

282. Kurt Brand und Konrad Reuter: Über die Reduktion von 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin. XIV. Mitteil. über die Reduktion organischer Halogenverbindungen*).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Marburg a. d. I.]

(Eingegangen am 11. August 1939.)

Mit der Reduktion des nach den Angaben von A. Einhorn¹⁾ durch Kondensation von α -Picolin (I) und Chloral (V) leicht zugänglichen 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridins (VI) hat sich vor längerer Zeit bereits G. Koller²⁾ beschäftigt. Er erhielt mit Zinkstaub in wäßrigem Methanol 2-Propenyl-pyridin (VII), aus diesem mit durch Platin erregtem Wasserstoff 2-Propyl-pyridin (VIII) und hieraus mit Natrium und Äthanol *d,l*-Coniin (IX). In der Absicht, auf dem von Koller²⁾ eingeschlagenen Wege *d,l*-Coniin für Vergleichszwecke darzustellen, haben wir uns ebenfalls mit der Reduktion von 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (VI) befaßt, worüber in der folgenden Mitteilung berichtet werden soll.

Zunächst wurde das salzsaure Salz von 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (VI) mit Zink und verd. Schwefelsäure reduziert. Der mit Soda übersättigten Reduktionsflüssigkeit konnte mit Äther eine in farblosen Blättchen kristallisierende chlorhaltige Base vom Schmp. 96°, das bisher noch nicht beschriebene 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X), entzogen werden. Wurde die Reduktionsflüssigkeit dagegen mit starker Natronlauge übersättigt, so wurden neben viel Harzen auch farblose, chlorfreie, deutlich nach Naphthalin riechende Blättchen vom Schmp. 75° erhalten, welche bei der Destillation mit Wasserdampf im Kühlrohr stark blauviolette Fluoreszenz verursachten. Sie erwiesen sich auf Grund ihrer auf die Formel C_8H_7N stimmenden Analyse und ihrer Farb- und Fällungsreaktionen als das von M. Scholtz³⁾ entdeckte Pyrrocolin (IV), das später von Scholtz⁴⁾, einem Vorschlage von A. Angeli⁵⁾ folgend, Pyrindol und dann von A. E. Tschitschibabin⁶⁾ Indolizin genannt wurde. Mit Benzaldehyd lieferte das von uns erhaltene Indolizin das schon von M. Scholtz⁴⁾ beschriebene, bei 210–212° schmelzende und sich an der Luft bald blau färbende Phenyl-di-indolizylmethan (Benzal-di-pyrrocolin) (XIII).

M. Scholtz³⁾⁴⁾ gewann das Indolizin (IV) durch Einwirkung von kochender Salzsäure auf das aus α -Picolin und Essigsäure entstehende Picolid, welches später von A. E. Tschitschibabin und F. N. Stepanow⁷⁾ als 1.3-Diacetyl-indolizin erkannt wurde. Eine allgemeine Bildungsweise für Indolizin (IV) und Indolizin-Abkömmlinge fand A. E. Tschitschibabin⁶⁾⁷⁾ in der Reaktion zwischen α -Alkyl-pyridinen und α -Halogenaldehyden und -ketonen, wobei als erste Zwischenverbindungen Pyridiniumsalze entstehen, die bei Verwendung von α -Halogenketonen gewöhn-

*) XIII. Mittél.: B. **72**, 1029 [1939]. 1) A. **265**, 210 [1891].

2) Monatsh. Chem. **47**, 393 [1926] (C. **1927** I, 434).

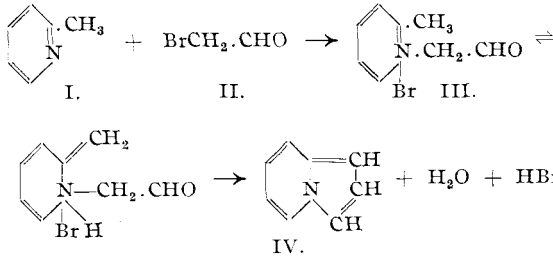
3) B. **45**, 734 [1912]. 4) B. **46**, 1069 [1913].

5) B. **23**, 1795, 2154 [1890]; Gazz. chim. Ital. **20**, 761 [1890].

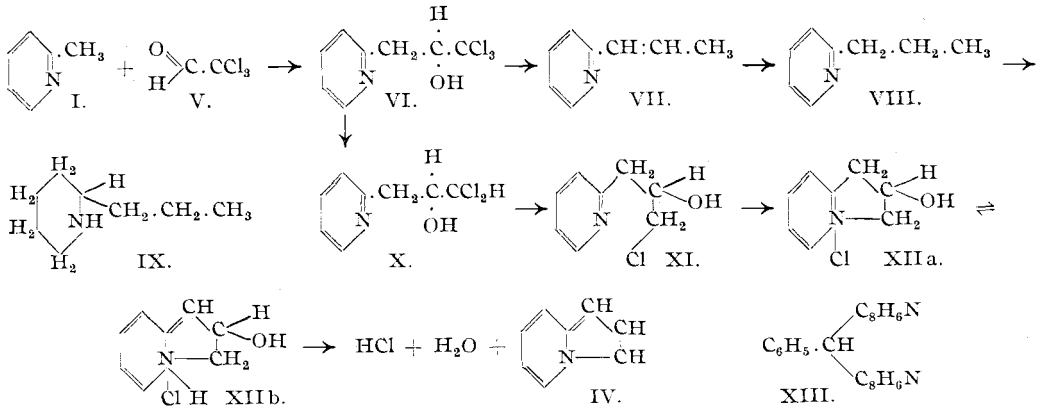
6) B. **60**, 1610 [1927].

