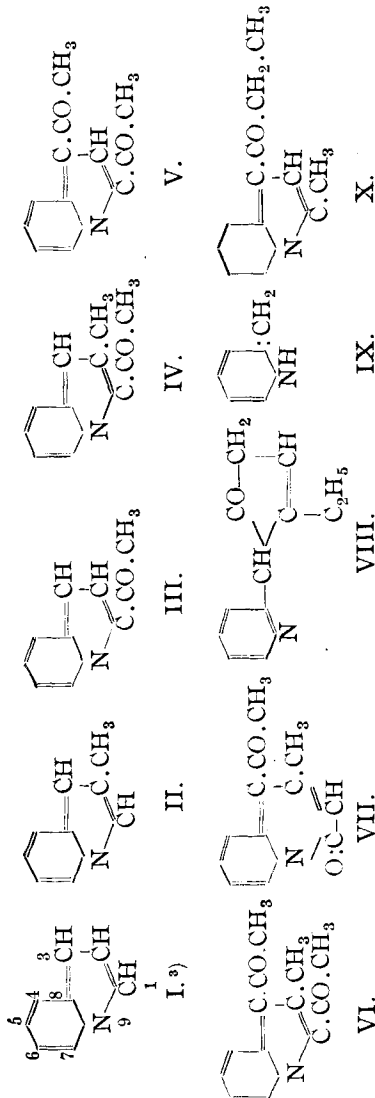
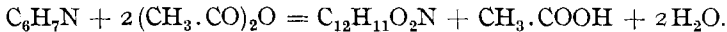


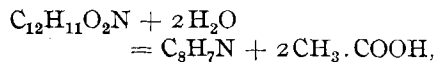
**165. A. E. Tschitschibabin und F. N. Stepanow:**  
**Über das Picolid von M. Scholtz und über Acetylderivate des**  
**Indolizins und 2-Methyl-indolizins.**

(Eingegangen am 13. Februar 1929.)

Im Jahre 1912 erhielt M. Scholtz<sup>1)</sup> durch Erwärmen des  $\alpha$ -Picolins mit Essigsäure-anhydrid in Einschmelzröhren auf 200–220° eine krystallinische Substanz der Formel  $C_{12}H_{11}O_2N$ , die von ihm Picolid genannt wurde. Die Bildung dieser Substanz entspricht der Gleichung:



Diese gegen Oxydation mit Chamäleon sehr empfindliche Substanz, die vier Atome Brom anlagert, ist im allgemeinen bemerkenswert beständig. Sie schmilzt bei 176° und destilliert bei 360° fast ohne Zersetzung. In der Molekel des Picolids kann sehr leicht die Gegenwart einer Carbonylgruppe von ausgesprochenem Keton-Charakter nachgewiesen werden, während sie Aldehyd-Reaktionen nicht zeigt. Andererseits kondensiert sich das Picolid leicht mit 2 Mol. aromatischer Aldehyde unter Ausscheidung von 2 Mol. Wasser. Beim Kochen des Picolids mit starker Salzsäure geht folgende Reaktion vor sich:



d. h. bei der Einwirkung von 2 Mol. Wasser findet die Abspaltung von 2 Mol. Essigsäure statt. Die so entstandene, dem Indol isomere Substanz  $C_8H_7N$  besitzt, wie Scholtz ganz richtig voraussagte, die Struktur I. Dieser Substanz gab er anfänglich den Namen „Pyrrocolin“; jetzt aber kann man die Namen „Indolizin“, oder „Pyrrodin“ für zweckmäßiger halten.

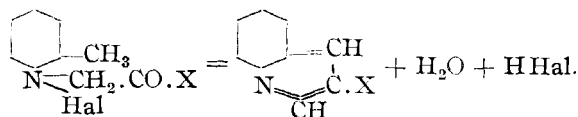
Die Auffassung des „Pyrrocolins“ von Scholtz als Indolizin (I) ist inzwischen von dem einen von uns<sup>2)</sup> bestätigt worden, der schon damals eine

<sup>1)</sup> Scholtz, B. **45**, 734, 1718 [1912]; Arch. Pharmaz. **251**, 666 [1913]. — Scholtz, Fraude, B. **46**, 1069 [1913].

<sup>2)</sup> Tschitschibabin, B. **60**, 1607 [1927]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 477 [1927].

