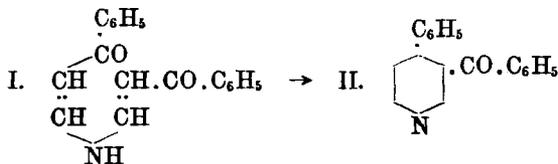


163. Erich Benary und Hermann Psille¹⁾: Über eine Synthese von Pyridin-ketonen aus Oxymethylen-aceton und -acetophenon.

(Eingegangen am 2. April 1924.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über Oxymethylen-Verbindungen hat Claisen²⁾ flüchtig eine »Ammoniak-Verbindung des Benzoyl-acetaldehyds« beschrieben, die beim Stehen einer ätherischen Lösung des Aldehyds mit einer solchen von Ammoniumacetat in Eisessig sich bildet. Sie entsteht nach der Gleichung: $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CH:CH.OH} + \text{NH}_3 = \text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$. Die Frage nach der Konstitution ließ Claisen noch offen, es war aber von vornherein anzunehmen, daß in der Verbindung das Imino-bis-formylacetophenon (Bis- $[\beta\text{-benzoyl-vinyl}]$ -amin) (I) vorliegt. Damit im Einklang steht ihr Verhalten gegenüber Phenyl-hydrazin, mit dem sie, wie wir fanden, beim Erwärmen unter Ammoniak-Entbindung fast quantitativ 2 Mol. des 1,3-Diphenyl-pyrazols³⁾ liefert, das von anderer Seite auch aus Benzoyl-acetaldehyd und Phenyl-hydrazin direkt erhalten worden ist. Außer dem Imino-bis-formylacetophenon entsteht aber bei seiner Herstellung eine zweite krystallisierte Verbindung von basischem Charakter, wie wir fanden. Während das Imin bei der Reaktion sich abscheidet, bleibt sie in Lösung. In der Zusammensetzung unterscheidet sie sich durch den Mindergehalt von 1 Mol. H_2O von dem Imin. Auf Grund der basischen Eigenschaften war das Vorliegen eines Pyridin-Derivates anzunehmen, und es schien möglich, daß es aus dem Imin durch Wasserabspaltung entstanden sei gemäß dem Schema:



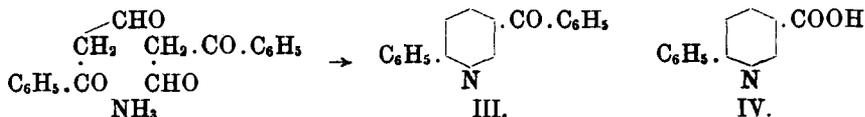
Die Bemühungen, durch Wasserabspaltung das Imin in die Base überzuführen, verliefen indes erfolglos. Daß in ihr ein Keton vorlag, ließ sich leicht durch Herstellung eines Oxims nachweisen; ferner gab die Base bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol den entsprechenden Alkohol, sowie mit Zinkstaub und Eisessig den entsprechenden Kohlenwasserstoff, den man am besten bei gleicher Behandlung des aus dem Alkohol mittels Chlorphosphors erhältlichen Chlorids gewinnt. Schwierigkeiten ergaben sich bei den Versuchen, die Stellung der Substituenten im Pyridin-Kern durch Abbau zu ermitteln. Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung scheint völlige Zerstörung der Base herbeizuführen, wenigstens wurde dabei nur Kohlendioxyd erhalten. Einwirkung von Salpetersäure führte nur zu einem sehr beständigen Nitrat. Gegen Chromsäure in siedendem Eisessig oder Schwefelsäure erwies sich die Substanz als resistent. Der erwähnte aus dem Keton durch Reduktion gewonnene Kohlenwasserstoff lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure lediglich das Keton zurück.

¹⁾ vergl. Hermann Psille, Inaug.-Dissertat., Berlin 1923.

²⁾ Claisen und Fischer, B. 21, 1138 [1888].

³⁾ L. Knorr, B. 26, 114 [1893].