7) B. **62**, 1068 [1929]; **63**, 470 [1930]. Weitere Angaben über Indolizin s. bei E. Koenigs u. A. Fulde, B. **60**, 2106 [1927]; O. Diels u. K. Alder, A. **498**, 16 [1932]; **505**, 103 [1933]; E. Ochiai u. K. Tsuda, B. **67**, 1011 [1934]; H. Kondo u. T. Nishizawa, C. **1936** I, 4158; H. Kondo u. K. Hamamoto, C. **1936** I, 4158.

lich gefaßt werden können und beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen mit Alkalicarbonaten oder -bicarbonaten in die entsprechenden Indolizin-Abkömmlinge übergehen. Indolizin (IV) selbst konnte Tschitschibabin aus α -Picolin und Bromacetaldehyd (II), allerdings nur in geringer Ausbeute, erhalten. Es dürfte folgendermaßen entstanden sein:



Unter Berücksichtigung der Indolizinsynthese von Tschitschibabin darf angenommen werden, daß das Indolizin (IV) bei der Reduktion von 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (VI) folgendermaßen entsteht: Die Reduktion führt über das 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X) zum 2-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-pyridin (XI). Dieses bildet das innere Pyridiniumsalz XIIa oder b, welches unter Verlust von Chlorwasserstoff und Wasser in Indolizin (IV) übergeht:



Ob der Übergang von XIIa bzw. XIIb in Indolizin schon während der Reduktion selbst oder aber erst unter dem Einfluß von Alkali erfolgt, ist noch nicht sicher entschieden, doch dürfte letztere Annahme wahrscheinlich die richtige sein. Da bei der Reduktion von 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (VI) mit Zink und Schwefelsäure vorwiegend 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X) gebildet wurde und demnach nur wenig 2-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-pyridin (XI) entstanden sein konnte, war die Ausbeute an Indolizin (IV) gering. Um diese zu erhöhen, wurde das salzsaure Salz des 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridins (VI) in salzsaurer Lösung auch kathodisch reduziert, doch wurde das gewünschte Ziel nicht erreicht.

1) Die Reduktion an Blei lieferte wie die mit Zink und Schwefelsäure gleichfalls vorwiegend 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X), dessen Menge von der zugeführten Elektrizitätsmenge abhing. Betrug letztere bei einer Stromdichte von 2.3 A/qdm etwa 10% mehr als zum Ersatz von einem Chloratom durch Wasserstoff nötig ist, so wurde die beste Ausbeute (etwa 50%) an 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X) und dieses in reinsten Form erhalten. Bei Zufuhr eines Mehrfachen der berechneten Strommenge konnte dagegen nur wenig 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X) gewonnen werden, da ein in erheblichem Maße nebenher entstandenes zähes Öl die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit erschwerte. Während der Reduktion enthielt die Kathodenflüssigkeit Spuren von Blei.

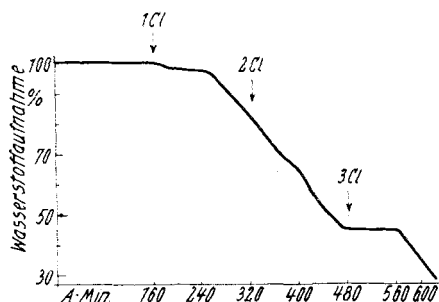
Wurde die Reduktion bei hoher Stromdichte (5.7 A/qdm) mit einem großen Stromüberschuß durchgeführt, so konnte aus der mit Soda übersättigten Kathodenflüssigkeit mit Wasserdampf Indolizin (IV), wenn auch nur in geringer Menge, übergetrieben werden.

Um einen Einblick in den quantitativen Verlauf der kathodischen Reduktion des 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridins an Blei zu gewinnen, wurde die Stromausbeute-Kurve (Abbild.) in üblicher Weise⁸⁾ aufgenommen. Sie zeigt, daß die Reduktion bis zum 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X) trotz der hohen Stromdichte von 16 A/qdm mit einer Stromausbeute von 100% vor sich geht. Von da an sinkt die Stromausbeute stetig, und irgendwelche Haltepunkte, etwa nach Ersatz von 2 oder 3 Atomen Chlor durch Wasserstoff, sind in der Kurve nicht zu erkennen.

Wahrscheinlich verlaufen, sobald die Hauptmenge der Trichlorverbindung (VI) in die Dichlorverbindung (X) übergeführt worden ist, verschiedene Reduktionsvorgänge, darunter möglicherweise auch Kernhydrierungen⁹⁾, nebeneinander her. Hierfür spricht auch, daß nach Zufuhr eines großen Stromüberschusses einheitliche, wohl charakterisierte Reduktionsprodukte nicht mehr gefaßt werden konnten.

2) Auch an amalgamiertem Zink wurde bei Zufuhr der entsprechenden Strommenge als wesentliches Reduktionsprodukt 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X) erhalten, und bei Anwendung eines reichlichen Stromüberschusses gab die mit Natriumacetat versetzte Kathodenflüssigkeit mit Pikrinsäure und mit Pikrolonsäure zwar voluminöse Niederschläge, aus denen aber einheitliche Verbindungen nicht herausgearbeitet werden konnten.

3) Bei der Reduktion an Kupfer in Gegenwart von Chlorzink überzog sich die Kathode sofort nach Stromschluß mit Zink, und bei mäßiger Stromdichte (2.4 A/qdm) und entsprechender Stromzufuhr wurde in sehr guter



⁸⁾ Vergl. z. B. K. Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] **43**, 39 [1891].

