

18.305 mg Sbst. (luft-tr.): 33.485 mg CO₂, 8.915 mg H₂O.

C₁₆H₁₁O₄Cl + 4 H₂O. Ber. C 49.64, H 5.27. Gef. C 49.89, H 5.45.

Ein durch Umscheiden erhaltenes mikrokristallines Präparat scheint ein Dihydrat zu sein; 1 Mol. H₂O wurde im Exsiccator, ein zweites im Hochvakuum bei 105° abgegeben. Danach nahm die Substanz an der Luft weniger als 1% Wasser auf; leider ist die Elementaranalyse ungenau ausgefallen.

0.04727 g Sbst. (luft-tr.) verloren im Exsiccator 0.00209 g.

C₁₆H₁₁O₄Cl + 2 H₂O. Ber. 1 H₂O 5.52. Gef. H₂O 4.43.

0.0425 g Sbst. (exsiccator-trocken) verloren bei 105° 0.00212 g.

C₁₆H₁₁O₄Cl + H₂O. Ber. H₂O 5.84. Gef. H₂O 4.98.

19.800 mg Sbst. (getr.): 44.525 mg CO₂, 8.515 mg H₂O.

C₁₆H₁₁O₄Cl. Ber. C 61.95, H 3.82. Gef. C 61.33, H 4.81.

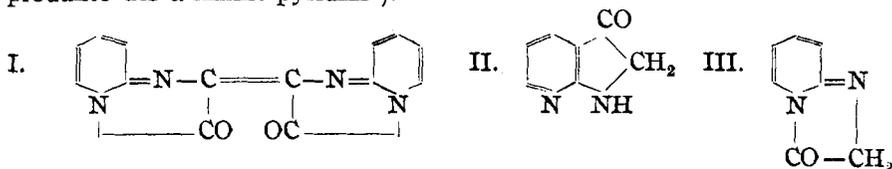
380. H. Finger und F. Kraft:

Über indigoide Farbstoffe in der Pyridin-Reihe.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1924.)

In seiner im Heft 8 dieser Berichte erschienenen Arbeit „Über eine neue Klasse indigoider Farbstoffe“¹⁾ gibt Hr. Reindel der Auffassung Ausdruck, daß der aus α -Amino-pyridin und Chlor-essigsäure erhaltene rote, indigoide Farbstoff sich von einem Pyridinol ableite. Auf die Möglichkeit, den auch von uns schon vor einiger Zeit erhaltenen Farbstoff als ein dem Glyoxalinrot Ruhemanns²⁾ verwandtes Produkt anzusprechen (I), ist von dem einen von uns gelegentlich eines Vortrages des Hrn. Reindel auf einer Tagung der südwestdeutschen Hochschul-Dozenten für Chemie³⁾ zuerst hingewiesen worden. Die Zwischenprodukte würden sonach nicht Derivate des Pyridinols, sondern des Pyrimidazols darstellen (II, III). Wir sind auch heute noch der Ansicht, daß die Auffassung vorzuziehen ist, nach welcher ein Ringschluß nicht nach der β -Stellung des Pyridin-Kerns, sondern nach dem Ring-Stickstoff zu stattgefunden hat. Analogien bieten die bekannten Löfflerschen Arbeiten über die Coniceine sowie die von Tschitschibabin letzthin beschriebenen Kondensationsprodukte des α -Amino-pyridins⁴⁾.



Mit dem Glyoxalinrot zeigt der Farbstoff nach vorläufiger Untersuchung in schwach alkalischer Lösung spektroskopisch eine weitgehende Ähnlichkeit (λ max Glyoxalinrot = 510 $\mu\mu$, λ max Farbstoff = 515 $\mu\mu$); genauere Aufnahmen der Absorptionskurven werden vorgenommen. Die Reindelsche

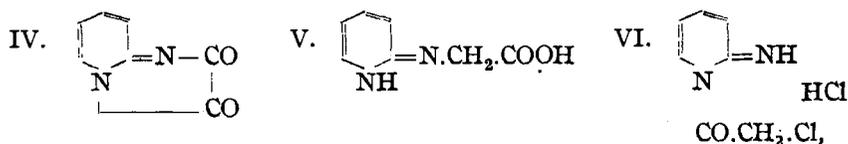
¹⁾ B. 57, 1381 [1924].