Klarheit über die Konstitution brachte schließlich die Anwendung der Beckmannschen Umlagerung auf das Oxim der Base. Sie führte zu einem isomeren Anilid, das sich in eine Pyridin-carbonsäure überführen ließ, die beim Erhitzen mit Kalk α -Phenyl-pyridin ergab. Daraus geht hervor, daß das Keton, sowie alle daraus hergestellten Verbindungen, Derivate des α -Phenyl-pyridins sind, ihm kommt demnach die Konstitution III zu, und man muß seine Bildung aus Formyl-acetophenon entsprechend folgendem Schema formulieren:



Die genannte Phenyl-pyridin-carbonsäure hat dementsprechend die Konstitution IV. Danach ist verständlich, daß eine Überführung des Imino-bis-formylacetophenons in das Pyridin-keton nicht möglich ist.

In ganz analoger Weise entsteht, wie wir weiter fanden, das entsprechende Pyridin-keton, wenn man an Stelle vom Formyl-acetophenon vom Natrium-formyl-aceton ausgeht. Man muß hier wegen der Unbeständigkeit des freien Aldehyds⁴⁾ seine Natriumverbindung in Äther mit Ammoniumacetat und Eisessig direkt umsetzen. Man gelangt hier zu dem schon bekannten 2-Methyl-5-acetyl-pyridin⁵⁾ neben etwas durch Polymerisation des Aldehyds gebildetem *symm.* Triacetyl-benzol. Eine dem Imino-bis-formylacetophenon entsprechende Verbindung wurde bei dieser Reaktion nicht beobachtet, auch nicht das gleichfalls bekannte 4-Methyl-3-acetyl-pyridin⁶⁾, dessen Entstehung hier, wie im Falle des Acetophenons in Betracht kam. Das 2-Methyl-5-acetyl-pyridin wurde mit Sicherheit als solches durch Abbau zur 2-Methyl-pyridin-5-carbonsäure bzw. α -Picolin identifiziert. Die Säure gewinnt man leicht durch Oxydation des Ketons mit konz. Salpetersäure, dabei erhält man zunächst das Nitrat der Säure. Das Kupfersalz, zu dem man bei Behandlung der Säure oder des Nitrats mit wäßriger Kupferacetat-Lösung gelangt, hat eine andere Zusammensetzung als von Ladenburg⁷⁾ dafür angegeben.

Über die Resultate bei Verwendung anderer Ketone als Aceton und Acetophenon für die Pyridin-Synthese soll später berichtet werden. Beim Versuche der Gewinnung eines Pyridin-ketons aus dem erwähnten 2-Methyl-5-acetyl-pyridin führte zwar die Kondensation mit Ameisensäure-ester leicht zu dem erwarteten Aldehyd, doch glückte es bisher nicht, aus diesem mit Hilfe der Ammoniumacetat-Reaktion ein Pyridin-keton zu isolieren.

Beschreibung der Versuche.

Imino-bis-formylacetophenon (Bis- $[\beta$ -benzoyl-vinyl]-amin) (I),

von Claisen⁸⁾ als »Ammoniak-Verbindung des Benzoyl-acetaldehyds« beschrieben, entsteht als Nebenprodukt bei unten angegebener Arbeitsweise. Es ist am besten aus siedendem Eisessig krystallisierbar und löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelbgrüner Fluorescenz. Mit

⁴⁾ Claisen und Stylos, B. 21, 1144 [1888]

⁵⁾ Knudsen, B. 25, 2988 [1892], 28, 1764 [1895].

⁶⁾ Rabe und Jantzen, B. 54, 925 [1921].

⁷⁾ A. 247, 43 [1888].

⁸⁾ l. c.

überschüssigem Phenyl-hydrazin ca. $\frac{3}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, liefert es unter Ammoniak-Entbindung nach Zugabe von Essigsäure 1.3-Di-phenyl-pyrazol⁹⁾ vom Schmp. 85⁰ mit etwa 85% Ausbeute.

2-Phenyl-5-benzoyl-pyridin (III).

