

## 17. Otto Kruber: Zur Kenntnis der Basen des Steinkohlenteer-Schweröls. Über das 7-Aza-indol im Steinkohlenteer.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 26. November 1942.)

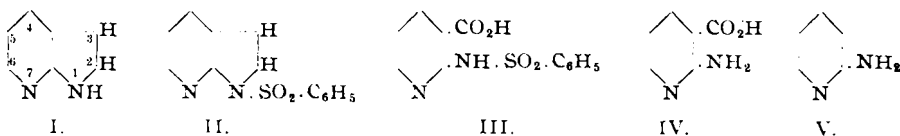
Das in der Hauptsache zwischen 220° und 300° übergehende Steinkohlenteer-Schweröl, welches rund 10% des Gesamtteers ausmacht, enthält etwa 6% Basen. Diese werden gewöhnlich als „Chinolinbasen“ bezeichnet. Durch neuere Arbeiten ist eine ganze Anzahl von Einzelstoffen, durchweg Abkömmlinge des Chinolins und des Isochinolins, unter diesen Basen bekanntgeworden<sup>1)</sup>. Bei der präparativen Herstellung reiner Steinkohlenteer-Chinolinbasen kam nun eine ganz neue Gruppe von Basen zum Vorschein, nämlich solche, welche bewegliche Wasserstoffatome enthalten und imstande sind, ähnlich wie das Inden und das Fluoren oder das Indol und das Carbazol, mit Ätzkali, Kalium oder Natrium Metallverbindungen zu bilden. Aus diesen können die neuen Basen, welche in allen Fraktionen der Schwerölbasen vorkommen, durch Zerlegen mit Wasser unverändert wieder zurückgewonnen werden. Etwas eingehender bearbeitet wurde bisher nur die sogen. zwischen 260° und 270° siedende Lepidin-Fraktion. Schon am Anfang der Arbeit zeigte sich, daß mindestens ein Teil der neuen Stoffe recht alkaliempfindlich sein mußte. Denn bei zu lange dauernder Kaliumhydroxyd-Einwirkung war starker Ammoniak-Geruch zu bemerken. Durch ganz kurzes Verrühren der Rohbasen mit einer kleinen Menge geschmolzenem Kaliumhydroxyd bei möglichst tiefer Temperatur und nachfolgendes Abtreiben des unangegriffen gebliebenen weitaus größten Hauptteils der Ausgangsbasen bei vermindertem Druck wurde als Rückstand ein dunkelbraun bis schwarz aussehendes Gemenge von Metallverbindungen erhalten. Diese ergaben beim Zerlegen mit Wasser ein dickflüssiges Öl, welches außer basischen auch neutrale und saure Bestandteile enthielt. Letztere entstammen Molekülverbindungen von Phenolen und Basen, welche die Chinolinbasen verunreinigen. Durch die Alkali-Einwirkung abgespalten, werden die z. Tl. sehr schwach sauren Phenole durch die als Lösemittel wirkenden basischen und neutralen Stoffe der wäßrigen Lauge entzogen. Diese Phenole siedeln teils viel tiefer, teils aber auch sehr viel höher als die vorliegenden Chinolinbasen. Trotzdem diese vorher eingehend fraktioniert worden waren, blieben die erwähnten Molekülverbindungen doch in ihnen erhalten. Unter diesen Phenolen ist ein hochschmelzendes (Schmp. 172°) und schön krystallisierendes Diphenol der Bruttoformel  $C_{18}H_{22}O_2$  hervorzuheben, welches unzersetzt bei 335° (750 mm) siedet. Dieses Phenol wird man wahrscheinlich vergebens im Anthracenöl suchen, wo es seinem Siedepunkt nach hingehört. Ein ähnliches Phenol der Formel  $C_{16}H_{18}O_2$  wurde schon früher im Naphthalin-Schleudergut, also einem noch viel tiefer-siedenden Material, beobachtet<sup>2)</sup>. Unter den sich neutral verhaltenden Stoffen, welche bei der Schmelze aus den Lepidin-Basen abgeschieden wurden, befand sich in immerhin beträchtlicher Menge auch Indol, dessen basische Eigenschaften also noch stark genug sind, um bei der Wäsche des Steinkohlenteeröls mit verd. Säure zusammen mit den Chinolinbasen wenigstens z. Tl. dem Öl entzogen zu werden. Etwa  $\frac{1}{10}$  des Gesamt-Indols gelangt

<sup>1)</sup> Vergl. Angew. Chem. **53**, 69 [1940].