⁹⁾ Vergl. F. Ahrens, Ztschr. Elektrochem. **2**, 577 [1895]; E. Merck, Dtsch. Reichs-Pat. 90308; Angew. Chem. **1897**, 56; C. Marie u. G. Lejeune, C. **1925** I, 1995.

Ausbeute rein weißes 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X) erhalten. An diesem Ergebnis änderte sich sowohl stofflich als auch mengenmäßig nichts, als die Reduktion bei Wasserbadtemperatur vorgenommen und ein großer Stromüberschuß zugeführt wurde. Die Bildung von Indolizin konnte auch bei einer Stromdichte von 6 A/qdm nicht beobachtet werden, wohl aber konnte dem Katholyten etwas 2-Propenyl-pyridin (VII) als Pikrat vom Schmp. 166—167° entzogen werden.

4) Ebenfalls in guter Ausbeute wurde das 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X) bei der Reduktion in Gegenwart von Cadmiumchlorid mit einer Stromdichte von 2.3 A/qdm an einer galvanisch gut mit Cadmium überzogenen Kupferdrahtnetzkatode erhalten. Die von der Dichlorverbindung (X) befreite Flüssigkeit lieferte mit Wasserdampf ein neben Indolizin (IV) wahrscheinlich auch 2-Propenyl-pyridin (VII) enthaltendes Destillat. Erhöhung der Stromdichte auf 5.7 A/qdm änderte dieses Ergebnis nicht wesentlich, nur war die Menge der entstandenen Dichlorverbindung (X) zugunsten harziger Nebenprodukte stark vermindert.

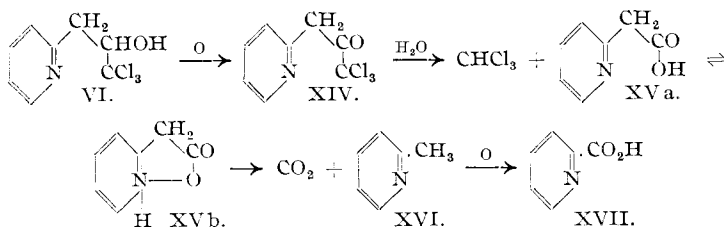
Die Versuche zeigen, daß sich 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (VI) bei der elektrochemischen Reduktion ähnlich verhält wie die früher untersuchten 1.1-Diaryl-2.2.2-trichlor-äthane¹⁰). Leicht und glatt erfolgt nur Ersatz eines Choratomes durch Wasserstoff, und die kathodische Reduktion ist für die Darstellung von 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X), dessen Untersuchung fortgesetzt wird, recht geeignet. Schwierig und unvollkommen werden dagegen die anderen beiden Chloratome gegen Wasserstoff, u. U. unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser, ausgetauscht, denn Indolizin (IV) und 2-Propenyl-pyridin (VII) wurden nur in geringer Menge erhalten.

Auf Grund der früheren Erfahrungen stand zu erwarten, daß 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxo-propyl]-pyridin (XIV) nicht ein, sondern alle drei Chloratome leichter gegen Wasserstoff austauschen würde, als die entsprechende Oxyverbindung (VI). Aus diesem Grunde versuchten wir, diese durch Oxydation in jene überzuführen, bisher aber ohne Erfolg. Bleitetraacetat, Bromlauge und selbst wiederholtes Abrauchen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, auch bei Gegenwart von Vanadinpentoxyd, vermochten die Trichlorverbindung (VI) in bemerkenswerten Umfange nicht zu verändern, während bei der Oxydation mit Chromsäure oder Permanganat in schwefelsaurer Lösung ein Teil der Seitenkette als Chloroform abgesprengt wurde. Bei Verwendung von Permanganat konnte als zweites Spaltstück α -Picolinsäure (XVII)¹¹) über ihr violettblaues Kupfersalz aus der Oxydationsflüssigkeit herausgearbeitet werden. Vielleicht entsteht bei der Oxydation mit Permanganat zunächst das gesuchte 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxo-propyl]-pyridin (XIV), das aber sofort in Chloroform und in α -Pyridyl-essigsäure (XV) zerfällt. Diese vor einiger Zeit von M. P. Oparina¹²) aus 2-Phenacyl-pyridinoxim dargestellte Säure kann nach den Angaben ihres Entdeckers schon beim Erwärmen ihrer Lösungen in Kohlendioxyd und α -Picolin (XVI) zerfallen, demnach also auch unter den von uns angewandten Oxydationsbedingungen. Das α -Picolin kann dann weiter zu α -Picolinsäure (XVII) oxydiert werden.

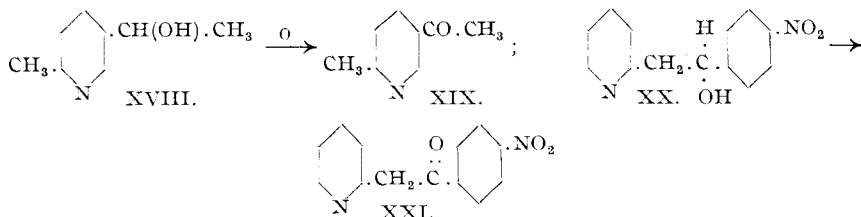
¹⁰) S. z. B. B. **72**, 1029 [1939].

¹¹) H. Weidel, B. **12**, 1992 [1879].

¹²) C. **1935** I, 2536.



