d = 0.18^\circ$. 0.3466 g Sbst., 23.69 g Benzol, $d = 0.20^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Mol.-Gew. Ber. 201. Gef. I 192. II 195.

Zur Darstellung der Verbindung diente zuerst das durch das Quecksilbersalz gereinigte α -Picolin, später die zwischen 128° und 134° siedende Fraktion des käuflichen Picolins, da der Unterschied in der Ausbeute nur unbedeutend ist. Die Menge des gewonnenen Picolids beträgt ungefähr den vierten Teil des angewandten Picolins. Die Entstehung der Verbindung läßt sich geradezu als Reagens auf α -Picolin benutzen, denn selbst ein Pyridinbasen-Gemisch, das nur wenige Prozent α -Picolin enthält, gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Produkt, das, mit Wasser ausgekocht, beim Abkühlen der filtrierten Lösung die feinen Nadeln des Picolids ausfallen läßt. So konnte ich im käuflichen Pyridin einen geringen Gehalt an α -Picolin nachweisen. Chemisch reines Pyridin liefert keine Spur Picolid.

Picolid-oxim, $C_{12}H_{11}ON(:NOH)$. Die alkoholische Lösung von 2 g Picolid wurde mit 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 2 g Kaliumacetat, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Das Oxim fällt im Laufe eines Tages krystallinisch aus und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, nahezu farblose Nadeln vom Schmp. 244°. Auch aus sehr viel Wasser läßt es sich umkrystallisieren und fällt dann als wolliger, aus haarförmigen Nadeln bestehender Niederschlag.

0.1818 g Subst.: 0.4445 g CO_2 , 0.0929 g H_2O .

$C_{12}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 66.7, H 5.6.

Gef. » 66.6, » 5.7.

Picolid-phenylhydrazon, $C_{12}H_{11}ON(:N.NH.C_6H_5)$. 2 g Picolid wurden in Eisessig gelöst und 2 g Phenylhydrazin hinzugefügt. Nach kurzer Zeit beginnt Krystallausscheidung. Das Hydrazon ist in viel heißem Alkohol löslich, fällt aber beim Erkalten nicht mehr aus. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wird es in gelben Nadeln gefällt. Schmp. 168°.

0.1545 g Subst.: 19.7 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{18}H_{17}ON_3$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.2.

Picolid-semicarbazon, $C_{12}H_{11}ON(:N.NH.CO.NH_2)$. Die alkoholische Lösung von 2 g Picolid wurde mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 2.2 g Semicarbazidhydrochlorid und 2 g Kaliumacetat versetzt. Am nächsten Tage wurde vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft. Auf Zusatz von Wasser fällt ein gelber Krystallbrei. Aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe rhombische Tafeln vom Schmp. 233°.

0.1778 g Subst.: 0.3955 g CO_2 , 0.0909 g H_2O . — 0.1081 g Subst.: 20.4 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 60.5, H 5.4, N 21.7.

Gef. » 60.7, » 5.7, » 21.9.

Picolid und Aldehyde.

Zur Kondensation des Picolids mit aromatischen Aldehyden wurden 2 g Picolid in 100 ccm Alkohol gelöst und mit der berechneten

Menge Aldehyd und mit 2 g 10-proz. Natronlauge versetzt. Meistens scheidet sich das Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Picolid und 2 Mol. Aldehyd im Laufe einiger Stunden als krystallisierter Niederschlag aus, in einigen Fällen erst auf Wasserzusatz. Die Kondensationsprodukte lassen sich meistens nur aus sehr viel Alkohol umkrystallisieren, zuweilen erwies es sich als zweckmäßig, sie aus Pyridin, in dem sie sich leicht lösen, durch Alkohol zu fällen. Das Produkt aus je einer Molekel Aldehyd und Picolid konnte nur beim Piperonal und beim *p*-Toluylaldehyd neben der schwerer löslichen Dialdehydverbindung isoliert werden.

Dibenzal-picolid, $(C_6H_5.CH)_2C_{12}H_7O_2N$. Die Verbindung scheidet sich erst auf Wasserzusatz aus dem Reaktionsgemisch aus, ist aber dann in Alkohol sehr wenig löslich. Sie löst sich leicht in Chloroform und wird daraus durch absoluten Alkohol in gelben Nadeln gefällt. Schmp. 208°. Konzentrierte Schwefelsäure wird durch eine Spur der Verbindung intensiv violett gefärbt.

0.1822 g Sbst.: 0.5498 g CO_2 , 0.0855 g H_2O . — 0.2590 g Sbst.: 8.65 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{26}H_{19}O_2N$. Ber. C 82.7, H 5.0, N 3.7.