<sup>2)</sup> O. Kruber, B. **69**, 107 [1936].

bei der Wäsche des Steinkohlenteeröls mit verd. Säure unverharzt in die Basen. Aus den noch unbekanntem wirklich basischen Einzelstoffen, welche durch Kaliumhydroxyd den Lepidinbasen entzogen werden, wurde vorerst ein schön krystallisierender Körper in etwas größerer Menge rein gewonnen. Er erwies sich als das Pyrrolo-[2.3:2'.3']-pyridin (7-Aza-indol) (I). Die Gruppe der Aza-indole<sup>3)</sup> ist noch ganz unbekannt.

Um die Konstitution der neuen Base zu beweisen, wurde zunächst versucht, ähnlich wie es beim Indol gelungen war<sup>4)</sup>, den Pyrrolring hydrierend aufzuspalten. Bei der katalytischen Hydrierung des 7-Aza-indols im Druckgefäß tritt aber im Gegensatz zum Indol kaum Aufspaltung des Pyrrolringes ein. Es bildet sich zuerst 2.3-Dihydro-7-aza-indol, welches schön krystallisiert. Bei höherer Temperatur und etwas höherem Druck entsteht daneben eine flüssige Tetrahydrobase, welche bei der Benzoylierung 2 Benzoylgruppen aufnimmt. In ihr ist demnach der Pyridinring abgesättigt, sie ist als 4.5.6.7-Tetrahydro-7-aza-indol zu bezeichnen. Der Versuch der beim Indol<sup>5)</sup> mit hinreichender Ausbeute durchgeführten Phosphorpentachlorid-Aufspaltung des hydrierten Pyrrolringes mußte hier wegen der durch Verharzung entstehenden allzu großen Verluste aufgegeben werden. Der Konstitutionsbeweis gelang schließlich durch oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung in derselben Weise, wie er ebenfalls beim Indol schon ausgeführt worden ist<sup>6)</sup>, nur mit dem Unterschied, daß hier die sich leicht bildende und schön krystallisierende Benzolsulfonyl-Verbindung II zur Oxydation verwendet werden mußte. Die Acetyl-Verbindung und das nach Claisen hergestellte Benzoat erwiesen sich als zu unbeständig. In guter Ausbeute wurde zunächst die 2-[Benzolsulfonyl-amino]-pyridin-carbonsäure-(3) (III) und aus dieser nach Abspaltung der Benzolsulfonylgruppe die bekannte und zum Vergleich auch synthetisch hergestellte 2-Amino-pyridin-carbonsäure-(3) (IV) gewonnen, welche nach der Entcarboxylierung 2-Amino-pyridin (V) ergab.



Das 7-Aza-indol bildet ein schön krystallisierendes Hydrochlorid. Auch bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure verharzt es nicht. Die beim Indol selbst sehr ausgeprägte Fichtenspan-Reaktion ist hier kaum noch zu sehen, es tritt nur eine undeutliche, bräunliche Färbung des mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspans ein. Verschmilzt man die mit Methylnaphthalin verdünnte Base bei 100—140° mit der berechneten Menge Natrium und leitet man in die Schmelze trockne Kohlensäure ein, so erhält man wie beim Indol, allerdings in weit schlechterer Ausbeute, neben viel Harz, eine Monocarbonsäure, welche ihrem hohen Schmelzpunkt und ihrem Verhalten nach sehr wahrscheinlich als die 3-Carbonsäure zu bezeichnen ist.

<sup>3)</sup> Benennung als „Pyrindole“ s. Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 101. 1787 [1912].

<sup>4)</sup> J. v. Braun, O. Bayer u. G. Blessing, B. 57, 392 [1924].

<sup>5)</sup> J. v. Braun u. W. Sobbecki, B. 44, 2160 [1911].