Das Verhalten von 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (VI) gegen Oxydationsmittel steht mithin in einem gewissen Gegensatz zu dem ähnlicher Pyridin-Abkömmlinge. So geht nach den Angaben von P. Knudsen¹³⁾ das α -Picolyl-methylalkin (XVIII) beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessiglösung glatt in das α -Picolyl-methylketon (XIX) und nach den Beobachtungen von R. Knick¹⁴⁾ *p*-Nitrophenyl- α -picolyl-alkin (XX) unter ähnlichen Bedingungen in ω -Pyridyl-*p*-nitro-acetophenon (XXI) über:



Auch das mit Dimethylsulfat leicht zu erhaltende 2-Methyl- $[\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridinium-methylsulfat, $[\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$, das sich mit Kaliumjodid zum entsprechenden Jodid umsetzt, wurde von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung in Chloroform und α -Picolinsäure gespalten.

Beschreibung der Versuche.

A) Reduktion von 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (VI).

I) Reduktion mit Zink und Schwefelsäure.

a) 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (X): Die am Rückflußkühler kochende Lösung von 27.7 g (0.1 Mol) salzsaurem 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin in 250 ccm 10-proz. Schwefelsäure wurde innerhalb von 5 Stdn. in kleinen Gaben mit so viel Zink-Feile versetzt, daß immer ein reichlicher Überschuß an diesem vorhanden war. Die vom Zink abgetrennte, zunächst schwach gelbe, beim Stehenlassen gelbgrün werdende, klare Reduktionsflüssigkeit wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 20-proz. Sodalösung übersättigt und mehrmals ausgeäthert. Der mit Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug schied nach dem Abdestillieren des Äthers bis auf wenige ccm 5 g weiße bis schwach gelbliche Blättchen ab. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol wurden farblose Blättchen vom Schmp. 96° erhalten.

0.1547 g Stbst.: 0.2153 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ONCl}_2$. Ber. Cl 34.4. Gef. Cl 34.4.

¹³⁾ B. 28, 1765 [1895].

¹⁴⁾ B. 35, 1165 [1902].

2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin riecht eigenartig betäubend, löst sich leicht in Äthanol, weniger leicht, namentlich in kristallisierter Form, in Äther sowie in Benzol und schwer in Wasser. Zur Abscheidung der Base aus deren Salzen sind Natriumcarbonat und auch Ammoniak weniger gut Natronlauge geeignet, da diese die Base, wahrscheinlich unter teilweiser Veränderung derselben, aufnimmt. Auch gegen höhere Temperatur ist die Base, selbst in Lösung, wenig beständig. Wird sie auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, so erfolgt nach kurzer Zeit spontan Zersetzung unter Bildung von Chlorwasserstoff und einem schwarzen Lack.

Chlorwasserstoffsäures 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin, $[C_8H_9ONCl_2 \cdot H]Cl$: 1 g der Base X wurde in verd. Essigsäure gelöst, die Lösung mit Soda übersättigt und die abgeschiedene zunächst noch ölige Base sofort in Äther aufgenommen. Die mit Natriumsulfat gut getrocknete ätherische Lösung trübte sich beim Einleiten von mit Schwefelsäure getrocknetem Chlorwasserstoff milchig weiß und setzte bald ein wasserhelles Öl ab, das nach dem Abtrennen und längerem Stehenlassen im Exsiccator zu farblosen Krystallen vom Schmp. 107° erstarrte.

0.3557, 0.6615 g Sbst.: 15.19, 27.67 ccm 0.1-n. NaOH (Feinbürette, Phenolphthalein). $C_8H_9ONCl_2$, HCl (242.45). Ber. HCl 15.04. Gef. HCl 15.6, 15.25.

Goldchloridchlorwasserstoffsäures 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin, $[C_8H_9ONCl_2 \cdot H]AuCl_4$: Der auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung von 1 g der Base X in wenig 10-proz. Salzsäure entstandene hellgelbe kristalline Niederschlag wurde mit Äther gewaschen und aus wenig 10-proz. Salzsäure umkristallisiert. Goldgelbe Nadelchen. Schmp. $138-139^{\circ}$. Sie verloren beim Trocknen bei 100° nichts an Gewicht.

0.1711, 0.1308 g Sbst.: 0.0613, 0.047 g Au.

$C_8H_9ONCl_2 \cdot HAuCl_4$. Ber. Au 36.1. Gef. Au 35.8, 35.9.

Platinchloridchlorwasserstoffsäures 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin, $[C_8H_9ONCl_2 \cdot H]_2PtCl_6$: Die beim Versetzen der Lösung von 1 g Base in 5 ccm 10-proz. Salzsäure mit 10-proz. Platinchloridchlorwasserstoffsäure sofort ausgefallenen gelben Flocken gingen beim längeren Stehenlassen in prächig ausgebildete, gelbbraune, spitze Krystalle über, die aus heißem, etwas Methanol enthaltendem Wasser in zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 202° kristallisierten. Sie verloren beim Trocknen bei 100° nichts an Gewicht.

0.251 g Sbst.: 0.0608 g Pt.

$2C_8H_9ONCl_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.8. Gef. Pt 24.2.

2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin-pikrat, $C_8H_9ONCl_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$. Die mit kalt gesättigter wäßriger Pikrinsäure versetzte Lösung von 1 g Base X in 20 ccm 30-proz. Essigsäure schied nach eintägigem Stehenlassen Nadeln ab, die nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator bei $102-103^{\circ}$ schmolzen.

