

Über das 9-Methyl-3-carbolin und das 6-Methyl-3-carbolin.

V. Mitteilung¹: Zur Konstitution des Calycanthins.

Von

K. Eiter und Angela Nezval.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit konnten wir durch die Synthese der von *E. Späth*, *W. Stroh*, *E. Lederer* und *K. Eiter*² bei der Oxydation von Calycanthin mit Silberacetat erhaltenen Abbaubase $C_{12}H_{10}N_2$, die 3-(N-Methyl)-4-pyrrochinolin darstellt, zeigen, daß die von *G. Barger* und Mitarbeitern³ aufgestellte Konstitutionsformel für Calycanthin nur dann zutreffend ist, wenn bei der bereits erwähnten Oxydation mit Silberacetat eine weitgehende Aufspaltung des Alkaloids unter gleichzeitiger Ringbildung und Dehydrierung zum Pyrrochinolin-ringsystem stattfindet; wir werden demnächst über die Ergebnisse von Untersuchungen in dieser Richtung berichten.

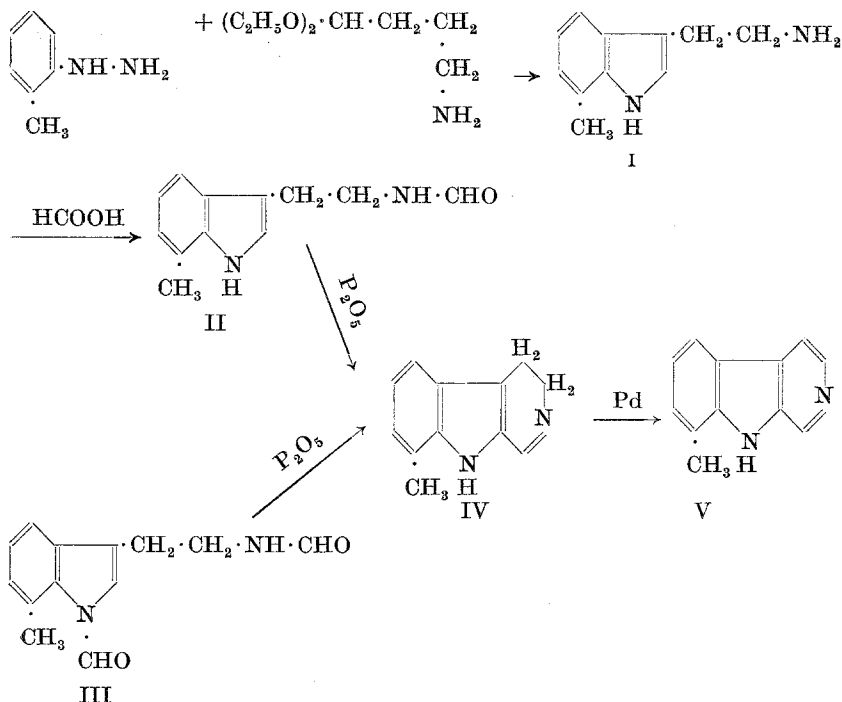
Von großer Bedeutung für die Konstitutionsfrage war weiters die synthetische Überprüfung der von dem englischen Forscher vertretenen Ansicht, daß die beim pyrogenen Abbau des Calycanthins mit Calciumoxyd neben Calycanin erhaltene Abbaubase $C_{12}H_{10}N_2$ vom Schmp. 176°, nach Hochvakuumsublimation 183°, ein 9-Methyl-3-carbolin sei, dessen in Stellung 9 befindliche Methylgruppe der zweiten Hälfte der Calycanthinmolekel entstammen sollte; es wäre dies also in der Konstitutionsformel nach *G. Barger*³ das ursprünglich quarternäre C-Atom, das den Ringen D und F angehört (vgl. IV. Mittlg.).

Die eindeutige Synthese des 9-Methyl-3-carbolins konnte nach dem folgenden Formelschema durchgeführt werden:

¹ IV. Mittlg., Mh. Chem. 80, 607 (1949).

² Mh. Chem. 79, 11 (1947).

³ J. chem. Soc. London 1939, 510.