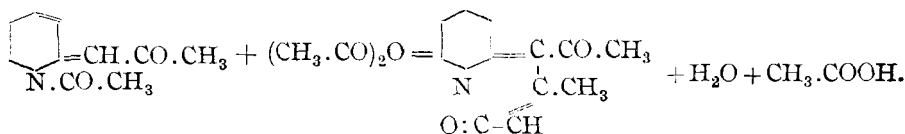
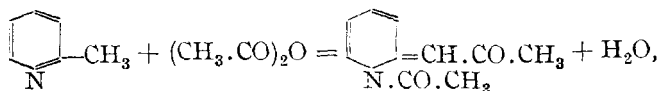
<sup>3)</sup> Bezüglich der Bezifferung vergl. Literatur-Register d. Organ. Chemie, Bd. III, S. (55).

allgemeine Darstellungsmethode für das Indolizin und dessen Homologe entdeckte. Diese Methode besteht im Erwärmen von Anlagerungsprodukten der  $\alpha$ -Halogen-aldehyde und  $\alpha$ -Halogen-ketone an  $\alpha$ -Picolin mit Sodalösungen, gemäß der Gleichung:



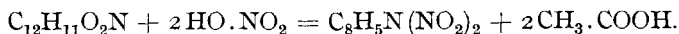
Diese Reaktion machte einige Indolizin-Homologe bequem zugänglich, z. B. das 2-Methyl-indolizin (II), welches am leichtesten aus  $\alpha$ -Picolin und Chlor-aceton erhalten werden kann.

Da sich mit Hilfe der üblichen Keton-Reaktionen nur eine Ketongruppe im Picolid nachweisen läßt, schrieb Scholtz dem Picolid die Struktur VII zu, d. h. er hielt es für ein Chinolizin-Derivat, welches die eine Carbonylgruppe in Form einer Acetyl-Seitenkette und die zweite Carbonylgruppe in einer Amidgruppe enthält. Die Bildung des Picolids erläuterten Scholtz und Fraude durch folgende Gleichungen, gemäß welchen die erste Reaktions-Phase zur Bildung eines Diacetylderivates führt, das sich von einer tautomeren Form IX des  $\alpha$ -Picolins ableitet:

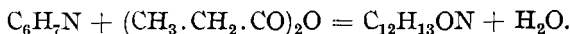


Das Indolizin müßte hiernach aus dem Picolid unter Annahme eines komplizierten Aufspaltungsprozesses des sechsgliedrigen Pyridonrings und nachfolgende Schließung des fünfgliedrigen Pyrrolrings hervorgehen, unter Abspaltung nicht nur der von Scholtz angenommenen Acetylgruppe, sondern auch noch einer zweiten Acetylgruppe, die sich erst bei der Aufspaltung des sechsgliedrigen Rings zu bilden hätte.

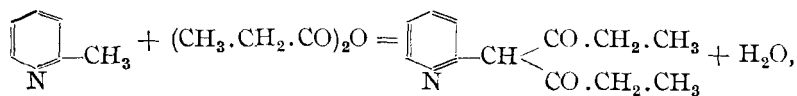
Der Übergang vom Picolid zum Indolizin findet auch bei der Einwirkung von Salpetersäure in essigsaurer Lösung auf das Picolid sogar schon in der Kälte statt, wobei die Reaktion in der Abspaltung von 2 Mol. Essigsäure und dem Eintritt von ein oder zwei Nitrogruppen besteht. Im letzteren Fall kann die Reaktion durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



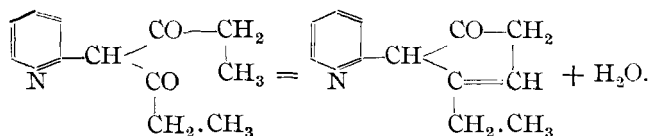
Bei der Einwirkung des Propionsäure-anhydrids auf das  $\alpha$ -Picolin konnten Scholtz und Fraude eine dem Picolid analoge Verbindung nicht erhalten. Hier tritt nur ein Mol. des Anhydrids in Reaktion gemäß der Gleichung:



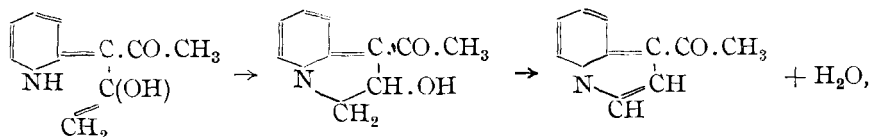
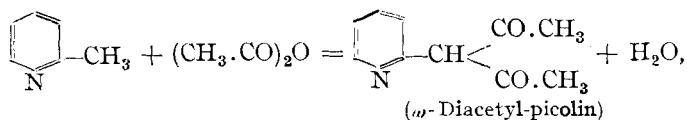
Der entstandenen Verbindung  $C_{12}H_{13}ON$ , die eine Keton-Carbonylgruppe enthält, schrieben Scholtz und Fraude die Struktur des 2- $\alpha$ -Pyridyl-1-äthyl-cyclopenten-1-ons-3 (VIII) zu. Seine Bildung erläutern sie ebenfalls durch Acylierung des  $\alpha$ -Picolins, in diesem Fall jedoch unter Bildung des Dipropionylderivates der normalen und nicht der tautomeren Form des  $\alpha$ -Picolins als Zwischenprodukt:



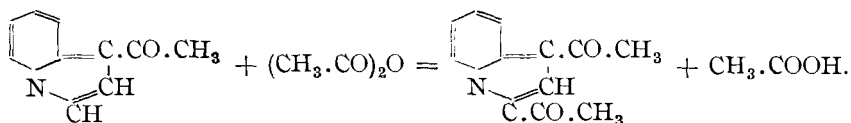
mit nachfolgender Schließung des fünfgliedrigen Kohlenstoffringes, gemäß dem Schema:



Uns erschien nicht nur die Struktur des Picolids, sondern auch die der Verbindung aus Propionsäure-anhydrid nach Scholtz unwahrscheinlich. Außer der verwickelten Erläuterung der Umwandlung des Picolids in das Indolizin, die praktisch so leicht verläuft, erregte auch die Notwendigkeit einer verschiedenen Erklärung der Reaktionen mit Essigsäure- und Propionsäure-anhydrid in uns starken Zweifel. Außerdem erschien uns die von Scholtz und Fraude vorausgesetzte Ringschließung des  $\omega$ -Dipropionylpicolins zu der den Cyclopentenring enthaltenden Verbindung völlig unwahrscheinlich, da analoge Ringschließungen bisher unbekannt und auch wenig wahrscheinlich sind. Viel näher schien uns die Annahme zu liegen, daß in den beiden Verbindungen der Indolizin-Kern vorhanden ist. Unter dieser Voraussetzung erscheint das Picolid als das Diacetylderivat V des Indolizins, wobei die zu seiner Bildung führenden Reaktionen wie folgt ausgedrückt werden könnten:



(tautomere Form des  $\omega$ -Diacetyl-picolins)



Nach diesen Gleichungen müssen die beiden ersten Reaktions-Phasen zur Bildung des 3-Monoacetyl-indolizins führen, welches dann unter

den Reaktions-Bedingungen nach Scholtz weiter zum 1,3-Diacetyl-indolizin (Picolid) acetyliert werden würde.

Bei der Einwirkung des Propionsäure-anhydrids auf das Picolin müssen aber analoge Reaktionen zur Verbindung X, d. h. dem 1-Methyl-3-propionyl-indolizin, führen. Es ist klar, daß diese Verbindung, die in Stellung 1 eine Methylgruppe enthält, eine dem Zwischenprodukt aus dem Essigsäure-anhydrid analoge Reaktion nicht zeigen kann, und daß demzufolge die Reaktion mit dem Propionsäure-anhydrid in dieser Phase haltmachen muß.

Die einzige Tatsache, die in gewissem Sinne den von uns entwickelten Vorstellungen widerspricht, ist der Umstand, daß für die zweite Acetylgruppe im Picolid Keton-Reaktionen nicht nachgewiesen werden konnten. Doch gibt es in der Literatur mancherlei Hinweise auf eine gewisse Erschwerung von Keton-Reaktionen bei solchen Keton-Derivaten des *N*-Methyl-pyrrols, die Acylgruppen in  $\alpha$ -Stellungen enthalten<sup>4)</sup>. Und außerdem sind Reaktionen solcher Ketone bisher überhaupt noch sehr wenig untersucht.

Im Hinblick auf die obigen Auseinandersetzungen wurde von uns eine ausführliche Untersuchung von Acetyl-Derivaten des Indolizins und seiner Homologen, und vor allem des leicht zugänglichen 2-Methyl-indolizins, vorgenommen.