0.1958 g Sbst.: 9.1 ccm 0.05-n. NaOH (Feinbürette, Eupittonsäure¹⁵). — 5.146, 2.506 mg Sbst.: 7.35 mg CO_2 , 1.4 mg H_2O , 0.273 ccm N (22.5° , 754 mm).

$C_8H_9ONCl_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. $C_6H_3O_7N_3$ 52.7, C 38.6, H 2.8, N 12.9.

Gef. „ 53.2, „ 38.9, „ 3.0, „ 12.5.

b) Indolizin (IV): Die aus 27.7 g 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin-chlorhydrat in der unter a) beschriebenen Weise erhaltene Reduktionsflüssigkeit färbte sich beim Übersättigen mit 30-proz. Natronlauge tiefbraun und wurde trübe. Beim Ausäthern trat deutlich der Geruch nach Naphthalin auf, und die Flüssigkeit wurde klar und hellgelb. Der Ätherauszug hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers etwa 4 g eines gelben, chlorhaltigen Öles, das an der Luft bald schwarz wurde und bei der Vakuum-

¹⁵) K. Brand u. E. Peruche, Pharmaz. Zentralhalle **75**, 8 [1934].

destillation, ähnlich wie die Base X, spontan zu einem schwarzen Lacke erstarrte.

Die ausgeätherte, alkalische Flüssigkeit schied innerhalb einiger Tage chlorfreie, stark nach Naphthalin riechende Blättchen ab, die nach Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus verd. Alkohol farblos waren und bei 75° schmolzen. Das Indolizin wurde an der Luft bald gelb und verdunstete nach einiger Zeit, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

5.186 mg Sbst.: 15.59 mg CO₂, 2.86 mg H₂O. — 2.795 mg Sbst.: 0.288 ccm N (21°, 760 mm).

C₈H₇N. Ber. C 82.0, H 6.0, N 12.0. Gef. C 82.0, H 6.2, N 12.0.

Entspr. den Angaben von M. Scholtz³⁾ 4) färbte das Indolizin einen frisch abgeschabten, mit konz. Salzsäure getränkten Fichtenholzspan sattrot und eine Isatin-Eisessiglösung sattviolett. Die aus Indolizin mit Oxalsäure erhaltene Schmelze löste sich in Wasser mit rotvioletter Farbe. Die Lösung des Indolizins in verd. Schwefelsäure wurde auf Zusatz eines Körnchens Kaliumjodat indigoblau und trübte sich nach kurzem Stehenlassen. Mit Chloral gab das Indolizin einen tiefblauen Niederschlag, und seine mit Benzaldehyd versetzte alkoholische Lösung schied nach 2—3 Stdn. grauweißes, körniges Phenyl-di-indolizyl-methan (XIII) ab, das aus Pyridin auf Zusatz von Alkohol als farbloses Pulver mit dem von M. Scholtz³⁾ angegebenen Schmp. 210—212° erhalten wurde.

II) Kathodische Reduktion.

1) An Blei.

a) Darstellung von 2-[γ,γ-Dichlor-β-oxy-propyl]-pyridin (X): Bad: Becherglas mit Tonzelle. Anodenraum: Raum zwischen Becherglas und Tonzelle. Anode: Bleiblech. Anodenflüssigkeit: 10-proz. Schwefelsäure. Kathodenraum: Tonzelle. Kathode: durchlochert, frisch formierter Bleiblechcylinder von 18.5 cm Umfang und 9.5 cm Höhe. Kathodenflüssigkeit: Lösung von 27.7 g (0.1 Mol) salzsaurem 2-[γ,γ,γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin und 10 ccm konz. Salzsäure in 220 ccm Wasser, die während der bei Raumtemperatur durchgeführten Reduktion kräftig gerührt wurde. Kl.-Sp.: Anfangs 4.7 V, später 4.2 V. Str.-St.: 4 A. (Stromdichte: 2.3 A/qdm). Strommenge: Statt 321.6 A.-Min. d. Th. 354 A.-Min. Wasserstoffentwicklung an der Kathode zeigte sich erst nach 320 A.-Min. und wurde dann stetig lebhafter.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Kathodenflüssigkeit in einem geräumigen Becherglase erst mit Äther überschlachtet¹⁶⁾, dann mit Sodalösung übersättigt und öfter ausgeäthert. Der mit Natriumsulfat getrocknete und auf 15 ccm eingeengte Ätherauszug schied beim Erkalten die Base X in gut ausgebildeten, nur schwach gelb gefärbten Krystallen ab, die schon sehr rein und nach dem Umlösen aus verd. Äthanol vollkommen farblos waren. Schmp. 96°. Mischschmelzpunkt mit dem mit Zink und Schwefelsäure erhaltenen 2-[γ,γ-Dichlor-β-oxy-propyl]-pyridin: 96°. Ausb. 10.3 g (etwa 50% d. Th.).

0.1475 g Sbst.: 0.2066 g AgCl.

C₈H₉ONCl₂. Ber. Cl 34.4. Gef. Cl 34.6.

Aus der ätherischen Mutterlauge wurde noch etwas unreine, mit wenigen Tropfen eines zähen Öles durchsetzte Base X erhalten.