85g ω -Formyl-acetophenon-Natrium, nach Bülow und Sicherer hergestellt¹⁰⁾, werden in Wasser gelöst, mit Essigsäure und Äther zerlegt, die ätherische Lösung portionweise unter Eiskühlung mit einer kalt gesättigten Lösung von 30g Ammoniumacetat in Eisessig versetzt und 3 Tage verschlossen bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das danach ausgeschiedene Imino-bis-formylacetophenon wird abgesaugt; die Mutterlauge läßt man langsam an der Luft verdunsten, wobei ein Krystallbrei der Base zurückbleibt, der abgesaugt und mit wenig Eisessig und Äther gewaschen wird. Das Filtrat ergibt noch eine weitere Krystallisation. Dem zuletzt hinterbleibenden harzigen Rückstand lassen sich Reste der Base durch Ausziehen mit heißer verd. Salzsäure entziehen. Durch Auskochen mit heißem Alkohol läßt sich die Base praktisch hinreichend von dem darin kaum löslichen Imin trennen. Sie bildet so Blättchen, die bei 87—88⁰ schmelzen. Die Ausbeute an Base beträgt so ca. 40%, die an Imin ca. 25%. Ganz rein gewinnt man die Base beim Kochen mit etwas Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung und dann Krystallisation aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 89.5⁰.

0.1625g Sbst.: 0.5059g CO₂, 0.0782g H₂O — 0.1824g Sbst.: 8.75 ccm N (22⁰, 735 mm).
C₁₈H₁₃ON. Ber. C 83.37, H 5.05, N 5.40. Gef. C 83.51, H 5.29, N 5.37.

Die Base löst sich in kaltem Alkohol ziemlich schwer, dagegen leicht in heißem. Sie ist unlöslich in Petroläther, sonst in den üblichen organischen Mitteln leicht. Kaliumpermanganat greift in alkohol. Lösung gar nicht an, in saurer wird in der Hitze der oxydierte Teil völlig zerstört, bei Verwendung von weniger Permanganat, als zur Entfärbung notwendig, bleibt der größte Teil der Base unverändert. Schmelzendes Atzkali verändert nicht. Chromsäure in siedender Schwefelsäure oder Eisessig liefert eine feste, braune Masse, anscheinend das Chromat, da beim Kochen mit Natronlauge die Base regeneriert wird. Reduktion nach Clemmensen in wäßriger¹¹⁾ oder alkohol.¹²⁾ Lösung ergab amorphe Produkte.

Das in heißem Alkohol schwer, in kaltem kaum lösliche Pikrat bildet glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 175⁰. Das Chlorhydrat, C₁₈H₁₃ON, HCl, fällt aus heißer verd. Schwefelsäure in Nadeln aus, die bei 202⁰ unter Gasentwicklung schmelzen. Heißes Wasser hydrolysiert teilweise. Das Nitrat, C₁₈H₁₃ON, HNO₃, scheidet sich beim Erkalten einer Lösung der Base in heißer Salpetersäure in weißen Nadeln vom Schmp. 135—136⁰ aus, sie sind in heißem Wasser sehr wenig, in heißem Alkohol sehr leicht, in Äther und Benzol nicht löslich. Das Sulfat, weiche Nadeln vom Schmp. 137—138⁰, ist in kalter verd. Schwefelsäure wenig löslich, leicht in heißem Alkohol, nicht in Äther.

Oxim des 2-Phenyl-5-benzoyl-pyridins.

Man kocht 3g Base in Alkohol mit 3g Hydroxylamin-Chlorhydrat und soviel Natronlauge, daß die Lösung eben noch sauer reagiert, 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß und versetzt dann mit Wasser. Bei starker Abkühlung krystallisiert das Oxim in sechsseitigen, zu Büscheln vereinigten Stäbchen, die, aus Alkohol gereinigt, bei 183—184⁰ schmelzen.

0.1316g Sbst.: 0.3796g CO₂, 0.0638g H₂O — 0.1423g Sbst.: 12.7 ccm N (20⁰, 746 mm).
C₁₈H₁₄ON₂. Ber. C 78.80, H 5.15, N 10.22. Gef. C 78.69, H 5.42, N 10.20.

⁹⁾ l. c. ¹⁰⁾ B. 34, 3891 [1901]. ¹¹⁾ Clemmensen, B. 47, 681 [1914].

¹²⁾ Steinkopf und Wolfram, A. 430; 113 [1923].

Das Oxim ist leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem, ebenso in Äther und Chloroform, nicht in Wasser. Die Bildung eines Isomeren, auch unter veränderten Versuchsbedingungen¹³⁾ wurde nicht beobachtet.