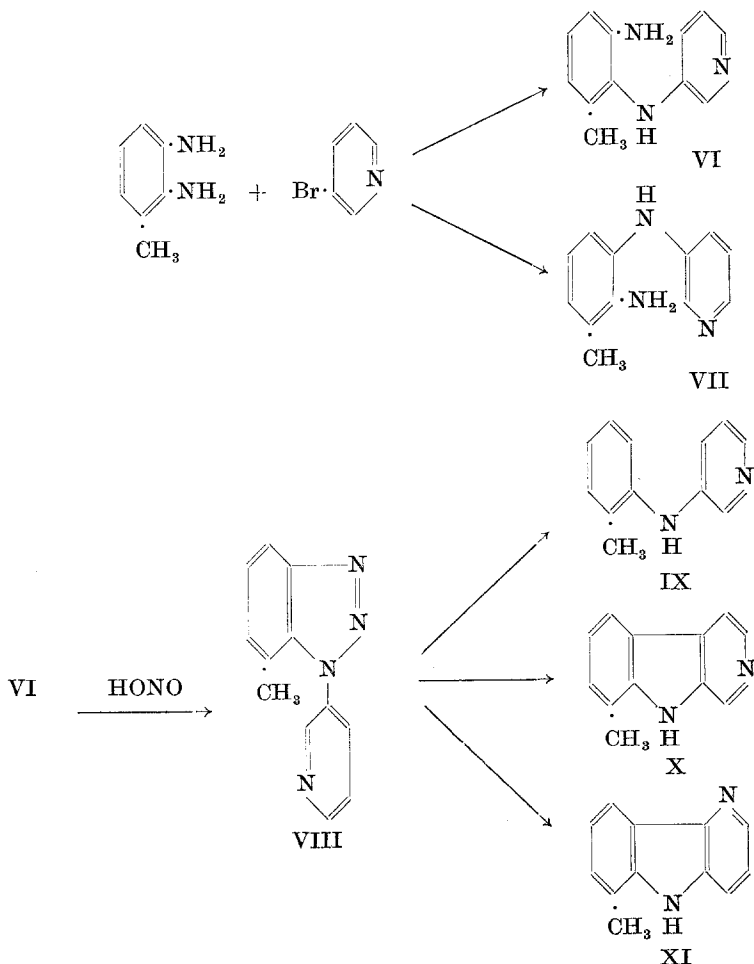
Das 7-Methyl-tryptamin I vom Schmp. 132 bis 133° konnte nach dem angeführten Reaktionsschema in das 9-Methyl-3-carbolin V vom Schmp. 243° überführt werden. Das Methyl-carbolin V, dessen gelbes Pikrat bei 303° u. Zers. schmilzt, kann also keinesfalls mit der von *G. Barger*, *J. Madinaveitia* und *P. Streuli*³ beim Calciumoxydabbau des Calycanthins erhaltenen Base $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ vom Schmp. 176°, nach Hochvakuumsublimation 183°, „wobei je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens der Schmelzpunkt auch bei 190° gefunden werden kann“, identisch sein. Die Nichtidentität der beiden Basen ist weiters noch dadurch klar zu erkennen, daß das Pikrat, welches die oben angeführten Forscher von ihrer Abbaubase herstellten, den Schmp. 252° besitzt.

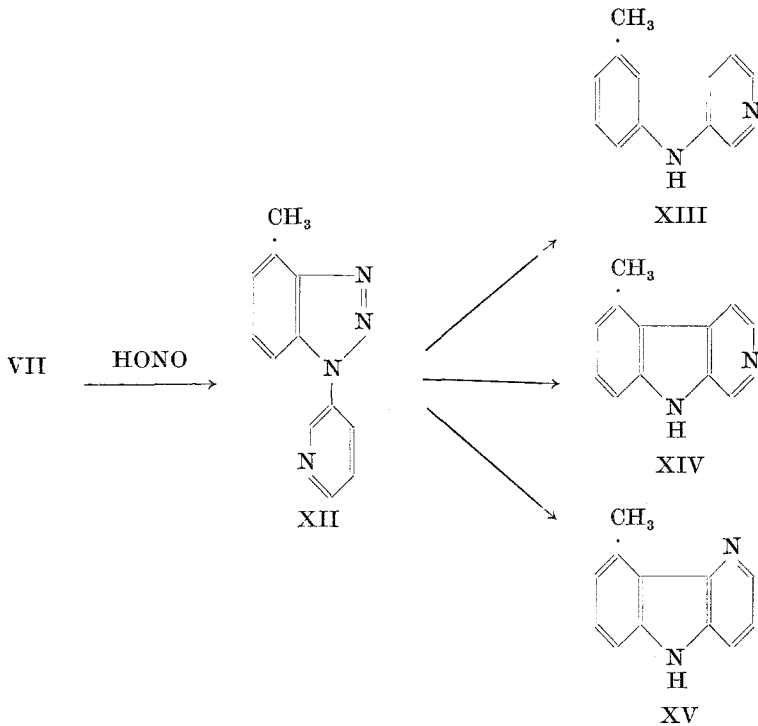
Da uns im Zuge dieser Arbeit der Einfluß einer am Benzolkern eines Carbolins stehenden Methylgruppe auf das U. V.-Absorptionsspektrum interessierte, versuchten wir neben dem eingangs beschriebenen 9-Methyl-3-carbolin noch die bis jetzt nicht bekannten Isomeren 9-Methyl-5-carbolin, 6-Methyl-3-carbolin und 6-Methyl-5-carbolin darzustellen. Wir brachten in Anlehnung an die Arbeit von *E. Späth* und *K. Eiter*⁴ über das 3-Carbolin und das 5-Carbolin, Toluylendiamin-1,2,3 mit 3-Brompyridin im Einschlußrohr zur Reaktion und erhielten so ein Ge-

⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 719 (1940).

misch zweier isomerer Kondensationsprodukte, und zwar das 1-Methyl-2-(*N*- β -pyridylamino)-3-aminobenzol VI und das 1-Methyl-2-amino-3-(*N*- β -pyridylamino)-benzol VII. Es war vorauszusehen, daß die 2-Aminogruppe des Toluylendiamins-1,2,3 wenig reaktionsfähig sein und demnach die Verbindung VI nur in untergeordneter Menge entstehen wird. Das erhaltene, mehrfach umkristallisierte Gemisch der beiden Kondensationsprodukte war durch Umkristallisation allein unter keinen Umständen zu trennen. Erst die Chromatographie an Aluminiumoxyd führte, wie im experimentellen Teil näher beschrieben, zu einer erfolgreichen Trennung der beiden Isomeren.

Bei der chromatographischen Reinigung von 2 g Kondensationsprodukt wurden 53 Fraktionen aufgefangen, welche sofort getrennt-





im Hochvakuum sublimiert wurden. Nach Vereinigung der Fraktionen mit ähnlichem Schmelzpunkt verblieben nun drei Hauptfraktionen. Fraktion I fiel in 21%iger Rohausbeute an und schmolz gereinigt von 138 bis 140°, Fraktion II (8%) wurde wegen ihres großen Schmelzintervalls mit einem neuen Ansatz des Isomerengemisches vereinigt und wieder chromatographisch getrennt, während die Fraktion III, deren Rohausbeute nur 1,7% betrug, nach wiederholter Reinigung den Schmp. 178 bis 180° besaß. Welche Konstitution den Verbindungen vom Schmp. 140 bzw. 180° zuzuordnen war, konnte vorerst nicht gesagt werden, obwohl die bereits ausgesprochene Voraussage, daß die nur in 1,7%iger Ausbeute erhaltene Verbindung vom Schmp. 180° das 1-Methyl-2-(N- β -pyridyl-amino)-3-aminobenzol VI ist, noch streng bewiesen wird; die Entscheidung war dadurch zu treffen, daß der eine von uns (*K. E.*) seinerzeit⁴ beim Schmelzen des 1- β -Pyridyl-benzotriazols mit wasserfreiem Zinkchlorid neben dem 3-Carbolin und dem 5-Carbolin eine Verbindung isolieren konnte, die sich als β -Anilidopyridin erwies.

Beim Behandeln der schmelzpunktreinen Kondensationsprodukte VI und VII mit salpetriger Säure entstanden zwei Triazole, und zwar, wie wir vorwegnehmen wollen, das 1- β -Pyridyl-7-methyl-benzotriazol VIII vom Schmp. 66° und das 1- β -Pyridyl-4-methyl-benzotriazol XII vom

Schmp. 99°. Kam dem Triazol VIII die hierfür angeschriebene Konstitution zu, so mußte daraus bei der Schmelze mit wasserfreiem Zinkchlorid β -o-Toluidido-pyridin IX, 9-Methyl-3-carbolin X und 9-Methyl-5-carbolin XI entstehen. Das Triazol XII vom Schmp. 99° mußte vice versa β -m-Toluidido-pyridin XIII, 6-Methyl-3-carbolin XIV und 6-Methyl-5-carbolin XV ergeben. Tatsächlich konnten bei der Aufarbeitung der $ZnCl_2$ -Schmelze des Triazols VIII vom Schmp. 66° bei der fraktionierten Trennung der entstandenen Basen im Hochvakuum nur zwei Fraktionen erhalten werden: ein Vorlauf von Toluidido-pyridin mit dem Schmp. 83°, ein bei 243° schmelzendes Methyl-carbolin, während das erwartete zweite isomere Carbolin, wenn überhaupt, so nur in praktisch nicht faßbarer Menge entstand.