<sup>6)</sup> R. Weißgerber u. O. Herz, B. 46, 656 [1913]; O. Kruber, B. 59, 2755 [1926].

Das 7-Aza-indol besitzt einen recht starken und kennzeichnenden, strengen, etwas brenzlichen Geruch.

Es kann vielleicht die Frage entstehen, warum das 7-Aza-indol oder ähnliche jetzt noch zu erwartende unbekannte Stoffe nicht schon vor 30 Jahren zusammen mit dem Indol gefunden wurden, welches ja bekanntlich auch durch die Alkalischmelze abgeschieden wird<sup>7)</sup>. Darauf ist zu sagen, daß bei der technischen Indol-Kalischmelze von (nach Möglichkeit) neutral gewaschenen Teerölfraktionen ausgegangen wird. Da außerdem hierbei gewöhnlich mit Ätzkali-Überschuß bei höherer Temperatur gearbeitet wird, entweichen, vor allem beim Beginn der Schmelze, Ströme von Ammoniak, welche auf die Zerstörung der alkaliempfindlichen Basen hinweisen. Daß trotzdem noch Spuren von 7-Aza-indol und anderen Basen in das technische Rohindol gelangen und dessen Geruch ungünstig beeinflussen, konnte durch Versuche erwiesen werden. Völlig nebengeruchfreies, zur Verwendung für Riechstoffzwecke dienendes Indol wird durch einfaches Nachwaschen mit verdünnter Säure erhalten<sup>8)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Gewinnung von 7-Aza-indol und Herstellung einiger Derivate.

42 kg einer durch Fraktionierung mit wirksamer Kolonne aus rohen Chinolinbasen abgetrennten sogen. Lepidin-Fraktion der Siedegrenzen 261—265° wurden in einer eisernen Rührblase mit 1.2 kg technischem Ätzkali bei 130—140° 10 Min. verrührt. Hierauf wurden die Basen bei vermindertem Druck über dem Kaliumhydroxyd, welches nach Öffnen der Blase völlig verbraucht war, abdestilliert. Der dunkle, etwas klebrige Destillationsrückstand, das Gemisch der entstandenen Kalium-Verbindungen, sah blättrig-krystallinisch aus. Er wurde in Wasser eingetragen. Das sich dabei ausscheidende Öl wurde in Benzol aufgenommen und nach Verdampfen des Benzols im Vak. mit Kolonnenaufsatz fraktioniert. Nach Abtrennung eines teils öligen, teils festen indolhaltigen Vorlaufs von 1.25 kg bis 160° (15 mm) wurden 400 g einer höherschmelzenden bis 180° (15 mm) siedenden Fraktion erhalten, welche 2-mal aus der gleichen Menge Benzin-Benzol umgelöst wurde. Es krystallisierten glänzende, weiße Prismen aus, welche sich als reines 7-Aza-indol erwiesen. Schmp. 107° (unkorr.), Sdp.<sub>755</sub> 270° ohne Zersetzung.

33.61 mg Sbst.: 87.60 mg CO<sub>2</sub>, 15.15 mg H<sub>2</sub>O. — 20.73 mg Sbst.: 4.28 ccm N (21.5°, 750 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 71.19, H 5.09, N 23.73. Gef. C 71.08, H 5.04, N 23.62.

Trotz des höheren Siedepunktes der Base erwies sich die vorher erwähnte, etwas tiefer siedende Basenfraktion als das am besten geeignete Ausgangsmaterial zu ihrer Gewinnung. Die höheren, ihrem Siedepunkt näherliegenden Fraktionen ergaben zuviel unbekannte, auch flüssige Basen, über deren Beschaffenheit noch nichts gesagt werden kann.

Das 7-Aza-indol ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es schwer flüchtig. Es löst sich in der 50-fachen Menge kochenden Wassers.

<sup>7)</sup> R. Weißgerber, B. 43, 3520 [1910]; Ges. für Teerverwertung m. b. H., Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 223304.

<sup>8)</sup> Ges. für Teerverwertung m. b. H., Patentanmeldung G. 106239 IVc/12p.