¹⁶⁾ Ist die Base krystallin geworden, so löst sie sich nur schwer in Äther.

b) Ermittlung der Stromausbeute: Bad: wie bei a). Kathodenraum: Tonzelle von 10 cm Höhe und 4 cm innerem Durchmesser, deren oberer Rand in einer Breite von 2 cm glasiert war. Sie wurde mit einem gut schließenden Gummistopfen verschlossen, dessen Bohrung ein \perp -Rohr aufnahm. In dem senkrechten Schenkel dieses Rohres war die Kathoden-zuleitung luftdicht eingefügt, der waagerechte Schenkel diente zur Ableitung des an der Kathode unbenutzt entweichenden Wasserstoffs. Kathode: Frisch formierter, massiver Bleicylinder mit einer wirksamen Oberfläche von 26.5 qcm, an den ein dünner Bleistab als Stromzuführung angegossen war. Anode: Formiertes Bleiblech. Anodenflüssigkeit: 10-proz. Schwefel-säure. In dem Stromkreis befanden sich außer der Reduktionszelle ein kleines Knallgasvoltmeter nach Oettel¹⁷⁾ (Natronlauge, Nickelelektroden), ein Amperemeter und ein Schiebewiderstand. Knallgasvoltmeter und Kathoden-raum waren so an je eine Gasbürette angeschlossen, daß mit dem Auffangen des Kathoden- und Voltametergases im gleichen Augenblick begonnen werden konnte. Der aus dem Kathodenraum entweichende Wasserstoff wurde alle 5 Min. aufgefangen und mit der während der Beobachtungsdauer entwickelten Knallgasmenge, jeweils 30 ccm, verglichen. Kathodenflüssigkeit: 10ccm konz. Salzsäure und 65 ccm Wasser. In diese wurde die Kathode nach Strom-schluß eingetaucht und reduziert. Dann wurden sofort 13.8 g (0.05 Mol) salzsaures 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin in die Kathodenflüssig-keit gegeben, die Tonzelle verschlossen und mit der Elektrolyse begonnen. Abb. S.1670 gibt das Mittel der bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Ergebnisse wieder.

c) Versuche zum Ersatz des gesamten Chlors durch Wasserstoff: α) Die Versuche wurden wie unter a) beschrieben durchgeführt. Kl.-Sp.: 4.5 V. Str.-St.: 5 A (Stromdichte: 2.9 A/qdm). Strommenge: 1650 statt 965 A.-Min. d. Th. Das aus der Kathodenflüssigkeit erhaltene dicke gelbe Öl (6 g) zersetzte sich nach etwa $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade spontan unter Entwicklung von Chlorwasser-stoff zu einem schwarzen Lack. Krystallisierte Verbindungen wurden nicht erhalten. β) Kl.-Sp.: 6.5 V. Str.-St.: 10 A (Stromdichte: 5.7 A/qdm). Strommenge: 1270 A.-Min. Die Kathodenflüssigkeit erhitze sich bis zur Dampfentwicklung und die Wasserstoffentwicklung war sehr kräftig. Erhalten wurde wenig der von einem zähen Öl durchsetzten Base X. Die von dieser abgetrennte, mit Essigsäure angesäuerte Flüssig-keit ergab mit Pikrin- und mit Pikrolonsäure gelbe, voluminöse Niederschläge, aus denen einheitliche Verbindungen nicht gewonnen werden konnten.

d) Bildung von Indolizin (IV): Der Versuch wurde in der unter a) beschriebenen Weise durchgeführt: Kathodenflüssigkeit: 13.8 g (0.05 Mol) salzsaures 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin in 10 ccm konz. Salzsäure und 220 ccm Wasser. Kl.-Sp.: 6.2 V. Str.-St.: 10 A (Stromdichte: 5.7 A/qdm). Strommenge: 840 A.-Min. Bei der Wasserdampfdestillation der mit Soda übersättigten Kathodenflüssigkeit trat im Kühler sofort starke, blauviolette Fluoreszenz auf, und es schieden sich im Kühler und in der Vorlage kleine farblose Blättchen von Indolizin ab. Schmp. 74°. Mischschmp. 74°. Aus-beute gering.

2) An amalgamiertem Zink.

Versuchsordnung wie bei a), aber: Kathodenraum: Raum zwischen Becherglas und Tonzelle. Kathode: Durchlochter, gut amalgamierter Zinkblechcylinder von 25 cm Umfang und 15 cm Höhe. Kathodenflüssig-keit: Lösung von 27.7 g (0.1 Mol) salzsaurem 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-

¹⁷⁾ Chem.-Ztg. 17, 543 [1893], s. a. Anm. 8.

pyridin und 10 ccm konz. Salzsäure in 320 ccm Wasser. Kl.-Sp.: 4.5 V. Str.-St.: 4 A (Stromdichte: 1.1 A/qdm). Strommenge: 354 A.-Min. Erhalten wurde 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin etwa in der gleichen Ausbeute wie an Blei bei Versuch 1a).

Bei Zufuhr von 840 A.-Min. ging die Ausbeute an Base X auf die Hälfte zurück, und bei Zufuhr von 1600 A.-Min. konnte die Base X überhaupt nicht mehr erhalten werden. Die Kathodenflüssigkeit lieferte mit Pikrin- und Pikrolonsäure voluminöse Niederschläge, aus denen einheitliche Verbindungen nicht abgetrennt werden konnten.

3) An Kupfer in Gegenwart von Chlorzink.