3-o-Toluidido-pyridin und 3-m-Toluidido-pyridin sind unseres Wissens in der Literatur nicht beschrieben. Der Umsatz der entsprechenden Toluidine mit β -Brom-pyridin im Einschlußrohr führte nicht zum Ziele. Erst β -Aminopyridin und 2-Jodtoluol bzw. 3-Jodtoluol reagierten im Bombenrohr unter Bildung von β -o-Toluidido-pyridin IX vom Schmp. 83° und β -m-Toluidido-pyridin XIII vom Schmp. 110°. Das aus dem Triazol VIII erhaltene Toluidido-pyridin vom Schmp. 83° war nach erfolgter Mischprobe identisch mit β -o-Toluidido-pyridin. Das Methyl-carbolin vom Schmp. 243° war mit dem bei der eingangs beschriebenen Tryptaminsynthese entstandenen 9-Methyl-3-carbolin V nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch; es war also in diesem Falle ausschließlich Ringschluß zum 9-Methyl-3-carbolin X eingetreten.

Das 1- β -Pyridyl-4-methyl-benzotriazol XII mußte bei der $ZnCl_2$ -Schmelze in analoger Weise β -m-Toluidido-pyridin XIII ergeben. Bei der Aufarbeitung einer solchen Schmelze erhielten wir β -m-Toluidido-pyridin, ein bei 202° schmelzendes Methylcarbolin und eine Verbindung vom Schmp. 273° u. Z., welche in organischen Lösungsmitteln lebhaft blaue Fluoreszenz zeigte; dieser Körper fällt jedoch nur in Spuren an. Es gelang wohl, die Substanz reinst herzustellen, die Menge reichte aber nur mehr zur Aufnahme eines U. V.-Absorptionsspektrums, das in seinem gesamten Habitus darauf hindeutet, daß es sich um ein isomeres Methylcarbolin handeln muß. Der in Hauptmenge entstandenen Verbindung vom Schmp. 202° glauben wir mit Vorbehalt die Konstitution eines 6-Methyl-3-carbolins XIV, der in Spuren entstandenen Verbindung vom Zersp. 273° die des 6-Methyl-5-carbolins XV zuschreiben zu können; der strenge Strukturbeweis wird allerdings erst durch weitere Abbauversuche an diesen beiden Substanzen zu erbringen sein.

Aus Abb. 1, welche die U. V.-Spektren der in vorliegender Arbeit synthetisierten Bz-Methyl-carboline V, XIV und XV zeigt, ist deutlich der Einfluß einer im Benzolkern des Carbolins stehenden Methylgruppe zu ersehen; die Stellung des Stickstoffs im Pyridinkern scheint die Lage

der Hauptbanden wenig zu beeinflussen, was mit der Beobachtung von L. Horner⁵ übereinstimmt, der für das 2-Carbolin und das 3-Carbolin fast identische U. V.-Absorptionsspektren erhalten hat.