Phenyl-[phenyl-6-pyridyl-3]-carbinol

(2-Phenyl-5-[α -oxy-benzyl]-pyridin), $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_5H_3N \cdot C_6H_5$, erhält man aus dem Keton bei ca. 20-stdg. Kochen mit Alkohol und Zinkstaub. Aus wenig Benzol oder Alkohol gewinnt man Rhomboeder vom Schmp. 115—116°. Ausbeute fast quantitativ. Das Carbinol ist in Wasser unlöslich, schwer in Äther, Essigester, Benzol, leichter in Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

0.1643 g Subst.: 0.4990 g CO_2 , 0.0904 g H_2O . — 0.1211 g Subst.: 5.65 ccm N (20°, 747 mm). $C_{18}H_{15}ON$. Ber. C 82.72, H 5.79, N 5.36. Gef. C 82.85, H 6.15, N 5.34.

Das in kaltem Alkohol schwer, in heißem leichter lösliche Pikrat bildet goldgelbe, glänzende Sternchen vom Schmp. 175—176°. Das Chlorhydrat vom Schmp. 173—174° ist in verd. Salzsäure schwer löslich, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, schwer in Benzol, nicht in Äther.

2-Phenyl-5-[α -chlor-benzyl]-pyridin, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_5H_3N \cdot C_6H_5$.

Gleiche Teile fein gepulvertes, gesiebtes Carbinol und Phosphorpentachlorid werden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Masse zusammenschmilzt. Beim Gießen auf Eis erhält man, bisweilen erst bei mehrstündigem Stehen, ein krystallinisches Produkt, das man durch Lösen in Aceton und Fällen mit Wasser in Nadeln vom Schmp. 79° gewinnt.

0.1470 g Subst.: 0.0771 g AgCl. — $C_{18}H_{14}NCl$. Ber. Cl 12.68. Gef. Cl 12.97.

Das Chlorid ist in Wasser fast unlöslich, sonst in den gebräuchlichen Mitteln leicht löslich. Kocht man es ca. 5 Stdn. mit Eisessig und Zinkstaub, so erfolgt Reduktion zum

2-Phenyl-5-benzyl-pyridin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_5H_3N \cdot C_6H_5$.

Dieses fällt mit Wasser aus der Reaktionslösung in glänzenden Krystallen aus, die zur Reinigung aus Eisessig mit Wasser nochmals abgeschieden werden. Der Kohlenwasserstoff bildet dann glänzende Blättchen vom Schmp. 63—63.5°, die sich in organischen Mitteln außer Petroläther leicht lösen, nicht in Wasser.

0.1258 g Subst.: 0.4056 g CO_2 , 0.0722 g H_2O . — 0.0891 g Subst.: 4.4 ccm N (16°, 740 mm). $C_{18}H_{15}N$. Ber. C 88.12, H 6.17, N 5.71. Gef. C 87.96, H 6.42, N 5.68.

Der Kohlenwasserstoff entsteht auch aus dem Keton nach der gleichen Reduktionsmethode, jedoch mit schlechter Ausbeute. Da das Vorliegen eines bimolekularen Kohlenwasserstoffs möglich war, wurde das Molekulargewicht nach Rast¹⁴⁾ bestimmt, es erwies sich aber als einfach. Verd. und konz. Salpetersäure verändern nicht. Chromsäure in siedendem Eisessig lieferte eine dunkelbraune Masse, die beim Kochen mit verd. Natronlauge das Pyridin-keton ergab. Kaliumpermanganat in saurer Lösung zerstörte vollkommen. Es war nur Kohlendioxyd nachweisbar.

Das Pikrat des 2-Phenyl-5-benzyl-pyridins ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, aus dem man es in verfilzten, gelben Nadeln vom Schmp. 145—146°, vorher Sintern, gewinnt. Das Chlorhydrat bildet Plättchen vom Schmp. 170°, die in verd. Salzsäure schwer löslich sind.

¹³⁾ vergl. Jetteles, M. 17, 519 [1896].

¹⁴⁾ B. 55, 1051 [1922].

2-Phenyl-pyridin-5-[carbonsäure-anilid].