Gef. » 82.3, » 5.2, » 3.8.

Di-*p*-methylbenzal-picolid, $(CH_3.C_6H_4.CH)_2C_{12}H_7O_2N$ aus Picolid und *p*-Toluylaldehyd. Aus viel Alkohol umkrystallisiert, bildet es goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 202°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv blaugrüner Farbe, auf Wasserzusatz wird die Lösung rot.

0.1797 g Sbst: 0.5479 g CO_2 , 0.0985 g H_2O .

$C_{28}H_{23}O_2N$. Ber. C 83.0, H 5.7.

Gef. » 83.1, » 6.1.

Mono-*p*-methylbenzal-picolid, $CH_3.C_6H_4.CH.C_{11}H_9O_2N$. Nachdem die Dialdehydverbindung aus dem Reaktionsgemisch abfiltriert worden ist, fällt aus der Mutterlange durch Wasserzusatz ein rein gelber Niederschlag, der sich durch Farbe, Schmelzpunkt und die Schwefelsäurereaktion von der ersten Verbindung unterscheidet. Schmp. 152°. Die Lösung in Schwefelsäure ist blutrot.

0.1812 g Sbst.: 0.5292 g CO_2 , 0.0959 g H_2O .

$C_{20}H_{17}O_2N$. Ber. C 79.2, H 5.6.

Gef. » 79.6, » 5.9.

Difural-picolid, $(C_4H_3O.CH)_2C_{12}H_7O_2N$, aus Furfurol und Picolid. Die Verbindung ist in Alkohol sehr schwer löslich. Aus der Lösung in Pyridin fällt sie durch Alkoholzusatz in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 210°. In Schwefelsäure ist sie mit intensiv grüner Farbe löslich, die auf Zusatz von wenig Wasser in blutrot umschlägt.

0.1718 g Sbst.: 0.4631 g CO_2 , 0.0701 g H_2O . — 0.2651 g Sbst.: 9.35 ccm N (26°, 763 mm).

$C_{22}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.0, H 4.2, N 3.9.

Gef. » 73.5, » 4.5, » 4.0.

Dicinnamal-picolid, $(C_6H_5.CH:CH.CH)_2C_{12}H_7O_2N$, aus Picolid und Zimtaldehyd, ist in Alkohol kaum löslich. Aus der Lösung in Pyridin wird es durch Alkohol in orangefarbenen Nadeln gefällt. Schmp. 217°. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es dunkelgrün.

0.1678 g Sbst.: 0.5149 g CO_2 , 0.0839 g H_2O . — 0.2512 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{30}H_{23}O_2N$. Ber. C 83.9, H 5.4, N 3.3.

Gef. » 83.7, » 5.6, » 3.3.

Di-*p*-isopropylbenzal-picolid, $(C_3H_7.C_6H_4.CH)_2C_{12}H_7O_2N$, aus Cuminal und Picolid. Aus Alkohol gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 214°. Die Lösung in Schwefelsäure zeigt starke Fluorescenz, im durchfallenden Lichte ist sie indigoblau, im auffallenden rot.

0.1195 g Sbst.: 0.3657 g CO_2 , 0.0765 g H_2O .

$C_{32}H_{31}O_2N$. Ber. C 83.3, H 6.7.

Gef. » 83.4, » 7.1.

Dipiperonal-picolid, $(CH_2O_2.C_6H_3.CH)_2C_{12}H_7O_2N$. Aus der alkalisch-alkoholischen Lösung, die Picolid und Piperonal enthält, scheidet sich allmählich eine braune Krystallmasse ab. Löst man sie in Pyridin und versetzt mit Alkohol, so fallen orangefarbene Prismen vom Schmp. 141°. In Schwefelsäure ist die Verbindung mit äußerst intensiv violetter Farbe löslich, auf Zusatz von wenig Wasser wird die Lösung blutrot, durch viel Wasser reingelb.

0.1866 g Sbst.: 0.4913 g CO_2 , 0.0778 g H_2O . — 0.1662 g Sbst.: 5.0 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{28}H_{19}O_6N$. Ber. C 72.2, H 4.1, N 3.0.

Gef. » 71.8, » 4.6, » 3.3.

Monopiperonal-picolid, $CH_2O_2.C_6H_3.CH:C_{12}H_9O_2N$, wird nach dem Abfiltrieren der Dipiperonalverbindung aus dem Filtrat durch Wasserzusatze gefällt. Im Gegensatz zu der in Alkohol fast unlöslichen Dipiperonalverbindung läßt es sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildet dann orange gelbe Nadeln. Die Reaktion mit Schwefelsäure ist dieselbe wie bei der ersten Verbindung. Schmp. 152°.