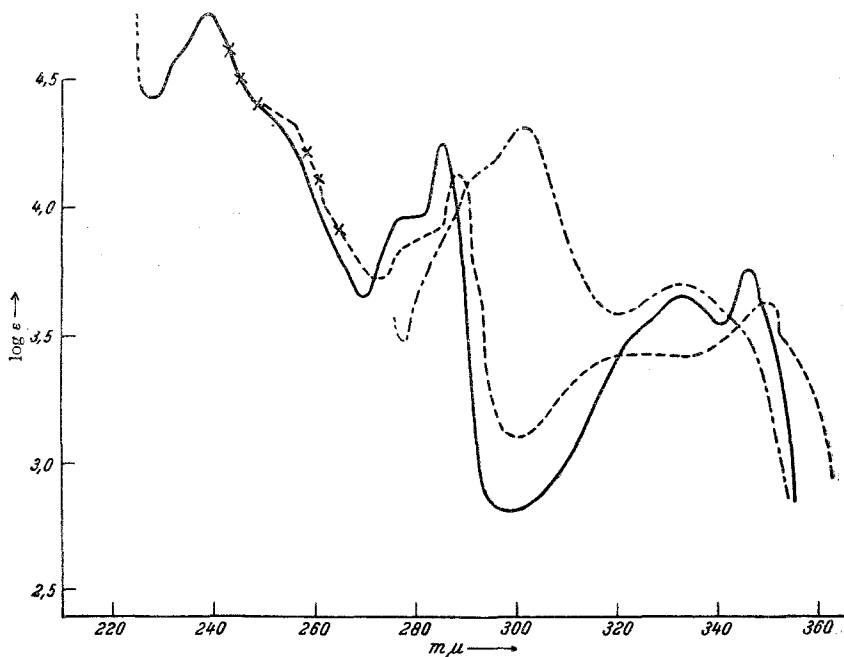


Abb. 1.
 ————— 6-Methyl-3-carbolin (?) in Dioxan.
 - - - - - 6-Methyl-5-carbolin (?) in Alkohol.
 - · - · - 9-Methyl-3-carbolin in Dioxan.

Substanz	max. I mμ	max. II mμ	max. III mμ	max. IV mμ
9-Methyl-3-carbolin, Schmp. 243°	333 ± 2	301 ± 2	—	—
6-Methyl-3-carbolin (?), Schmp. 202°	346 ± 2	333 ± 2	285 ± 2	239 ± 2
6-Methyl-5-carbolin (?), Schmp. 273° u. Z.	351 ± 2	288 ± 2	—	—

Experimenteller Teil⁶.

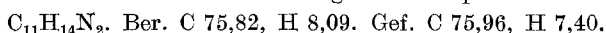
3-ω-Aminoäthyl-7-methyl-indol, 7-Methyl-tryptamin (I).

Zwei Ansätze, und zwar 4,0 g und 3,25 g γ -Aminobutyraldehyd-diäthylacetal, 3,0 g und 2,8 g o-Tolyhydrazin wurden mit 4,2 g bzw. 4,0 g wasserfreiem Zinkchlorid 3 Stdn. am Rückfluß auf 180° erhitzt; nach 2 Stdn. war die Hauptreaktion vorüber, 1 Std. später konnte keine Ammoniakentwicklung

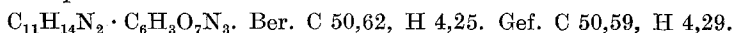
⁵ Liebigs Ann. Chem. 540, 73 (1939).

⁶ Alle Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach Kofler bestimmt. Genauigkeit $\pm 1^\circ$.

mehr beobachtet werden. Der dunkelbraune Schmelzkuchen wurde mit 50%iger Essigsäure herausgelöst, die Lösung mit 4 n NaOH im Überschuß versetzt und der hierbei ausfallende braune Niederschlag abfiltriert; das Filter wurde mit heißem Wasser alkalifrei gewaschen und im Exsikkator getrocknet, das Filtrat einige Tage mit Äther extrahiert. Sowohl der trockene, feingepulverte Filterrückstand, als auch der Ätherextrakt wurden bei 0,03 Torr destilliert. Zwischen 150 und 220° Luftbadtemp. gingen 3,23 g rohes 7-Methyl-tryptamin als gelbes Öl über. Das Öl, in wenig abs. Alkohol gelöst und mit Äther und Petroläther versetzt, ergab schließlich eine in groben Prismen kristallisierende Substanz vom Schmp. 123 bis 130°. Durch mehrfaches Umlösen und Destillation im H. V. stieg der Schmp. auf 132 bis 133°.

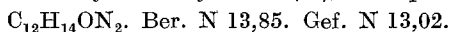


Pikrat des 7-Methyl-tryptamins: 7-Methyl-tryptamin in Alkohol gelöst, wurde wie üblich mit alkohol. Pikrinsäure versetzt und am Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Es schied sich ein in orangefarbenen Nadeln kristallisierendes Pikrat ab, das nach 3maligem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 247° u. Z. besaß.