Erwärmt man 4 g Oxim des 2-Phenyl-5-benzoyl-pyridins mit 5 g Phosphorpentachlorid, beides gut gepulvert, auf dem Wasserbade, so erfolgt Reaktion unter lebhafter Salzsäure-Entwicklung. Läßt diese nach, so erhitzt man noch $\frac{1}{4}$ Stde. weiter, und versetzt dann mit Eis. Die abgeschiedene Masse wird dann abgesaugt und mit Sodalösung verrieben. Aus heißem Alkohol gewinnt man rhombische Blättchen vom Schmp. 199°; sie sind in kaltem Alkohol wenig löslich, nicht in Äther, Benzol und Wasser. Ausbeute fast quantitativ.

0.1366 g Subst.: 0.3937 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.0951 g Subst.: 8.45 ccm N (17.5°, 738 mm).

C₁₈H₁₄ON₂. Ber. C 78.80, H 5.15, N 10.22. Gef. C 78.63, H 5.26, N 10.14.

Als Anilid gibt die Substanz in konz. Schwefelsäure mit etwas Kaliumbichromat eine dunkelrote Färbung. Bei ca. 4-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure erfolgt Hydrolyse zur

2-Phenyl-pyridin-5-carbonsäure (IV).

Beim Eindampfen der Lösung auf ein geringes Volumen tritt Abscheidung eines Krystallbreies ein. Löst man ihn in Sodalösung und versetzt mit verd. Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion, so fällt die Carbonsäure aus. Sie bildet aus heißem Wasser feine, weiße Nadeln, die bei 220° zu sintern beginnen und bei 229° völlig schmelzen.

0.1276 g Subst.: 0.3383 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1082 g Subst.: 6.5 ccm N (20°, 748 mm).

C₁₂H₉O₂N. Ber. C 72.34, H 4.56, N 7.03. Gef. C 72.22, H 4.73, N 6.89.

Die Säure ist in kaltem Wasser und sehr verd. Essigsäure sehr schwer löslich, leichter heiß, leicht in Alkohol und Äther. Silbernitrat und Bleiacetat erzeugen weiße Fällungen, mit Kupferacetat entsteht ein hellblauer, flockiger Niederschlag. Bei der Titration mit $\frac{n}{100}$ -Natronlauge wurde, wohl infolge Hydrolyse, etwas weniger als die berechnete Menge Lauge verbraucht. Das Kupfersalz enthielt 24,02% Kupfer; es hat offenbar eine komplizierte Zusammensetzung, am nächsten kommt die Formel (C₆H₅.C₅H₃N.COO)₂Cu + 2(CH₃.COO)₂Cu mit 23,17% Cu. Destilliert man die Säure mit Kalk, so geht 2-Phenyl-pyridin¹⁵⁾ über, dessen Pikrat bei 175° schmolz.

2-Methyl-5-acetyl-pyridin.

Zu 100 g trockenem gepulvertem Natrium-formyl-aceton¹⁶⁾ in ätherischer Suspension gibt man unter Eiskühlung in Portionen eine gesättigte Lösung von 50 g Ammoniumacetat in Eisessig und läßt verschlossen 2 Tage stehen. Die Lösung färbt sich dabei allmählich bräunlich, und es scheidet sich ein Krystallbrei aus, der im wesentlichen aus Natriumacetat besteht. Dieses bringt man mit der dazu notwendigen Menge Wasser in Lösung, versetzt mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, hebt die Ätherschicht ab und schüttelt nochmals mit Äther aus. Rückstand der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung ist ein bräunliches Öl, das bei der Destillation in der Hauptsache zwischen 180° und 240° übergeht. Für weitere Umsetzungen ist das Destillat so rein genug; es enthält noch etwas Triacetyl-benzol, das im wesentlichen im Destillationsrückstand verbleibt. Ganz rein gewinnt man das Keton vom Sdp. 231—232° bei Reinigung über das Quecksilberdoppelsalz, das man mit Äther und Natronlauge zerlegt. Es besitzt einen eigentümlichen Geruch nach Mäuse-Exkrementen und zeigt

¹⁵⁾ vergl. Skraup und Cobenzl, M. 4, 472 [1883]; Möhlau und Berger, B. 26, 2003 [1893]; Leben, B. 29, 1678 [1896].

¹⁶⁾ Beste Darstellung nach Claisen und Rosen, A. 278, 274 [1893].

die von Knudsen¹⁷⁾ angegebenen Eigenschaften. Das Oxim vom Schmp. 182° hat dieser schon beschrieben. Die Ausbeute an Keton beträgt ca. 40%.