0.2133 g Sbst.: 7.7 ccm N (13°, 747 mm).

$C_{20}H_{13}O_4N$. Ber. N 4.2. Gef. N 4.2.

Pyrrocolin, C_8H_7N .

Erwärmt man das Picolid mit der dreißigfachen Menge 25-proz. Salzsäure, so geht es in Lösung, fällt aber beim Erkalten unverändert wieder aus. Wird die Lösung eine Stunde gekocht, so färbt sie sich tiefviolett, und es findet nach dem Erkalten keine Ausscheidung mehr statt. Natronlauge fällt aus der sauren Lösung eine bald in Blättchen erstarrende Base, die in Alkohol sehr leicht löslich ist und nach

wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblos erhalten wird. Zweckmäßiger ist es, die durch Natronlauge ausgefällte, tiefbraun gefärbte Base abzufiltrieren und mit Wasserdampf zu destillieren, wobei sie sehr leicht übergeht und sofort nahezu farblos erhalten wird. Sie schmilzt bei 74° , destilliert bei 205° und besitzt naphthalinartigen Geruch. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht, in verdünnten Säuren beim Erwärmen löslich. Die Lösungen in Säuren färben sich sehr bald dunkel. Beim Eindampfen einer sauren Lösung tritt Zersetzung ein. Gegen Oxydationsmittel ist sie sehr empfindlich, in schwefelsaurer Lösung reduziert sie Kaliumpermanganat und Chromsäure sofort. Eine äußerst intensive Farbenreaktion gibt sie mit Jodsäure: Löst man eine Spur der Base in verdünnter Schwefelsäure, verdünnt stark mit Wasser und gibt ein Körnchen Kaliumjodat hinzu, so erhält man eine klare, tiefindigoblaue Lösung. Jodausscheidung findet hierbei nicht statt. Nach kurzer Zeit tritt Trübung ein. Metalldoppelsalze der Base konnten nicht erhalten werden. Sie gibt wohl mit einigen Reagenzien Fällungen, doch sind die Niederschläge äußerst zersetzlich. Die Pyrrolreaktionen der Verbindung wurden schon im theoretischen Teil erwähnt.

0.1828 g Sbst.: 0.5476 g CO_2 , 0.1031 g H_2O . — 0.1129 g Sbst.: 0.3396 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.3018 g Sbst.: 34 ccm N (28° , 750 mm). — 0.2478 g Sbst.: 28 ccm N (26° , 744 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$. Ber. C 82.0, H 6.0, N 12.0.
Gef. » 81.7, 82.0, » 6.3, 6.1, » 12.1, 12.2.

Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte in Benzollösung nach Landsberger. I. 0.3590 g Sbst., 27.58 g Benzol, $d = 0.30^{\circ}$. Molekulare Siedepunktserhöhung des Benzols = 26.7. II. 0.3243 g Sbst., 24.89 g Benzol. $d = 0.30^{\circ}$.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$. Mol.-Gew. Ber. 117. Gef. I. 116, II. 116.

Pyrrocolin und Aldehyde.

Manche aromatische Aldehyde, wie Benzaldehyd, reagiren unter Erwärmung mit der Base, wobei eine dunkelblaue, feste Masse entsteht. Als zweckmäßiger erwies es sich, die Reaktion in alkoholischer Lösung vorzunehmen. Hierzu wurde 1 g Pyrrocolin in 20 ccm Alkohol gelöst und 1 g Aldehyd hinzugefügt. Im Laufe einiger Stunden scheidet sich ein grauweißer, körniger Niederschlag aus, der in Alkohol kaum löslich ist, sich aber in Pyridin leicht löst. Aus der Pyridinlösung fällt Alkohol ein anfangs farbloses, krystallinisches Pulver, das sich aber an der Luft sehr schnell dunkelblau färbt. Bei schnellem Abfiltrieren und Auswaschen mit Alkohol gelingt es meistens,

die Präparate noch beinahe farblos in den Exsiccator zu bringen, doch färben sie sich auch in trockenem Zustande allmählich an der Oberfläche blau.

Benzal-di-pyrrocolin, $C_6H_5.CH(C_3H_5N)_2$, aus Pyrrocolin und Benzaldehyd. Schmp. 210—212°. Die Verbindung verwandelt sich, ebenso wie die folgenden, beim Schmelzen in eine tiefblaue, dicke Flüssigkeit.