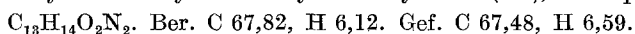


Formylierung von 7-Methyl-tryptamin mit wasserfreier Ameisensäure. 7-Methyltryptamin wurde in Portionen zu 0,1 g im Einkugelrohr unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 3 ccm wasserfreier Ameisensäure 1 Std. im gelinden Sieden erhalten; nach dem Abdestillieren der überschüssigen Ameisensäure im Vak. einer Wasserstrahlpumpe wurde der verbleibende hellgelbe Sirup bei 0,03 Torr fraktioniert destilliert. Zwischen 130 und 150° Luftbadtemp. ging ein farbloses, bald kristallisierendes Öl über, welches die Mono-formyl-verbinding (II) des 7-Methyl-tryptamins darstellt, bei 180 bis 210° kam ein zähes farbloses Öl, und zwar die Diformylverbinding (III), welche erst aus Alkohol-Äther-Petroläther zur Kristallisation gebracht werden konnte. Aus 0,4 g 7-Methyl-tryptamin wurden 0,24 g monoformyliertes und 0,20 g diformyliertes Tryptamin erhalten. Die Monoformylverbinding (II) schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol-Äther-Petroläther und wiederholter H. V.-Destillation von 152 bis 153°. Die in gleicher Weise gereinigte Diformylverbinding (III) schmilzt bei 114°. Beide Verbindungen sind beim Erwärmen auch im Vak. merklich zersetzlich.

3-N-Formyl-amino-äthyl-7-methyl-indol (II), Schmp. 152 bis 153°.



1-N-Formyl-3-N-formylaminoäthyl-7-methylindol (III), Schmp. 114°.



4,5-Dihydro-9-methyl-3-carbolin (IV).

Ein Gemisch von 0,106 g monoformyliertem und 0,052 g diformyliertem 7-Methyl-tryptamin, zusammen 0,158 g, wurden in zirka 40 ccm abs. Xylol in der Wärme suspendiert und im Laufe 1 Std. zirka 5 g P₂O₅ eingetragen, wobei der Kolbeninhalt in gelindem Sieden erhalten wurde. Vom festen Bodenkörper wurde nach dem Erkalten abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und der Filterrückstand mit Eiswasser und HCl 1 : 1 gelöst; die saure Lösung wurde nach nochmaligem Ausschütteln mit Äther mit KOH alkalisiert und im Extraktor mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der getrocknete Extrakt hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers einen Rückstand, welcher bei 0,01 Torr destilliert wurde. Bei 150° Luftbadtemp. ging ein Vorlauf unver-

änderten 7-Methyl-tryptamins über, zwischen 160 und 210° sublimierten 67 mg derber weißer Kristalle von 4,5-Dihydro-9-methyl-3-carbolin. Diese Substanz ist in Äther sehr schwer löslich und konnte aus Methanol-Äther gut umgelöst werden; nach nochmaliger H. V.-Sublimation zeigte die Verbindung den Schmp. 233° u. Z.

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78,23, H 6,56. Gef. C 78,13, H 6,61.

9-Methyl-3-carbolin (V).

30 mg 4,5-Dihydro-9-methyl-3-carbolin, Schmp. 233° u. Z., wurden in einem Einkugelrohr mit 109 mg Pd-Mohr 10 Min. auf 250° erhitzt; die anschließende Sublimation bei 0,01 Torr ergab zwischen 150 und 170° Luftbadtemp. 20 mg 9-Methyl-3-carbolin vom Schmp. 243°, bei 250 bis 280° sublimierten 9 mg einer Substanz vom Schmp. 330° in gelben Nadeln, welche nicht näher untersucht wurde.

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79,09, H 5,49. Gef. C 79,22, H 5,58.

Das *Pikrat* des 9-Methyl-3-carbolins wurde wie üblich dargestellt; es zeigte nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol den Schmp. 303° u. Z.

$C_{12}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 52,56, H 3,26. Gef. C 53,24, H 3,27.

1-Methyl-2-(N- β -pyridylamino)-3-aminobenzol (VI) und 1-Methyl-2-amino-3-(N- β -pyridylamino)-benzol (VII).

3,3 g 3-Brompyridin, 5,1 g Toluylendiamin-1,2,3, 20 ccm Wasser und 0,127 g Kupfersulfat wurden im Bombenrohr 9 Stdn. auf 155° (Brombenzol als Badflüssigkeit) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in einem Extraktor mit Äther extrahiert, der Abdampfdruckstand im Kugelrohr bei 12 Torr von nicht umgesetztem β -Brompyridin und Toluylendiamin befreit und der verbleibende dunkle Sirup bei 0,03 Torr der Destillation unterworfen. Zwischen 120 und 170° Luftbadtemp. gingen 1,368 g eines schwach gelben Öles über, das aus wenig Äthanol-Äther-Petroläther bald kristallisiert. Wiederholte Hochvakuumdestillation und Umlösen ergab schließlich eine schneeweiß kristallisierte Verbindung, die von 125 bis 153° schmolz. 2 g des Isomeren-gemisches wurden nun am Rückfluß in 560 ccm abs. Äther gelöst und durch eine 30 cm lange Aluminiumoxydsäule (Durchm. 5 cm, stand. n. *Brockmann*) durchtropfen gelassen, mit 50 ccm Äther nachgewaschen und sodann mit Portionen von 50 ccm eines Gemisches abs. Benzols : abs. Essigesters (3 : 1) eluiert. Insgesamt mußten 53 Fraktionen aufgefangen werden, wobei jede der 50 ccm umfassenden Fraktionen sofort abgedampft, im Hochvakuum destilliert und Gewicht und Schmp. bestimmt wurden; ab Fraktion Nr. 45 wurde mit Benzol : Essigester (1 : 1) und schließlich ab Fraktion Nr. 49 nur mit Essigester allein eluiert. Die Fraktionen mit ähnlichem Schmp. wurden vereint, und zwar:

Fraktion	Substanzmenge g	Rohschmelzpunkt °	Ausbeute %
I (1—39)	1,307	128—136	21,5
II (40—45)	0,509	119—163	8,4
III (46—53)	0,108	153—172	1,8

Die Fraktion II wurde wegen des großen Schmelzintervalls neuerlich chromatographisch getrennt, Fraktion I schmolz nach wiederholter H. V.-Destillation und Umlösen unter Druck von 138 bis 140°, Fraktion III nach gleicher Reinigung von 179 bis 180°.

Das 1-Methyl-2-(N- β -pyridylamino)-3-aminobenzol (VI) vom Schmp. 179 bis 180° kristallisiert aus Alkohol-Äther in weißen Nadeln.

$C_{12}H_{13}N_3$. Ber. C 72,33, H 6,58. Gef. C 72,31, H 6,71.

1-Methyl-2-amino-3-(N- β -pyridylamino)-benzol (VII) vom Schmp. 138 bis 140° kristallisiert aus Alkohol-Äther-Petroläther in derben weissen Prismen.

$C_{12}H_{13}N_3$. Ber. C 72,33, H 6,58. Gef. C 72,38, H 6,44.

1- β -Pyridyl-7-methyl-benzotriazol (VIII).

0,162 g 1-Methyl-2-(N- β -pyridylamino)-3-aminobenzol vom Schmp. 179 bis 180° wurden in 2,4 ccm 10%iger Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 0,8 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung versetzt; das Ganze blieb über Nacht im Eis stehen, die Triazolbase wurde durch Versetzen mit Ammoniak gefällt und sodann einige Stdn. mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Extrakts verblieb ein Rückstand, der bei 0,2 Torr und 130 bis 150° Luftbadtemp. als ein farbloses Öl übergang; aus Äther-Petroläther umgelöst, kristallisierte die Verbindung in weißen Nadeln vom Schmp. 66°. Die Ausbeute war die theoretisch berechnete.

$C_{12}H_{10}N_4$. Ber. C 68,55, H 4,76. Gef. C 68,68, H 4,66.

1- β -Pyridyl-4-methyl-benzotriazol (XII).

0,604 g 1-Methyl-2-amino-3-(N- β -pyridylamino)-benzol, Schmp. 138 bis 140°, wurden in 9,06 ccm 10%iger HCl gelöst und unter Eiskühlung mit 2,4 ccm einer 10%igen $NaNO_2$ -Lösung versetzt. Es wurde, wie oben bereits angegeben, aufgearbeitet und in quantitativer Ausbeute ein Triazol erhalten, das nach mehrfacher H. V.-Destillation und Umlösen aus Äther-Petroläther unter Druck in langen weißen Nadeln vom Schmp. 98 bis 99° kristallisierte.

$C_{12}H_{10}N_4$. Ber. C 68,55, H 4,76. Gef. C 68,70, H 4,65.

9-Methyl-3-carbolin (X).

0,1 g 1- β -Pyridyl-7-methyl-benzotriazol, Schmp. 66°, wurden mit 2,18 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Eprovette 20 Min. im Metallbad auf 320° erhitzt. Zu dieser Zeit hatte die N_2 -Entwicklung völlig aufgehört. Die erkaltete Schmelze, mit heißer 50%iger Essigsäure und heißem Wasser gelöst, wurde mit Ammoniak im Überschuß versetzt und mit Äther extrahiert. Der nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wurde bei 0,03 Torr destilliert. Bei 90 bis 100° Luftbadtemp. ging sehr wenig eines farblosen Öles über, das nach einiger Zeit kristallisierte und von 81 bis 83° schmolz; es war dies β -o-Toluidido-pyridin (IX), da es im Gemisch mit synthetischem β -o-Toluidido-pyridin vom Schmp. 83° keine Schmelzpunktsdepression ergab. Von 140 bis 160° Luftbadtemp. gingen 72 mg eines zähen Öles über, das nach wiederholter H. V.-Sublimation und Umlösen aus wenig Alkohol-Äther-Petroläther eine in Nadeln vom Schmp. 243° kristallisierende Verbindung darstellt. Lösungen des Carbolins fluoreszieren im U. V.-Licht lebhaft blau. Im Gemisch mit dem aus 7-Methyl-tryptamin entstandenen 9-Methyl-3-carbolin (V) trat keine Schmelzpunktsdepression ein.