Bekanntlich wird das Pyrrol beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid leicht acetyliert, wobei die Acetylgruppe in die  $\alpha$ -Stellung eintritt, und bei höheren Temperaturen das  $\alpha, \alpha'$ -Diacetyl-pyrrol erhalten wird. Aus dem *N*-Methyl-pyrrol bildet sich beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat das *N*-Methyl- $\alpha$ -acetyl-pyrrol<sup>5)</sup>.

Beim Acetylieren des Indolizins unter analogen Bedingungen erhielt Scholtz ein Monoacetylderivat<sup>6)</sup>, welchem er die Struktur des 1-Acetyl-indolizins (III) zuschrieb. Von Reaktionen dieser Verbindung führt Scholtz nur die Kondensationsreaktion mit Benzaldehyd an, gibt aber keinen Hinweis darauf, wie es sich hier mit den üblichen Keton-Reaktionen verhält.

Beim Acetylieren des 2-Methyl-indolizins durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat haben wir ein krystallinisches Monoacetylderivat vom Schmp. 83<sup>0</sup> erhalten, dem ohne Zweifel die Formel IV zukommt. In Übereinstimmung mit dieser gibt die Verbindung nur sehr schwer die üblichen Keton-Reaktionen. So reagiert sie unter den gebräuchlichen Bedingungen nicht mit Phenyl-hydrazin und Hydroxylamin. Auch die Reaktionen mit magnesium-organischen Verbindungen verlaufen nur schwer und scheinen jedenfalls nicht zu den normalen Derivaten, d. h. zu den entsprechenden tertiären Alkoholen oder deren Wasser-Abspaltungsprodukten, zu führen.

Bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das 1-Acetyl-2-methyl-indolizin bei 220<sup>0</sup> bildet sich, ebenfalls in Übereinstimmung mit unseren Voraussetzungen, ein Diacetyl-methyl-indolizin vom Schmp. 123<sup>0</sup>. In dieser Verbindung, der wir die Formel VI zuschreiben,

<sup>4)</sup> vergl. Tronow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **49**, 272 [1917].

<sup>5)</sup> Ciamician, Dennstedt, B. **17**, 2953 [1884].

<sup>6)</sup> B. **45**, 1718 [1912].

gibt, wie im Picolid; nur eine Acetylgruppe leicht die üblichen Keton-Reaktionen; so entsteht z. B. mit Phenyl-hydrazin ein bei  $210^{\circ}$  unt. Zers. schmelzendes Monohydraton.

Durch Kochen der obigen Diacetylverbindung unter den von Scholtz für die Darstellung des Indolizins aus dem Picolid beschriebenen Bedingungen wird, unter Abspaltung von beiden Acetylgruppen, das Ausgangs-Methyl-indolizin zurück gewonnen.

Von uns wurde außerdem das Monoacetyl-indolizin von Scholtz erhalten, in welchem sich der Pyrrolkern durch die Fichtenspan-Reaktion nachweisen läßt. Beim Erwärmen dieser Verbindung mit Essigsäure-anhydrid auf  $220^{\circ}$  bildet sich, gemäß unseren Voraussetzungen, das Picolid.

Die vollkommene Analogie in den Eigenschaften der Acetylderivate des Methyl-indolizins und des Acetyl-indolizins und Picolids beweist ohne jeglichen Zweifel, daß dem Picolid die Struktur des 1.3-Diacetyl-indolizins (V) zukommt.

Wenn nun der Bildungsvorgang des Indolizins aus dem Picolid schon früher im Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson als nicht gerade durchsichtig bezeichnet wurde<sup>7)</sup>, so müssen der umgekehrte Übergang des Indolizins über das Acetyl-indolizin zum Picolid, wie auch die gegenseitigen Umwandlungen des Methyl-indolizins und der dem Picolid analogen Verbindung bei Annahme der Scholtzschen Formel völlig unbegreiflich erscheinen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Acetylderivate des 2-Methyl-indolizins.

Das 2-Methyl-indolizin (II) wurde nach der Methode des einen von uns<sup>8)</sup> aus  $\alpha$ -Picolin und Chlor-aceton in der Weise dargestellt, daß das primäre Anlagerungsprodukt des Chlor-acetons an das  $\alpha$ -Picolin nicht in reinem Zustand abgeschieden, sondern das Rohprodukt gleich in Wasser aufgelöst und das Gemisch nach Zusatz von Natriumbicarbonat der Wasserdampf-Destillation unterworfen wurde.