0.1866 g Sbst.: 0.5861 g CO_2 , 0.0991 g H_2O . — 0.1804 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 774 mm).

$C_{23}H_{18}N_2$. Ber. C 85.7, H 5.6, N 8.7.

Gef. » 85.6, » 5.9, » 8.5.

p-Methylbenzal-di-pyrrocolin, $CH_3.C_6H_4.CH(C_3H_5N)_2$, aus Pyrrocolin und *p*-Toluyaldehyd. Schmp. 92°.

0.1848 g Sbst.: 0.5842 g CO_2 , 0.1063 g H_2O . — 0.2250 g Sbst.: 15.9 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{24}H_{20}N_2$. Ber. C 85.7, H 5.9, N 8.3.

Gef. » 86.1, » 6.4, » 8.2.

Cinnamal-di-pyrrocolin, $C_6H_5.CH:CH.CH(C_3H_5N)_2$. Die Abscheidung aus der alkoholischen Lösung der beiden Reagenzien ist hier eine sehr geringe, und erst beim Abdestillieren des Alkohols auf dem Wasserbade hinterbleibt das jetzt in Alkohol unlösliche Kondensationsprodukt, das aus der Pyridinlösung durch Alkohol als gelbes Krystallpulver gefällt wird. Die Verbindung schwärzt sich oberhalb 200° und verwandelt sich allmählich in eine schwarzblaue Flüssigkeit.

0.1252 g Sbst.: 0.3945 g CO_2 , 0.0669 g H_2O .

$C_{25}H_{20}N_2$. Ber. C 86.2, H 5.7.

Gef. » 85.9, » 6.0.

Fural-di-pyrrocolin, $C_4H_3O.CH(C_3H_5N)_2$, aus Furfurol und Pyrrocolin. Furfurol reagiert von allen angewandten Aldehyden am schnellsten. Schon nach einigen Minuten beginnt die alkoholische Lösung sich zu trüben unter Abscheidung eines gelben Niederschlages. Aus der Pyridinlösung fällt die Verbindung durch Alkohol nahezu weiß, wird aber an der Luft sehr schnell blau. Schmp. 148—149°.

0.1829 g Sbst.: 0.5396 g CO_2 , 0.0879 g H_2O . — 0.2063 g Sbst.: 16.1 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{21}H_{16}ON_2$. Ber. C 80.8, H 5.1 N 9.0.

Gef. » 80.4, » 5.3 » 8.8.

Piperonal-di-pyrrocolin, $CH_2:O_2:C_6H_3.CH(C_3H_5N)_2$, aus Piperonal und Pyrrocolin. Hier tritt die Reaktion in alkoholischer Lösung nicht ein. Das Gemisch der beiden Substanzen wurde daher ohne Alkoholzusatz auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie zunächst schmelzen und sich nach kurzer Zeit in eine dunkle, feste Masse verwandeln. In Pyridin löst sie sich mit dunkelblauer Farbe. Alkohol fällt aus der Pyridinlösung ein hellgelbes Pulver, das zwischen 145° und 150° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmilzt.

0.1954 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 7.6. Gef. N 7.2.

Chloral-pyrrocolin, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot C_8H_6N$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 g Pyrrocolin und 2 g Chloral-hydrat in 10 g Alkohol gelöst. Eine freiwillige Ausscheidung findet nicht statt, aber am nächsten Tage scheiden sich auf Wasserzusatz aus der Lösung farblose Blättchen ab, die sich aus verdünntem Alkohol gut umkrystallisieren lassen. Schmp. 92°. Die Verbindung ist ebenfalls gegen den Luftsauerstoff empfindlich, indem sie sich allmählich an der Oberfläche blau färbt.

0.1921 g Sbst.: 0.3221 g CO_2 , 0.0585 g H_2O . — 0.1327 g Sbst.: 5.8 ccm N (21°, 779 mm). — 0.1825 g Sbst.: 0.2975 g AgCl.

$C_{10}H_8Cl_3ON$. Ber. C 45.4, H 3.0, N 5.3, Cl 40.2.

Gef. » 45.7, » 3.4, » 5.1, » 40.2.

Dihydro-pyrrocolin, C_8H_9N .