Versuchsanordnung wie bei 1a). Kathode: Engmaschiges Kupferdrahtnetz von 11 cm Höhe und 15 cm Umfang. Kathodenflüssigkeit: Lösung von 27.7 g (0.1 Mol) salzsaurem 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin und 10 ccm konz. Salzsäure in 220 ccm Wasser. Sofort nach Stromschluß überzog sich die Kathode mit einer allmählich dichter werdenden Zinkschicht.

a) Niedrige Stromdichte (2.4 A/qdm). Bildung von 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin: Kl.-Sp.: 5 V. Str.-St.: 4 A. Strommenge: 354 A.-Min. Die Wasserstoffentwicklung setzte erst gegen Ende der Elektrolyse ein. Erhalten wurden 9 g rein weiße Base X vom Schmp. 96°. Wurden bei Raum- oder bei Wasserbadtemperatur 800 A.-Min. zugeführt, so änderte sich das Reduktionsergebnis nicht wesentlich.

b) Hohe Stromdichte (6 A/qdm). Bildung von 2-Propenylpyridin: Kl.-Sp.: 5.8 V. Str.-St.: 10 A. Strommenge: 1170 A.-Min. Die mit Soda übersättigte Kathodenflüssigkeit lieferte bei der Wasserdampfdestillation kein Indolizin. Das mit Kochsalz gesättigte Destillat gab beim Ausäthern ein gelbes, aromatisch riechendes Öl (3 g), das Permanganat sofort reduzierte und aus dessen ätherischer Lösung ätherische Pikrinsäurelösung das sofort krystalline, bei 166—167° schmelzende Pikrat des 2-Propenylpyridins (VII) abschied. Aus dem ausgeätherten, kochsalzhaltigen Destillat fielen auf Zusatz wäßriger Pikrinsäurelösung nur noch lange Nadeln von Natriumpikrat, Schmp. 277—279°, aus.

4) An Cadmium.

Versuchsanordnung wie bei 3). Kathode: Kupferdrahtnetz, galvanisch mit Cadmium überzogen¹⁸⁾. Kathodenflüssigkeit: 13.8 g (0.05 Mol) salzsaures 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin, 1.5 g Cadmiumchlorid und 10 ccm konz. Salzsäure in 220 ccm Wasser. Kl.-Sp.: 4 V. Str.-St.: 4 A. (Stromdichte: 2.3 A/qdm). Strommenge: 700 A.-Min. Erhalten wurden in üblicher Weise 4.5 g 2-[γ,γ -Dichlor- β -oxy-propyl]-pyridin vom Schmp. 96°. Die von diesem abgetrennte Mutterlauge enthielt wenig Indolizin (IV) vom Schmp. 74° und wahrscheinlich auch noch etwas 2-Propenylpyridin (VII).

B) Oxydation von 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin (VI).

1) Mit Salpetersäure: Je 2 g der Base VI und je 10 g rauchende Salpetersäure wurden auf dem Wasserbade — und zwar das eine Mal ohne, das andere Mal mit Vanadinpentoxyd — unter wiederholtem Ersatz der verdampfenden Salpetersäure mehrere Stunden erhitzt und schließlich bis zum Verschwinden der überschüss. Salpetersäure eingedampft. Die mit Soda übersättigten wäßrigen Lösungen der Rückstände gaben beim Ausäthern unverändertes 2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin vom Schmp. 85°

¹⁸⁾ s. Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chemie, Bd. V, S. 491 [1930].

II) Mit Bromlauge: Die Lösung von 4.8 g (0.02 Mol) der Base VI in 50 ccm Methanol wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit der Mischung aus 1.6 g Natriumhydroxyd, 3.2 g Brom und 10 ccm Wasser versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Nach Abdestillieren des Methanols wurde die Base VI vom Schmp. 85° unverändert zurückgewonnen.

III) Mit BleiIV-acetat: Die Mischung aus der Lösung von 4.8 g (0.02 Mol) Base VI in 50 ccm Eisessig und der Lösung von 14 g Mennige in 100 ccm Eisessig wurde zunächst 24 Stdn. bei Raumtemperatur sich selbst überlassen und dann 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der Eisessig wurde bis auf wenige Kubikzentimeter im Vak. abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit, mit Natriumbicarbonat übersättigt und ausgeäthert. Der Ätherauszug hinterließ beim Verdunsten des Äthers unveränderte Base VI vom Schmp. 85°. Pikrat Schmp. 167°.

IV) Mit Chromsäureanhydrid. Bildung von Chloroform: Die Lösung von 12 g (0.05 Mol) Base VI in 100 ccm 20-proz. Schwefelsäure wurde mit einer Lösung von 20 g Chromsäure-anhydrid in 50 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Nach einiger Zeit schieden sich im Kühler Tropfen von Chloroform ab, das nach 6-stdg. Sieden am absteigenden Kühler abdestilliert wurde (2 g). Es wurde in bekannter Weise identifiziert (Isonitrilreaktion u. a.).

V) Mit Kaliumpermanganat. Bildung von Chloroform und α -Picolinsäure: Die am Rückflußkühler siedende Lösung von 6 g (0.025 Mol) Base VI in 75 ccm Wasser und 2.5 g konz. Schwefelsäure wurde tropfenweise mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser versetzt. Sofort erfolgte reichliche Abscheidung von Mangandioxyd-hydrat. Nach 2-stdg. Kochen wurden 20 ccm Flüssigkeit abdestilliert. Im Destillat wurde Chloroform als Isonitril nachgewiesen. Die im Kolben verbliebene Oxydationsflüssigkeit wurde filtriert, das Mangandioxyd-hydrat gut mit Wasser ausgewaschen, und das Filtrat mit Soda schwach alkalisch gemacht. Es schieden sich 2.5 g unveränderte Base VI vom Schmp. 85° ab. Das Filtrat von diesem wurde mit einer weiteren Menge Soda versetzt, das nunmehr ausgefallene Mangancarbonat abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absol. Alkohol ausgekocht. Die Lösung der nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbliebenen zähen Masse in Wasser schied auf Zusatz von Kupferacetatlösung schöne, blauviolette, metallisch glänzende Blättchen von α -picolinsaurem Kupfer ab, die nach dem Umlösen aus heißem Wasser violette Nadeln bildeten. Zur Isolierung der α -Picolinsäure wurde die zur Förderung der Kupfersulfidabscheidung mit etwas Aluminiumchlorid versetzte wäßrige Anschlammung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das Kupfersulfid abfiltriert. Das klare, auf dem Wasserbade auf wenige ccm eingeeengte Filtrat erstarrte beim Reiben mit dem Glasstabe zu feinen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Benzol den von H. Weidel¹¹⁾ für α -Picolinsäure angegebenen Schmp. 134.5–136° zeigten.