²⁾ Notiz: Glyoxalinrot läßt sich aus Phenyl-glyoxalidon durch Oxydation mit Eisenchlorid bequemer als nach dem Ruhemannschen Verfahren herstellen. Ruhemann bevorzugt die amidin-isomere Formel.

³⁾ Würzburg, 26. April 1924. ⁴⁾ B. 57, 1168 [1924].

Formel stellt gewissermaßen einen in 7 substituierten Indigo dar; eine Farbaufhellung von Blau nach Rot wäre daher nicht zu erwarten⁶⁾.

Die Aufspaltung mit Salzsäure und die Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd liefern Spaltprodukte, die mit unserer Auffassung auf das beste übereinstimmen. Im ersten Fall war nach 3–4-stdg. Erhitzen mit 35-proz. Salzsäure auf 125° die vorher tief dunkelrot gefärbte Flüssigkeit braungelb und durchsichtig geworden, und die Röhre zeigte beim Öffnen starken Druck. Die entweichenden Gase enthielten Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, in der Flüssigkeit wurden α -Amino-pyridin und das Imidazolol (III) nachgewiesen. Der Verlauf dieser Spaltung ist leicht zu erklären: I wird hydrolysiert⁶⁾ zu IV + III. Während nun das Pyrimidazolol (III) auch



bei noch höheren Temperaturen gegen Salzsäure beständig ist — wie ein Vergleichsversuch ergab —, wird die hypothetische Verbindung IV⁷⁾ weiter verseift werden zu α -Amino-pyridin und Oxalsäure, welche letztere alsbald in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser zerfällt. (Da Angaben über das Verhalten der Oxalsäure mit Salzsäure unter den oben angegebenen Bedingungen nicht zu finden waren, wurde ein entsprechender Versuch an-gestellt. Er bewies den vollkommenen Zerfall der Säure in CO, CO₂ und H₂O.)

Die Oxydation mit Wasserstoffs-superoxyd liefert Kohlensäure und α -Amino-pyridin; bei Anwendung von etwa nur der Hälfte der hierfür er-forderlichen Menge Wasserstoffs-superoxyds kann man einen kristallisierten Körper fassen. Seine Bearbeitung ist in Angriff genommen.

Die Mengen der festen Spaltprodukte wurden in beiden Fällen bestimmt und zu 70% bzw. 60% d. Th. gefunden (α -Amino-pyridin als Pikrat, das Imidazolol durch Oxydation zum Farbstoff). Bei dem Oxydationsversuch konnten 65% der zu erwartenden Menge Kohlensäure erhalten werden. Das Auftreten derartiger Reaktionsprodukte ließe sich bei Annahme der Reindel-schen Formel nicht gut erklären.

Als Ausgangsmaterial diente uns zunächst das Kondensationsprodukt von α -Amino-pyridin mit Chlor-essigsäure (V); wir erhielten diesen Körper aus Wasser jedoch stets mit 1 Mol. Krystallwasser, das im Trocken-schrank entweicht (Analyse im experimentellen Teil). Im übrigen stimmen unsere Befunde in dieser Reihe mit den Resultaten Reindels überein. Benzoylierungsversuche sind von uns nicht vorgenommen worden; für das Auftreten eines alkali-löslichen Monobenzoylderivates fehlt zunächst eine einfache Erklärung.

Zu dem Zwischenprodukt des roten Farbstoffes gelangten wir aber auch noch auf einem anderen Wege: α -Amino-pyridin liefert in der Kälte mit Chlor-acetylchlorid ein Kondensationsprodukt (VI), das sich

⁵⁾ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 9, S. 495.

⁶⁾ Aufspaltungen indigoider Farbstoffe in diesem Sinne sind in alkalischer Lösung im hiesigen Laboratorium kürzlich von Hrn. Dr. Sander durchgeführt worden; vergl. P. Friedländer und L. Sander, B. 57, 648 [1924].