In Benzol-Lösung gibt es ein hellgelbes, sehr schwer lösliches Pikrat. Schmp. 233°.

25.33 mg Sbst.: 4.42 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{11}H_8O_7N_6$ . Ber. N 20.17. Gef. N 20.14.

Das Hydrochlorid fällt in äther. Salzsäure weiß und amorph aus. Beim Umlösen aus der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Alkohol wird es in glänzenden Prismen erhalten. Schmp. 163°.

103.80 mg Sbst.: 97.29 mg AgCl.

$C_7H_7N_3Cl$ . Ber. Cl 22.98. Gef. Cl 23.19.

Die Acetyl-Verbindung erhält man durch 1-stdg. Erwärmen mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Acetat nach kurzer Kühlung fest aus. Aus der gleichen Menge Benzin umgelöst, bildet es weiße, lanzettförmige Blättchen oder Prismen. Schmp. 67°.

35.26 mg Sbst.: 87.41 mg  $CO_2$ , 16.03 mg  $H_2O$ . — 43.54 mg Sbst.: 6.48 ccm N (22°, 767 mm).

$C_9H_8ON_2$ . Ber. C 67.50, H 5.00, N 17.50. Gef. C 67.61, H 5.09, N 17.38.

Die Benzoylierung wurde nach dem Verfahren von Claisen vorgenommen, da nach Schotten-Baumann Rotfärbung und teilweise Verharzung eintrat. 6 g der Base wurden in der 10-fachen Menge wasserfreiem Äther gelöst. Nach Zugabe von 12 g gepulvertem Kaliumcarbonat wurde unter öfterem Umschütteln bei Erwärmen auf dem Wasserbade die ber. Menge Benzoylchlorid zugetropt. Nach 2-stdg. Erwärmen wurde der Äther verdampft, der Rückstand mit Wasser versetzt. Das nach kurzem Stehenlassen krystallinische Benzozat wurde abgesaugt, auf Ton gepreßt und aus der gleichen Menge Alkohol umgelöst. Es bildet farblose, glänzende Prismen. Schmp. 83°.

34.86 mg Sbst.: 96.91 mg  $CO_2$ , 14.11 mg  $H_2O$ . — 32.74 mg Sbst.: 3.68 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{14}H_{10}ON_2$ . Ber. C 75.68, H 4.51, N 12.61. Gef. C 75.82, H 4.53, N 12.81.

Die Benzolsulfonyl-Verbindung bildet sich leicht beim Schütteln der Base in 25-proz. Kalilauge mit überschüssigem Benzolsulfochlorid. Beim Umlösen aus der 4-fachen Menge Alkohol krystallisiert sie in großen, farblosen Prismen. Schmp. 132°.

37.22 mg Sbst.: 82.93 mg  $CO_2$ , 13.20 mg  $H_2O$ . — 39.54 mg Sbst.: 3.70 ccm N (19.5°, 758 mm). — 0.1120 g Sbst.: 0.1007 g  $BaSO_4$ .

$C_{12}H_{10}O_2N_2S$ . Ber. C 60.46, H 3.88, N 10.85, S 12.40.

Gef. „ 60.77, „ 3.97, „ 10.89, „ 12.35.

## 2) Diphenol $C_{18}H_{22}O_2$ aus den Mutterlaugen des 7-Aza-indols.

Nur ein Teil der in den rohen Chinolinbasen in geringer Menge als Verunreinigungen enthaltenen Phenole ist so stark sauer, daß er beim Auflösen des Gemisches der, wie vorher beschrieben erhaltenen Kalium-Verbindungen in Wasser in der Lauge gelöst bleibt. Diese stärker sauren Phenole gehen bei der Destillation unter ständigem Steigen des Thermometers von etwa 210° bis 250° über. Nachgewiesen wurden hier als Einzelstoffe u. a. das 1.3.5-Xylenol und das Isopseudocumenol (1.2.4-Trimethyl-6-oxy-benzol). Die schwach sauren Phenole, welche hydrolytisch leicht spaltbare Alkali-Verbindungen bilden, so daß sie zusammen mit den basischen und neutralen Stoffen in Lösung gehen, sind zum größten Teil noch unbekannt. Zu ihnen