C. I) *N*-Methyl-2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridinium-methylsulfat,
 $[\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4 : \text{NCH}_3] \text{OSO}_2\text{OCH}_3$.

Die Lösung von 2.4 g (0.01 Mol) der Base VI in 15 ccm Benzol trübte sich zunächst auf Zusatz eines Überschusses an Dimethylsulfat und schied nach kurzem Stehenlassen weiße Krystalle ab. Sie zeigten nach dem Auswaschen mit Benzol den Schmp. 146°.

0.177 g Sbst.: 0.1157 g BaSO_4 .

$[\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_3 : \text{NCH}_3] \text{OSO}_2\text{OCH}_3$. Ber. S 8.7. Gef. S 9.0.

II) *N*-Methyl-2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridinium-jod-methylat,
 $[\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_3:\text{NCH}_3]\text{J}$.

Die Lösung von 1.83 g des unter C) I) beschriebenen Methylsulfats in 3.5 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 1.2 g statt 0.83 g Jodkalium in 2 ccm Wasser versetzt. Es fiel ein feines krystallines Pulver vom Schmp. 186—187° aus.

0.1683 g Sbst.: 0.1034 g AgJ.

$[\text{C}_8\text{H}_8\text{OCl}_3:\text{NCH}_3]\text{J}$. Ber. J 33.2. Gef. J 33.2.

III) Oxydation des *N*-Methyl-2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridinium-methylsulfats mit Permanganat.

Die siedende Lösung von 9 g (0.025 Mol) des Methylsulfats C) I) in 75 ccm Wasser wurde nach und nach mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat und 2.5 g konz. Schwefelsäure in 150 ccm Wasser versetzt. Das Permanganat wurde sofort reduziert. Aus der in der oben unter B) V) beschriebenen Weise aufgearbeiteten Oxydationsflüssigkeit wurden Chloroform und α -Picolinsäure vom Schmp. 134.5—136° erhalten.

283. L. Zechmeister, L. v. Cholnoky und A. Polgár: Über die Isomerisierung des Zeaxanthins und Physaliens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingegangen am 31. Juli 1939.)

Zeaxanthin.

Die Gestalt von Carotinoid-Molekülen ist weniger starr, als bisher angenommen wurde, und unterliegt bereits einer Änderung, wenn die Lösung bei Raumtemperatur aufbewahrt wird. Wie kürzlich mitgeteilt¹⁾, setzt die umkehrbare Isomerisierung sehr rasch beim Kochen ein oder auch in der Kälte, unter dem katalytischen Einfluß von Jod.

Gießt man eine so vorbehandelte Zeaxanthin-Lösung in Benzol auf eine Calciumcarbonat-Säule und entwickelt, so bleibt hoch oben eine Doppelschicht hängen (Neozeaxanthin A und B), während der unverändert gebliebene Pigmentanteil viel tiefer vordringt; außerdem zeigen sich untergeordnete Mengen von Neozeaxanthin C. Alle diese Abarten des Zeaxanthins sind kristallisierbar und wurden nun in präparativem Maßstabe dargestellt. Die Isomere können bei Luftabschluß ohne Änderung aufbewahrt werden, sobald man sie aber in Lösung bringt, streben sie einem Gleichgewicht aller Komponenten zu, was sich auch im Chromatogramm kundgibt.

Zur weiteren Prüfung der neuen Farbstoffe haben wir die Polarimetrie angewandt, welche vor 10 Jahren in das Gebiet der Carotinoide eingeführt wurde²⁾. Unsere Zeaxanthin-Präparate, die aus den Beeren von *Lycium halimifolium*, durch Verseifen des Dipalmitates Physalien bereitet wurden, erwiesen sich auch nach sorgfältiger chromatographischer Reinigung als linksdrehend, $[\alpha]_D$: —40° bis —42.5°. Kocht man die frisch bereitete Benzol-Lösung unter Rückfluß 30 Min. oder versetzt sie mit etwas Jod und läßt 30 Min. in der Kälte stehen, so schlägt die Drehungsrichtung in Positiv um, was auf die Anwesenheit einer stark rechtsdrehenden Komponente im Gemisch hindeutet.

¹⁾ L. Zechmeister u. P. Tuzson, *Nature* (London) **141**, 249 [1938]; *Biochem. Journ.* **32**, 1305 [1938]; *B.* **72**, 1340 [1939].—Vergl. A. E. Gillam u. M. S. el Ridi, *Biochem. Journ.* **30**, 1735 [1938]; A. E. Gillam, S. M. el Ridi u. S. K. Kon, *Biochem. Journ.* **31**, 1605 [1937].

²⁾ L. Zechmeister u. P. Tuzson, *B.* **62**, 2226 [1929].