Von den verschiedenen Methoden der Reduktion führte nur die mit Natrium und Alkohol zum Ziele. Da die reduzierte Verbindung gegen Säuren sehr empfindlich ist und sich beim Erwärmen mit Salzsäure in einen festen roten Körper umwandelt, so wurde sie in der Weise isoliert, daß nach dem Eintragen des Natriums und beendeter Reaktion die alkoholisch-alkalische Lösung stark mit Wasser verdünnt wurde. Hierbei scheidet sich das Dihydro-pyrrocolin als Öl aus, das mit Äther aufgenommen werden kann. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Das Dihydro-pyrrocolin siedet bei 198—199° (754 mm). Es ist ein farbloses Öl von aromatischem Geruch und schwach blauer Fluorescenz. $d_4^{20} = 1.0211$.

I. 0.1582 g Sbst.: 0.4659 g CO_2 , 0.1133 g H_2O . — II. 0.1263 g Sbst.: 0.3742 g CO_2 , 0.0908 g H_2O . — III. 0.2189 g Sbst.: 23 ccm N (22°, 754 mm). — IV. 0.2665 g Sbst.: 27.6 ccm N (22°, 754 mm).

C_8H_9N . Ber. C 80.6, H 7.6, N 11.8.

Gef. » 80.3, 80.7, » 8.0, 7.9, » 11.8, 11.7.

Die Verbindung besitzt die im theoretischen Teil angegebenen Eigenschaften. In Säuren löst sie sich nicht, sondern wird durch sie zersetzt. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Sublimatlösung, so fällt ein weißer krystallisierter Niederschlag, der sich oberhalb 90° zersetzt, ohne zu schmelzen.

0.1859 g Sbst.: 3.4 ccm N (19°, 770 mm).

$C_8H_9N, 2HgCl_2$. Ber. N 2.1. Gef. N 2.1.

Mit Aldehyden kondensiert sich die Dihydroverbindung ebenso wie Pyrrocolin, doch erfolgt die Reaktion nicht in alkoholischer Lösung, sondern beim Erwärmen des Dihydro-pyrrocolins mit Aldehyd

auf dem Wasserbade. Diese Verbindungen sind nicht so empfindlich wie die Aldehyd-Kondensationsprodukte des Pyrrocolins, sondern halten sich an der Luft unverändert.

Benzal-*bis*-dihydropyrrocolin, $C_6H_5 \cdot CH(C_8H_8N)_2$. Das Reaktionsprodukt ist eine dunkelblau gefärbte Masse. Aus der Lösung in Pyridin fällt Alkohol einen krystallinischen Niederschlag, der nach Entfernung der tiefgefärbten Mutterlauge und dem Auswaschen mit Alkohol fast weiß zurückbleibt. Durch nochmaliges Lösen in Pyridin und Fällen mit Alkohol wurde er gereinigt. Die Verbindung schmilzt bei 118—120° zu einer undurchsichtigen tiefdunklen Flüssigkeit.

0.1840 g Sbst.: 0.5737 g CO_2 , 0.1071 g H_2O .

$C_{23}H_{22}N_2$. Ber. C 84.7, H 6.7.

Gef. » 85.0, » 6.6.

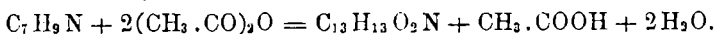
Fural-*bis*-dihydropyrrocolin, $C_4H_3O \cdot CH(C_8H_8N)_2$. Das Gemisch von Furfurol und Dihydropyrrocolin verwandelt sich auf dem Wasserbade in eine dunkelrote, feste Masse. Aus der Pyridinlösung fällt Alkohol einen rötlichen Niederschlag, der durch Auswaschen mit Alkohol farblos erhalten wird. Schmp. 132°.

0.2183 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{21}H_{20}ON_2$. Ber. N 8.8. Gef. N 8.5.

α, γ -Lutidin und Essigsäureanhydrid.

Chemisch reines α, γ -Lutidin setzt sich bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in analoger Weise um wie α -Picolin:



Die Verbindung $C_{13}H_{13}O_2N$, die in viel geringerer Ausbeute erhalten wird als das Picolid, stellt dessen höheres Homologes dar und ist als Methyl-picolid zu betrachten. Es ist dem Picolid sehr ähnlich, schmilzt bei 180° und besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Aus sehr viel heißem Wasser läßt es sich umkrystallisieren, fällt aber dann nicht in den langen, feinen Nadeln des Picolids, sondern in farblosen, rhombischen Tafeln aus.

0.1399 g Sbst.: 0.3703 g CO_2 , 0.0798 g H_2O . — 0.1231 g Sbst.: 6.85 ccm N (24°, 759 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. C 72.5, H 6.0, N 6.5.

Gef. » 72.2, » 6.4, » 6.4.

Hrn. Dr. Köhler bin ich für seine eifrige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.