gehört das Diphenol  $C_{18}H_{22}O_2$ . Es wurde bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen des 7-Aza-indols als ein in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme ziemlich leicht, im Wasser unlöslicher, schön in weißen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmp.  $172^{\circ}$  erhalten. Auf Grund der Analysenzahlen und der Molekulargewichtsbestimmung (nach Rast, gef. 268) kommt ihm die Bruttoformel  $C_{18}H_{22}O_2$  zu. Bei längerem Kochen mit 25-proz. Kalilauge, welcher einige Tropfen Alkohol zugesetzt wurden, geht er in Lösung. Das Diphenol siedet ohne Zersetzung bei  $335^{\circ}$  (750 mm).

30.42 mg Sbst.: 89.42 mg  $CO_2$ , 22.06 mg  $H_2O$ .

$C_{18}H_{22}O_2$ . Ber. C 80.00, H 8.15. Gef. C 80.17, H 8.12.

Die alkal. Lösung scheidet beim Schütteln mit Dimethylsulfat schnell den festen Dimethyläther aus, welcher aus der 4-fachen Menge Alkohol in glänzenden Prismen krystallisiert. Schmp.  $125^{\circ}$ .

• 29.00 mg Sbst.: 85.80 mg  $CO_2$ , 23.12 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{26}O_2$ . Ber. C 80.54, H 8.73. Gef. C 80.69, H 8.92.

Das mit Phenylisocyanat aus dem Phenol in üblicher Weise gewonnene Diurethan scheidet sich aus verd. Alkohol in kleinen Kryställchen ab. Schmp.  $168^{\circ}$ .

37.14 mg Sbst.: 1.90 ccm N ( $20.5^{\circ}$ , 744 mm).

$C_{32}H_{32}O_4N_2$ . Ber. N 5.51. Gef. N 5.83.

Das mit Diphenylharnstoffchlorid in Pyridin erhaltene Diurethan krystallisiert aus Alkohol in glänzenden weißen Prismen. Schmp.  $184^{\circ}$ .

53.03 mg Sbst.: 2.03 ccm N ( $19.5^{\circ}$ , 744 mm).

$C_{44}H_{40}O_4N_2$ . Ber. N 4.24. Gef. N 4.37.

### 3) Herstellung einer 7-Aza-indol-carbonsäure.

25 g 7-Aza-indol wurden in 150 ccm vorher mit Natrium gereinigtem Methylnaphthalinöl gelöst und in einer eisernen Rührblase 1 Stde. bei  $140^{\circ}$  mit 6 g allmählich eingetragener Natrium verrührt. In die Schmelze wurde darauf unter Rühren 4 Stdn. ein lebhafter Strom trockner Kohlensäure eingeleitet. Nach Abdestillieren des Öls im Vak. verblieb in der Blase ein pulverförmiger, gelb-bräunlicher Rückstand. Das Natrium war verbraucht. Der Rückstand wurde in Wasser eingetragen. Das reichlich entstandene Harz (8—9 g) wurde abfiltriert. Das klare, dunkelbraune Filtrat wurde neutralisiert. Es wurden 7 g einer Rohcarbonsäure erhalten, welche aus Bicarbonatlösung umgefällt, sodann auf Ton getrocknet und 2-mal (aus verd. Alkohol und Essigsäure) umkrystallisiert wurde. Die reine Säure bildet feine weiße Nadeln (3 g). Schmp.  $245^{\circ}$  unter Aufschäumen. Durch Ausziehen des abdestillierten Methylnaphthalinöls mit verd. Salzsäure wurden 12 g der Ausgangsbasis zurückgewonnen. Die Säure ist in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton leicht, in heißem Wasser nur schwer löslich. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Kohlensäure abgespalten und die Ausgangsbasis zurückgebildet.

33.75 mg Sbst.: 73.34 mg  $CO_2$ , 11.18 mg  $H_2O$ . — 41.57 mg Sbst.: 6.12 ccm N ( $18.5^{\circ}$ , 764 mm).

$C_8H_6O_2N_2$ . Ber. C 59.26, H 3.70, N 17.28. Gef. C 59.27, H 3.71, N 17.33.