⁷⁾ Tschitschibabin konnte diesen Körper noch nicht erhalten, l. c.

während monatelangen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur umlagert und alsdann mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung zu dem roten Farbstoff oxydierbar ist. Schneller erfolgt diese Umwandlung, wenn man die freie Base erhitzt; sie schmilzt bei 123°, wird aber bei ca. 127° schon wieder fest, worauf dann ein Schmelzen unter Zersetzung erst bei 245° eintritt. Das vorher mit Silbernitrat nicht nachweisbare Chlor ist nach der Umwandlung ionogen; wir geben dem Reaktionsprodukt die Formel des Hydrochlorids von III unter der Annahme, daß eine „intramolekulare Alkylierung“ stattgefunden habe⁸⁾. Diese Umlagerung erfolgt auch beim Erhitzen in höher siedenden neutralen Lösungsmitteln, am besten in Nitrobenzol. Das Produkt erwies sich nun identisch mit dem salzsauren Salz des Körpers, den man erhält, wenn man beim α -Pyridyl-glycin den Ringschluß mit Alkali bewirkt.

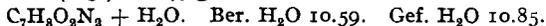
Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat findet Acetylierung statt. Unterwirft man das Pyridyl-glycin dieser Behandlung, so tritt gleichfalls Acetylierung und Ringschluß ein. Diese Reaktionsprodukte lassen sich durch Kochen mit verd. Salzsäure unter Essigsäure-Abspaltung verseifen und liefern hierbei ein salzsaures Salz, das von dem Hydrochlorid III verschieden ist. Es schmilzt um fast 50° höher und färbt sich beim Stehen an der Luft nicht rot, scheint also unempfindlicher gegenüber dem Luft-Sauerstoff zu sein. Im übrigen läßt es sich aber wie das niedrig schmelzende Salz — mit dem es gleiche quantitative Zusammensetzung besitzt — in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium zu dem roten Farbstoff oxydieren. In Wasser ist es nicht ganz so leicht löslich wie sein Isomeres; die wäßrigen Lösungen beider Salze zeigen nach dem Versetzen mit Alkali starke, blaue Fluorescenz. Über das Natriumsalz ist die Rückführung in den bei 245° schmelzenden Körper gelungen.

Welcher Art Isomerie hier vorliegt — ob Enol- oder etwa Amidin-Isomerie wie beim Benzyl-glyoxalidon⁹⁾ —, soll noch geklärt werden. Versuche unter Verwendung von α -Amino-nicotinsäure und β -Aminopyridin sind im Gange. Die Ergebnisse hoffen wir bald zusammen mit weiteren Beiträgen zur Pyridin-Chemie veröffentlichen zu können.

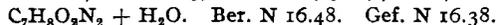
Beschreibung der Versuche.

Eine besondere Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften des α -Pyridylglycins erübrigt sich, da unsere Resultate mit denen des Hrn. Reindel sonst übereinstimmen.

Analyse des α -Pyridyl-glycins mit Krystallwasser: 0.2237 g Sbst. verloren beim Trocknen (125°) 0.0243 g.



2.720 mg (luft-trockne) Sbst.: 0.390 ccm N (15°, 748 mm).



Einwirkung von Chlor-acetylchlorid auf α -Amino-pyridin.

4.5 g Chlor-acetylchlorid werden in 15 ccm wasserfreiem Benzol, das mit HCl-Gas gesättigt ist, gelöst und unter starker Kühlung portionsweise mit 4 g α -Amino-pyridin (gelöst in 15 ccm trockenem Benzol) versetzt. In heftiger Reaktion treten die beiden Komponenten sofort zusammen, und

⁸⁾ Der Körper ist monomolekular, also kein Piperazin-Derivat.

⁹⁾ Finger und Zeh, J. pr. [2] 82, 50. Nach Untersuchungen im hiesigen Laboratorium bestehen auch zwei als amidin-isomere aufgefaßte Phenyl-glyoxalidone.

es entsteht eine schmierige rötliche Masse. Nach etwa 20 Min. nimmt man das Gefäß aus der Kältemischung und rührt so lange, bis das Reaktionsprodukt fest und rosafarben geworden ist. Vom Benzol wird alsdann abfiltriert und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es resultieren dünne, glasklare Tafeln des salzsauren Salzes vom Schmp. 157°. Ausbeute quantitativ.