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79,09, H 5,49. Gef. C 78,82, H 5,52.

Das zum Schmelzpunktsvergleich benötigte β -o-Toluidido-pyridin (IX) haben wir wie folgt dargestellt: 0,5 g 3-Aminopyridin, 1,16 g o-Jodtoluol, 0,5 g frisch geglühtes Kaliumcarbonat und 0,01 g Naturkupfer „C“ wurden 15 Stdn. im evakuierten Bombenrohr auf 180° erhitzt; der Bombeninhalte wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit 12%iger HCl ausgeschüttelt, diese mit KOH alkalisiert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten dieser Ätherlösung verblieb ein öliger Rückstand, der bei 0,2 Torr destilliert wurde; bei 120° Luftbadtemp. gingen 0,4 g eines fast farblosen Öles über, das aus Benzol-Äther-Petroläther zur Kristallisation gebracht werden kann. Die in Alkohol und Äther leicht lösliche Verbindung kristallisiert in weißen Plättchen vom Schmp. 83° .

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78,23, H 6,56. Gef. C 78,21, H 6,53.

6-Methyl-3-carbolin? (XIV).

0,1 g 1- β -Pyridyl-4-methyl-benzotriazol (XII) vom Schmp. 99° wurde mit 2,4 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid unter den bereits bei der Darstellung des 9-Methyl-3-carbolins beschriebenen Versuchsbedingungen geschmolzen und die Schmelze in gleicher Weise aufgearbeitet; der Ätherextrakt hinterließ beim Abdunsten einen Rückstand, der bei 0,03 Torr fraktioniert destilliert wurde. Bei 120 bis 130° Luftbadtemp. gingen 8 mg von β -m-Toluidido-pyridin als farbloses Öl über, das aus Äther-Petroläther in weißen würfeligen Kristallen anschießt und nach mehrmaligem Umlösen und Sublimieren im H. V. den Schmp. 110° besitzt.

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78,23, H 6,56. Gef. C 77,78, H 6,18.

Dieses β -m-Toluidido-pyridin wurde in eindeutiger Reaktion aus β -Aminopyridin und 3-Jodtoluol dargestellt, und zwar unter den beim Orthoisomeren angegebenen Bedingungen. Die Verbindung besitzt den Schmp. 110° und ergab im Gemisch mit der bei der $ZnCl_2$ -Schmelze des 1- β -Pyridyl-4-methylbenzotriazols entstehenden Verbindung vom Schmp. 110° keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78,23, H 6,56. Gef. C 78,23, H 6,53.

Als 2. Fraktion kamen zwischen 150 und 180° Luftbadtemp. 39 mg eines zähen farblosen Öles, welches aus Alkohol-Äther-Petroläther kristallisiert und nach wiederholtem Umlösen und H. V.-Sublimation eine Substanz vom Schmp. 202° ergibt; es ist dies mit Vorbehalt das 6-Methyl-3-carbolin (XIV).

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79,09, H 5,49. Gef. C 79,19, H 5,41.

Bei 200° Luftbadtemp. und darüber sublimierten 9 mg einer 3. Fraktion, welche in Äther fast unlöslich, in Alkohol jedoch mit intensiver blauer Fluoreszenz löslich waren. Durch kombiniertes Umlösen der Substanz aus diesem Lösungsmittel und Sublimieren im Hochvakuum wurde der Schmp. der Verbindung bei 273° u. Z. gefunden; er ließ sich durch weiteres Umlösen nicht mehr erhöhen. Die Menge reichte nur mehr zur Aufnahme eines U. V.-Absorptionsspektrums aus, aus dem wir auf die Konstitution eines 6-Methyl-3-carbolins (XV) schließen.

Die C,H-Bestimmungen wurden von Dr. G. Kainz im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chem. Universitätslaboratoriums ausgeführt.