### 4) Katalytische Hydrierung des 7-Aza-indols.

75 g der Base wurden in 180 ccm Dekalin gelöst und unter Zugabe eines frisch reduzierten Nickelkatalysators in einem eisernen Schüttel-

autoklaven bei 90 Atm. Wasserstoff-Anfangsdruck langsam angewärmt. Der erreichte Höchstdruck betrug 118 Atm. Der Druckabfall begann bereits bei 165°. Bei weiterer langsamer Temperatursteigerung bis auf 200° war die Wasserstoffaufnahme in 4 Stdn. beendet. Beim Öffnen des erkalteten Druckgefäßes war schwacher Ammoniakgeruch zu bemerken. Nach Absaugen und Auswaschen des Katalysators wurde im Vak. destilliert. Es wurden 62 g eines schnell erstarrenden Destillates erhalten, welches im wesentlichen bei 143—145° (15 mm) übergang unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes. Durch 2-maliges Umlösen aus der gleichen und der doppelten Menge Benzin wurde das fast ausschließlich bei der Hydrierung entstandene 2,3-Dihydro-7-Aza-indol in glänzenden, weißen, pyridinähnlich riechenden Prismen erhalten. Schmp. 78°.

33.20 mg Sbst.: 85.37 mg CO<sub>2</sub>, 18.69 mg H<sub>2</sub>O. — 25.10 mg Sbst.: 5.02 ccm (20°, 763 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.00, H 6.67, N 23.33. Gef. C 70.13, H 6.30, N 23.39.

Die Dihydrobase bildet in Benzol-Lösung ein hellgelbes, sehr schwer lösliches Pikrat. Schmp. 224°.

39.89 mg Sbst.: 7.03 ccm N (21.5°, 745 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 20.06. Gef. N 20.02.

Das Hydrochlorid bildet, aus der 3-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert, glänzende Nadeln. Schmp. 212°.

126.64 mg Sbst.: 116.50 mg AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 22.68. Gef. Cl 22.76.

Das sich nach Schotten-Baumann leicht bildende Benzoat krystallisiert aus der 3-fachen Menge Alkohol in großen, blaßgelblich gefärbten Prismen. Schmp. 120.

30.62 mg Sbst.: 84.44 mg CO<sub>2</sub>, 14.85 mg H<sub>2</sub>O. — 36.67 mg Sbst.: 3.92 ccm N (21°, 766 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 5.36, N 12.50. Gef. C 75.20, H 5.43, N 12.41.

Das Benzolsulfonyl-Derivat bildet ebenfalls aus Alkohol glänzende Prismen. Schmp. 126°.

35.64 mg Sbst.: 78.59 mg CO<sub>2</sub>, 14.21 mg H<sub>2</sub>O. — 0.2010 g Sbst.: 0.1731 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 60.00, H 4.62, S 12.31. Gef. C 60.14, H 4.46, S 11.9.

Vergebens wurde versucht, durch nochmalige Hydrierung des 2,3-Dihydro-7-aza-indols die Aufspaltung des Pyrrolringes zu erreichen. Neben kleinen Mengen eines tief siedenden, stark basisch riechenden Öles, welches den Analysenzahlen nach eine Perhydrobase darstellte, wurde nur ein dickflüssiges über 300° siedendes Öl erhalten.

Durch Erhöhung der Hydrierungstemperatur auf 250—270° wurde neben der Dihydrobase in etwa gleicher Ausbeute eine flüssige Tetrahydrobase erhalten. Diese siedet bei 133—134° (15 mm). Sie stellt ein auch bei Kühlung dünnflüssiges, stark, und zwar ebenfalls pyridinartig riechendes Öl dar. d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.0891. n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.57117.

32.51 mg Sbst.: 81.85 mg CO<sub>2</sub>, 23.78 mg H<sub>2</sub>O. — 29.08 mg Sbst.: 5.75 ccm N (22°, 757 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.85, H 8.20, N 22.95. Gef. C 68.66, H 8.19, N 22.79.

Das Pikrat bildet kleine, hellgelbe, sehr schwer lösliche Kryställchen. Schmp. 200°.