Das Keton liefert beim Eindunsten seiner salzsauren Lösung ein hygroskopisches Chlorhydrat. Das Pikrat bildet aus Alkohol kleine, gelbe Würfel, die bei 190° schmelzen und in Alkohol schwer, in Benzol und Chloroform sehr wenig löslich sind. Das Quecksilberdoppelsalz, $C_8H_9ON, HgCl_2$, fällt in alkohol. Lösung mit Sublimat als voluminöser Niederschlag, beim Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol erhält man seidenglänzende, weiche Nadeln vom Schmp. 128°. Das Jodmethylat des Ketons, C_8H_9ON, CH_3J , gewinnt man bei 1½-stdg. Stehen der Komponenten in Nadeln, die, aus Alkohol gereinigt, bei 156.5° schmelzen.

2-Methyl-pyridin-5-carbonsäure-Nitrat.

Erwärmt man das Keton mit der 25—30-fachen Menge konz. Salpetersäure (D. 1.4) auf dem Wasserbade, so erfolgt lebhaftere Reaktion unter Entbindung nitroser Gase. Man läßt dann noch ½ Stde. auf dem Wasserbade und dampft danach zur Trockne. Der feste Rückstand bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, zu Büscheln vereinigte Nadelchen vom Schmp. 170—171° (unter Gasentwicklung und Bräunung). Das Nitrat ist leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem, sowie in Benzol, nicht in Äther.

0.1357 g Sbst.: 0.2080 g CO_2 , 0.0529 g H_2O . — 0.1444 g Sbst.: 17.3 ccm N (17°, 738 mm).
 $C_7H_8O_5N_2$. Ber. C 41.99, H 4.03, N 14.01. Gef. C 41.82, H 4.36, N 13.69.

Auffallenderweise gab das Nitrat bei der Destillation mit Kalk hauptsächlich Pyridin, nicht α -Picolin. Dies dürfte so zu erklären sein, daß die gebundene Salpetersäure beim Erhitzen Oxydation zur Dicarbonsäure bewirkt, bevor Kohlendioxyd-Abspaltung eintritt.

Mit Kupferacetat gibt das Nitrat in wäßriger Lösung, rasch beim Erwärmen auf dem Wasserbade, einen dunkelgrünen, mikrokristallinen Niederschlag; er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Das Salz hatte Ladenburg¹⁸⁾ schon in Händen. Wir fanden jedoch, daß es nicht die von ihm angegebene Zusammensetzung, sondern die Bruttoformel: $(CH_3 \cdot C_5H_3N \cdot CO_2)_2Cu + (CH_3 \cdot CO_2)_2Cu$ hat.

0.2085 g Sbst.: 0.3172 g CO_2 , 0.0710 g H_2O . — 0.1804 g Sbst.: 8.25 ccm N (18.5°, 743 mm). — 0.6237 g Sbst.: 0.1905 g CuO .

$C_{18}H_{18}O_8N_2Cu_2$. Ber. C 41.77, H 3.51, N 5.41, Cu 24.57.
 Gef. » 41.50, » 3.81, » 5.24, » 24.40.

Zerlegt man das Salz in wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff, so hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung die von Ladenburg¹⁸⁾ schon beschriebene 2-Methyl-pyridin-5-carbonsäure vom Schmp. 207°. Ergänzend sei erwähnt, daß in ihrer wäßrigen Lösung Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung erzeugt. Die Säure gab bei der Destillation mit Kalk α -Picolin.

2-Methyl-5-[oxymethylen-acetyl]-pyridin, $CH_3 \cdot NC_5H_3 \cdot CO \cdot CH:CHOH$.

Das Natriumsalz der Formylverbindung entsteht, wenn man zu 2 g Na-Äthylat in absol. Äther unter Kühlung ein Gemisch von 2.7 g 2-Methyl-5-acetyl-pyridin und 2 g Ameisensäure-äthylester langsam zufügt und 12 Stdn. stehen läßt. Das orangegelbe Salz wird dann abgesaugt und mit Äther gewaschen, es ist hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich. Neutralisiert man die wäßrige Lösung mit verd. Schwefelsäure, filtriert und versetzt mit Kupfersulfat-Lösung, so fällt das Kupfer-

¹⁷⁾ l. c. ¹⁸⁾ A. 247, 43 [1888].

salz als helloliv-grüner, flockiger Niederschlag aus; er ist in den üblichen organischen Mitteln sowie Wasser unlöslich, ein wenig in Alkohol, in Säure leicht. Das Salz zersetzt sich bei etwa 220° unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung.