Das Gemisch von 18 g  $\alpha$ -Picolin und 18 g Chlor-aceton wurde 2 Stdn. auf siedendem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehen bildete der Kolben-Inhalt eine krystallinische, mit einer dunkelbraunen, dicken Flüssigkeit durchtränkte Masse. Das Produkt wurde in wenig Wasser aufgelöst und mehrmals mit Äther durchgeschüttelt. Dann wurden einige Tropfen gesättigter Sodalösung zugefügt und das Gemisch zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen  $\alpha$ -Picolins mehrmals mit Äther extrahiert. Hiernach wurden der wäßrigen Lösung 30 g Natriumbicarbonat zugesetzt und das sich beim Erwärmen auf einem siedenden Wasserbade bildende Methyl-indolizin mit Wasserdampf abdestilliert. Die so erhaltene Substanz wurde abfiltriert, mit kleinen Mengen kalten Wassers gewaschen und durch Abpressen zwischen Filtrierpapier getrocknet. In dieser Weise wurden 20 g fast völlig reinen Methyl-indolizins erhalten.

Das 2-Methyl-indolizin kann durch Sublimation gereinigt werden; es ist dann beim Aufbewahren an der Luft viel beständiger als die durch Destillation für sich oder mit Wasserdampf gereinigten Präparate<sup>9)</sup>.

7) V. Meyer, P. Jacobson, Bd. II, Tl. 3, S. 1054.

8) Tschitschibabin, l. c.

9) Dies bezieht sich auch auf das Indolizin selbst.

## 1-Acetyl-2-methyl-indolizin (IV).

Ein Gemisch von 26 g 2-Methyl-indolizin, 26 g gepulvertem, wasserfreiem Natriumacetat und 26 g Essigsäure-anhydrid wurde 7 Stdn. in einem Kolben am Rückflußkühler gekocht. Die zuerst smaragdgrüne Farbe der Lösung ging hierbei allmählich in dunkelbraun über. Nach dem Erkalten bildete der Kolbeninhalt eine lockere, krystallinische Masse, die mit einer dunkelbraunen Flüssigkeit durchtränkt war. Das Produkt wurde mit 150 ccm Alkohol versetzt und das Gemisch dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zum völligen Verschwinden des Geruches nach Essigester eingedampft. Zum Rückstand wurde ungefähr das 3-fache Volumen Wasser zugesetzt; das hierdurch ausgeschiedene, schwarze Öl erstarrte beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch. Die abfiltrierte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Substanz wurde nunmehr unter 12 mm Druck destilliert; bei 174—175° ging eine Fraktion über, die zu einer krystallinischen, schwach gelblichen Masse erstarrte, die einen eigenartigen, unangenehmen Geruch besaß. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, schwerer in Äther und Petroläther. Aus letzterem kann sie umkrystallisiert werden, wobei sie sich in großen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 83° abscheidet.

0.1568 g Sbst.: 0.4388 g CO<sub>2</sub>, 0.0918 g H<sub>2</sub>O. — 4.643 mg Sbst.: 0.328 ccm N (18°, 734 mm). — 0.1415 g Sbst.: 10.0 ccm N (21°, 764 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 76.27, H 6.40, N 8.09. Gef. C 76.32, H 6.55, N 8.00, 8.05.

Unter 7 mm Druck destilliert das Acetyl-methyl-indolizin bei 159—160°. Mit Wasserdämpfen geht es langsam über. Die völlig reine Substanz verändert sich nicht an der Luft; wenn sie aber nicht ganz rein ist, färbt sie sich allmählich grün. Alkoholische Lösungen des Acetyl-methyl-indolizins färben einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan kirschrot.