5.024 mg Sbst.: 0.617 ccm N (26°, 752 mm). — $C_7H_7ON_2Cl_2$. Ber. N 13.53. Gef. N 13.56.

Zur Gewinnung der freien Base wird das salzsaure Salz in wenig kaltem Wasser gelöst, mit der erforderlichen Menge gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung versetzt; nach längerem Stehen wird abfiltriert. Der Körper erscheint aus verd. Aceton in großen, farblosen Nadeln, die bei 123° schmelzen, stark zum Niesen reizen und Hautjucken verursachen. In dieser Beziehung also an die ω -halogen-substituierten Acetanilide erinnern.

3.280 mg Sbst.: 0.494 ccm N (22°, 746 mm). — 0.1585 g Sbst.: 0.1361 g AgCl (nach Liebig).

$C_7H_7ON_2Cl$. Ber. N 16.44, Cl 20.85. Gef. N 16.76, Cl 21.24.

Ein bei 155–157° unt. Zers. schmelzendes Pikrat kann in wäßriger Lösung erhalten und aus Aceton umkrystallisiert werden. Es erscheint in weichen, grüngelben, haarförmigen Nadeln.

3.606 mg Sbst.: 0.564 ccm N (20°, 749 mm).

$C_7H_7ON_2Cl$, $C_8H_9O_7N_3$. Ber. N 17.51. Gef. N 17.52.

Die intramolekulare Alkylierung verläuft stark exotherm; es empfiehlt sich daher nicht, größere Mengen der Base für sich zu erhitzen. Auch bei Anwendung eines Lösungsmittels ist es gut, in kleinen Portionen — am besten im Reagensglas — zu arbeiten. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln liefert das Erhitzen in trockenem Nitrobenzol bei Anwendung gut getrockneter Substanz fast quantitative Ausbeute. 1 g der Base werden in ca. 5 ccm Nitrobenzol unter Erwärmen gelöst und unter Rühren so lange erhitzt, bis sich die klare gelbe Lösung plötzlich zu trüben beginnt. Man hört alsbald mit dem Erwärmen auf und läßt erkalten, wobei die ganze jetzt violettgefärbte Masse erstarrt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Verdünnen mit Äther abfiltriert und ist fast rein. Aus absol. Alkohol oder einem Gemisch von 2 Tln. Eisessig und 1 Tl. Chloroform erscheint es in farblosen, langen, weichen Nadeln, die bei 245° unt. Zers. schmelzen und an der Luft sich bald röten. Sehr leicht löst Wasser; diese Lösung fluoresciert besonders nach dem Versetzen mit Alkali stark blau.

8.658 mg Sbst.: 15.633 mg CO_2 , 3.001 mg H_2O . — 5.285 mg Sbst.: 0.776 ccm N (20°, 746 mm). — 0.1429 g Sbst.: 0.1205 g AgCl.

$C_7H_7ON_2Cl$. Ber. C 49.27, H 4.10, N 16.44, Cl 20.85. Gef. C 49.26, H 3.88, N 16.42, Cl 20.86.

Analyse des isomeren, über das Acetylprodukt erhaltenen salzsauren Salzes.

5.809 mg Sbst.: 0.843 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1295 g Sbst.: 0.1092 g AgCl.

Ber. N 16.44, Cl 20.85. Gef. N 16.31, Cl 20.86.

Nicht so groß wie bei den Chlorhydraten sind die Unterschiede der Schmelzpunkte der Pikrate beider Formen; während das des ersten Körpers bei 207° schmilzt, zeigt das letzte den Schmp. 211°; eine Mischprobe schmolz bei 204°.

Was den roten Farbstoff anbelangt, so ist er auch von uns nicht krystallisiert erhalten worden; die sonstigen Angaben Reindels hierüber können wir bestätigen