0,3215 g Sbst.: 0,0648 g CuO. — $C_{18}H_{16}O_6N_2Cu$. Ber. Cu 16,39. Gef. Cu 16,10.

Beim Zerlegen in Äther mit Schwefelsäure resultierte ein gelbes Öl; es roch ähnlich, nur stechender als das 2-Methyl-5-acetyl-pyridin. Anscheinend lag die freie Oxymethylenverbindung vor. Das Öl ist rasch veränderlich und scheidet an der Luft harzige, dunkelbraune Flocken aus. Mit Pikrinsäure oder Quecksilberchlorid in Alkohol entstand keine Fällung.

Anil des 2-Methyl-5-[oxymethylen-acetyl]-pyridins,
 $CH_3 \cdot N C_5 H_3 \cdot CO \cdot CH \cdot NH \cdot C_6 H_5$.

Versetzt man eine wäßrige Lösung von 1,2 g des eben beschriebenen Natrium-salzes mit einer solchen von 1,3 g Anilin-Chlorhydrat, so entsteht ein dunkelgelber Niederschlag, den man nach einiger Zeit absaugt. Aus heißem Alkohol gewinnt man feine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 154—155°.

0,0962 g Sbst.: 0,2660 g CO_2 , 0,0527 g H_2O . — 0,1456 g Sbst.: 14,5 ccm N (15°, 763 mm).

$C_{15}H_{14}ON_2$. Ber. C 75,60, H 5,92, N 11,76. Gef. C 75,43, H 6,13, N 11,50.

Das Anil ist unlöslich in Wasser, leicht in warmem, wenig in kaltem Alkohol.

164. Angelo Angeli:

Über die Nitro-pyrrole und die Pyrrol-aldehyde.

(Eingegangen am 11. März 1921.)

In den beiden Arbeiten, die Hans Fischer¹⁾ vor kurzem in diesen »Berichten« über die Nitro-pyrrole und Pyrrol-aldehyde veröffentlicht hat, finden sich einige Bemerkungen, die durch ihre ein wenig unklare Fassung Zweifel an der Richtigkeit der von mir früher erhaltenen Resultate erwecken können; ich sehe mich deshalb zu folgenden Feststellungen veranlaßt:

In der ersten dieser Veröffentlichungen (von H. Fischer und W. Zerweck) heißt es: »Angeli und Alessandri haben mit Äthylnitrat bei Gegenwart von Natrium gearbeitet und das Natriumsalz eines Mononitro-pyrrols gewonnen, das mit Kohlendioxyd in das freie Mononitro-pyrrol übergeführt wurde«. Hierzu möchte ich ergänzend bemerken, daß die Richtigkeit der Formel des auf diese Weise gewonnenen Nitro-pyrrols erst kürzlich von Hale und Hoyt²⁾ durch eine elegante Synthese bestätigt worden ist.

Nach dem Satze: »Nach Angeli werden Pyrrol und seine Homologen durch Salpetersäure so weitgehend verändert, daß man auf diesem Wege nicht zu Nitroderivaten gelangen kann«, fahren Fischer und Zerweck fort: »Wider Erwarten nun gelang die Nitrierung der alkylierten Pyrrole überaus glatt, und wir erhielten eine Reihe schön krystallisierter Nitro-körper«. Das entspricht jedoch nicht den tatsächlichen Verhältnissen; denn Fischer und Zerweck haben Carbonsäure-ester von Ketonen und Aldehyden der Pyrrol-Reihe, ferner Ester von Dicarbonsäuren u. dgl. mit Salpetersäure behandelt; dies sind aber Substanzen, die man ebensowenig als alkylierte Pyrrole bezeichnen kann, wie etwa die Toluylsäuren als Alkylderivate des Benzols. Nur wenn die beiden Autoren bei der Einwirkung

¹⁾ B. 55, 1950 [1922], 56, 2368 [1923].

²⁾ Am. 37, 2538 [1915].