Wie schon oben angegeben, reagiert das Acetyl-methyl-indolizin unter den üblichen Bedingungen nicht mit Phenyl-hydrazin und Hydroxylamin. So konnte es nach dem Erwärmen mit einem Überschuß an Phenyl-hydrazin in 30-proz. Essigsäure fast vollständig unverändert zurückerhalten werden; auch durch anhaltendes Kochen in absolut-alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat wurde es nicht verändert. Mit magnesium-organischen Verbindungen setzt sich die Substanz zwar um, doch verläuft die Reaktion nicht normal unter Bildung der entsprechenden tertiären Alkohole bzw. ihrer Wasser-Abspaltungsprodukte. So wurde bei der Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf das Acetyl-methyl-indolizin eine Substanz erhalten, die viel niedriger als das Ausgangsmaterial siedete; sie destillierte unter 9 mm Druck bis 95° fast vollständig über, roch gleichzeitig nach Naphthalin und Skatol, schmolz bei 59—60°, war mit Wasserdampf flüchtig, gab mit einem Fichtenspan die Pyrrol-Reaktion und veränderte sich beim Aufbewahren an der Luft ähnlich wie das Methyl-indolizin selbst. Der Stickstoff-Gehalt entsprach der Zusammensetzung des Methyl-äthyl-indolizins. Dieselbe Substanz scheint sich auch durch Reduzieren des Acetyl-methyl-indolizins mit amalgamiertem Aluminium in wäßrig-ätherischen Lösungen zu bilden.

Eine Substanz von der oben angegebenen Struktur kann sich bei der Einwirkung von Äthyl-magnesiumjodid auf das Acetyl-methyl-indolizin auf zwei Wegen bilden: 1. durch Reduktion der Acetylgruppe und 2. durch Austausch der Acetylgruppe gegen das Äthyl-

radikal der magnesium-organischen Verbindung. Zur Entscheidung der Frage, in welcher Weise tatsächlich die Reaktion verläuft, werden noch weitere Versuche von uns angestellt. Die ausführliche Beschreibung der Umsetzungen mit magnesium-organischen Verbindungen wird dementsprechend erst später veröffentlicht werden.

### 1.3-Diacetyl-2-methyl-indolizin (VI).

Ein Gemisch von 10 g 1-Acetyl-2-methyl-indolizin und 80 g Essigsäure-anhydrid wurde in Einschmelzröhren 8 Stdn. auf 230–240° erwärmt. Der Inhalt der Röhren, welcher eine dunkle, teilweise verkohlte, mit einer braunen Flüssigkeit durchtränkte Masse darstellte, wurde in 3 l kochendes Wasser eingetragen. Nach dem Kochen während einiger Minuten wurde das Gemisch mit Soda neutralisiert und dann filtriert. Nach dem Erkalten schied sich aus dem Filtrat eine Substanz in langen, bräunlich-gelben Nadeln aus. Am folgenden Tage wurden die Nadeln abfiltriert, mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet (3.3 g). Das Filtrat wurde nochmals mit dem kohligen Rückstand der ersten Filtration gekocht. Nach dem Abfiltrieren und 2-tägigen Stehen schieden sich noch 0.45 g derselben Nadeln aus. Durch Umlösen der erhaltenen Nadeln aus 2 l kochenden Wassers wurden 3.75 g der reinen Substanz erhalten; diese bildet gelbliche, flache Nadeln vom Schmp. 123°.

0.1514 g Sbst.: 0.4026 g CO<sub>2</sub>, 0.0829 g H<sub>2</sub>O. — 8.970 mg Sbst.: 0.512 ccm N (22°, 727 mm). — 4.055 mg Sbst.: 0.238 ccm N (19°, 731 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 72.56, H 6.05, N 6.49. Gef. C 72.52, H 6.12, N 6.32, 6.60.

Das 1.3-Diacetyl-2-methyl-indolizin löst sich leicht in Benzol und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther. Die alkoholischen Lösungen geben nach Verlauf einiger Stunden noch keine Fichtenspan-Reaktion auf Pyrrol; bei sehr langem Stehen tritt aber allmählich eine rote Färbung auf, die vielleicht durch die Abspaltung der Acetylgruppen bedingt wird.

Beim Erwärmen mit der 30-fachen Menge 25-proz. Salzsäure geht das Diacetyl-methyl-indolizin in Lösung; nach 1-stdg. Kochen scheidet die dunkel gewordene Lösung beim Erkalten nichts aus. Beim Neutralisieren mit Ätznatron und Soda fiel dagegen eine Substanz mit Naphthalin-Geruch aus. Durch Destillieren mit Wasserdampf, Filtrieren und Trocknen wurde fast völlig reines 2-Methyl-indolizin erhalten.