40.90 mg Sbst.: 7.20 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{13}H_{13}O_7N_5$ . Ber. N 19.94. Gef. N 20.05.

Das bei der Benzoylierung entstandene Dibenzooat krystallisiert aus der 6-fachen Menge Alkohol, dem etwas Dioxan zugesetzt wurde, in glänzenden, etwas gelblichen Prismen. Schmp. 168°.

29.31 mg Sbst.: 81.85 mg  $CO_2$ , 13.68 mg  $H_2O$ . — 40.60 mg Sbst.: 3.10 ccm N (20.5°, 746 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_2$ . Ber. C 76.36, H 5.45, N 8.49. Gef. C 76.16, H 5.22, N 8.72.

### 5) Versuch der Ringspaltung mit Phosphorpentachlorid.

14 g 2,3-Dihydro-7-aza-indol-benzoat vom Schmp. 120° wurden mit 13.1 g Phosphorpentachlorid fein verrieben und in einem Rundkölbchen im Ölbade 1 Stde. auf 140° erwärmt. Bei 120° trat leichtes Aufschäumen ein. Nach Zugabe von Eis wurde mehrere Stunden stehengelassen, dann auf dem Wasserbade erwärmt und sodann ausgeäthert. Dabei mußte viel ätherunlösliches Harz abgetrennt werden. Nach Verdampfen des Äthers wurden 5.4 g eines krystallinischen Rückstandes erhalten, welcher zwar chlorhaltig war, aber zu einem beträchtlichen Teile noch aus dem unveränderten Ausgangsstoff bestand.

### 6) Oxydativer Abbau des 7-Aza-indols.

Weder die Acetyl- noch die Benzoylgruppe haftete am Stickstoff fest genug, um die Oxydation ohne ihre Abspaltung durchführen zu können. Diese gelang erst mit der Benzolsulfonyl-Verbindung.

5.2 g der letztgenannten wurden in 150 ccm Aceton gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur allmählich mit 8.8 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Nach 3 Stdn. war völlige Entfärbung eingetreten. Das Aceton wurde verdampft, der Rückstand mit Wasser versetzt, das Mangandioxyd abgesaugt und ausgewaschen und das Filtrat im Vak. eingedampft. Beim Neutralisieren fiel nach kurzer Kühlung eine anfangs zähe und klebrige, dann aber schnell fest werdende Säure (III) aus, welche abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Alkohol umgelöst wurde. Sie bildet kleine, etwas gelbliche Krystalle (3 g). Schmp. 178°.

28.61 mg Sbst.: 54.59 mg  $CO_2$ , 8.44 mg  $H_2O$ . — 0.1168 g Sbst.: 0.0972 g  $BaSO_4$ ,  $C_{11}H_{10}O_4N_2S$ . Ber. C 51.80, H 3.60, S 11.51. Gef. C 52.04, H 3.30, S 11.43.

5 g der Säure wurden mit 30 ccm konz. Salzsäure im Rohr 5 Stdn. auf 135—140° erhitzt. Nach Erkalten wurde der Rohrinhalt verdünnt und mit Kalilauge neutralisiert, wobei sich die 2-Amino-pyridin-carbonsäure-(3) (IV) fest ausschied. Sie wurde abgesaugt (2.5 g) und 2-mal aus Wasser umkrystallisiert. Es wurden große, glänzende Prismen erhalten. Schmp. 310° unter Zersetzung, wie im Schrifttum angegeben<sup>9)</sup>. Da von Rät10) für diese Säure der Schmp. 217° angeführt wird, wurde sie ausgehend vom Chinolin über die Chinolinsäure synthetisch hergestellt. Der Schmelzpunkt dieser Säure (310°) erwies sich in der Mischprobe als übereinstimmend mit dem der aus dem Pyridol durch Abbau gewonnenen Säure. Die Entcarboxylierung der Säure mit Kalk ergab 2-Amino-pyridin (V). Schmp. 59—60°. Auch hier erwies eine Mischprobe die Übereinstimmung.

<sup>9)</sup> Philips, A. 286, 253 [1896].

<sup>10)</sup> A. 486, 284 [1931].