Phenyl-hydrazon des 1.3-Diacetyl-2-methyl-indolizins: Zur Lösung von 0.3 g Diacetyl-methyl-indolizin in einer kleinen Menge 30-proz. Essigsäure wurden 0.3 g Phenyl-hydrazin zugesetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein gelbes Öl ab, das beim Erkalten fester wurde und nach Zusatz einiger ccm Alkohol sofort krystallisierte. Zu einer mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten, alkoholischen Lösung dieser Krystalle schieden sich beim Stehen langsam gelbe Blättchen aus, die nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen bei 210° unt. Zers. schmolzen.

0.029 mg Sbst.: 0.716 ccm N (19°, 728 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 13.77. Gef. N 13.35.

### Acetyl-derivate des Indolizins.

Das Picolid und Indolizin („Pyrrocolin“) wurden von uns nach den Angaben von Scholtz erhalten, zu denen wir nur bemerken möchten, daß die Ausbeuten an Picolid bei etwas höheren Temperaturen des Ofens, als sie Scholtz angibt, namentlich bei 230–240°, besser wurden.

Das 1-Acetyl-indolizin wurde von uns ebenfalls unter den von Scholtz angegebenen Bedingungen erhalten. Seiner Beschreibung dieser Verbindung können wir nur noch hinzufügen, daß sie unter 9.5 mm Druck bei 148–149° siedet, einen starken, in verdünntem Zustand angenehmen Geruch besitzt und mit dem Salzsäure-Fichtenspan eine hell kirschrote Färbung gibt. In ganz reinem Zustand ist das Acetylderivat an der Luft ziemlich beständig.

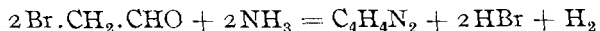
Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das 1-Acetyl-indolizin: Ein Gemisch von 1.9 g Acetyl-indolizin und 16 g Essigsäure-anhydrid wurde 9 Std. im Einschmelzrohr auf 220–230° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, eine dunkelbraune, mit kleinen Mengen einer kohligen Masse durchsetzte Flüssigkeit, wurde mit 500 ccm Wasser gekocht, die Lösung abfiltriert und zum Krystallisieren beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen hellgelben Nadeln wurden am folgenden Tage abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet (1 g). Durch Umlösen aus 500 ccm kochendem Wasser mit Zusatz von 2 ccm Eisessig wurden 0.88 g langer, seidenglänzender, hellgelber Nadeln vom Schmp. 176° erhalten. Genau dieselben Eigenschaften besaß das unter den gleichen Bedingungen umkrystallisierte Picolid, und auch eine Mischprobe mit letzterem ergab keine Schmelzpunkts-Depression. Auch alle anderen Eigenschaften der von uns aus dem Acetyl-indolizin erhaltenen Verbindung lassen keinen Zweifel zu, daß die beiden Substanzen identisch sind.

### 166. A. E. Tschitschibabin und M. N. Schtschukina: Über die Einwirkung von Ammoniak auf den Monobrom-acetaldehyd und die Darstellung des Pyrazins aus letzterem.

(Eiugegangen am 22. Februar 1929.)

Nachdem der Monobrom-acetaldehyd, dank den Arbeiten von A. Stepanow, N. Preobrashensky und M. Schtschukina<sup>1)</sup>, verhältnismäßig leicht zugänglich geworden ist, war es von einem gewissen Interesse, einige seiner Reaktionen näher zu untersuchen. Uns interessierte vor allem die Einwirkung von Ammoniak auf ihn, im besonderen die Darstellung des Amino-acetaldehyds und weiterhin des Pyrazins, welches bis jetzt eine ziemlich schwer zugängliche Substanz ist.

Einige Versuche zur direkten Synthese des Pyrazins aus dem Brom-acetaldehyd nach der Gleichung:



gaben wenig befriedigende Resultate. Beim Erwärmen des Brom-acetaldehyds mit alkoholischen Lösungen von Ammoniak in Einschmelzröhren wurden nur sehr unbedeutende Mengen Pyrazin erhalten, während sich im wesentlichen unlösliche Harze bildeten. Deshalb haben wir für die Synthese Produkte angewandt, die aus dem Brom-acetaldehyd beim Austausch des Broms gegen die Aminogruppe entstehen (vgl. unten) und diese Kondens-

<sup>1)</sup> B. 58, 1718 [1925], 59, 2533 [1926].