

**407. A. M. Tschitschibabin: Zur Tautomerie des  $\alpha$ -Amino-pyridins, III. Mittell.: Biologische Derivate der tautomeren Form des  $\alpha$ -Amino-pyridins mit Imidazol-Kern.**

(Eingegangen am 17. Oktober 1924.)

Die von mir und O. A. Seide entdeckte Reaktion zur Aminierung von Pyridinbasen hat ein weites Feld für Synthesen und Untersuchungen auf dem Gebiete von Pyridin-Derivaten eröffnet, die früher unzugänglich waren. Die synthetischen Untersuchungen, welche darauf von mir und meinen Schülern auf diesem Gebiete schon seit zehn Jahren ausgeführt worden sind, schienen uns genügend zu sein, um unser Arbeitsgebiet zu schützen und uns die ungestörte Fortsetzung unserer Untersuchungen zu sichern. Leider sind aber in der letzten Zeit einige Abhandlungen erschienen, die direkt in unser Arbeitsgebiet eindringen und mich zwingen, nunmehr die schon längst begonnenen, bis jetzt aber noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchungen bekannt zu geben. Zu Veröffentlichungen der in Rede stehenden Art gehören die Abhandlungen Wibauts über die Aminierung des Pyridins und über  $\alpha$ -Pyridyl-pyrrole<sup>1)</sup>; sowie die im letzten Hefte der „Berichte“ abgedruckte Arbeit<sup>2)</sup> von Reindel: „Über eine neue Klasse indigoider Farbstoffe“, welche mich veranlaßt, zwecks Wahrung meiner Rechte auf dieses Arbeitsgebiet die Resultate der vorliegenden Arbeit schon jetzt zu veröffentlichen, obgleich noch nicht alle wesentlichen Punkte derselben völlig geklärt sind.

Schon bald nach der Entdeckung der Aminierungs-Reaktion wurde von mir und meinen Mitarbeitern eine große Reihe von Untersuchungen ausgeführt, die das Ziel hatten, bicyclische Derivate des Pyridins, insbesondere  $\alpha$ -Naphthyridin- und  $\alpha$ -Pyridindol-Derivate, darzustellen. Diese zahlreichen Arbeiten, die später veröffentlicht werden sollen, brachten uns zur Überzeugung, daß das  $\alpha$ -Amino-pyridin, im Gegensatz zum Anilin, eine überraschend geringe Neigung zu solchen *ortho*-Kondensationen aufweist, an welchen das  $\beta$ -ständige Kohlenstoffatom mitwirken sollte.

Nachdem wir dann Tautomerie-Erscheinungen beim  $\alpha$ -Amino-pyridin festgestellt hatten, wurde von mir die Möglichkeit solcher *ortho*-Ringschlüsse ins Auge gefaßt, bei welchen das Pyridin-Stickstoffatom beteiligt erschien<sup>3)</sup>. Weitere diesbezügliche Versuche haben dann auch O. A. Seide und mich zur Entdeckung der bemerkenswerten Leichtigkeit geführt, mit welcher Ringschließungen der besprochenen Art eintreten und zur Bildung von Pyrimidin- und Imidazol-Kernen Anlaß geben. Die Versuche, welche zur Entdeckung der entsprechenden Pyrimidin-Derivate geführt haben, sind von mir zum Teil schon veröffentlicht worden<sup>4)</sup>; bei jener Gelegenheit habe ich gleichzeitig mitgeteilt, daß auch bicyclische Derivate mit Imidazol-Kernen von mir bereits erhalten worden sind.

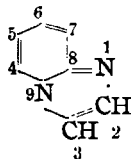
Von den beiden möglichen Hydantoin-Analogen: dem 1,2-Divinylen-4-oxo-4,5-dihydroimidazol (= 2-Oxo-2,3-dihydropyrimidazol<sup>5)</sup>, I;

<sup>1)</sup> R. 42, 240, 1033, 1084 [1923].      <sup>2)</sup> B. 57, 1381 [1924].

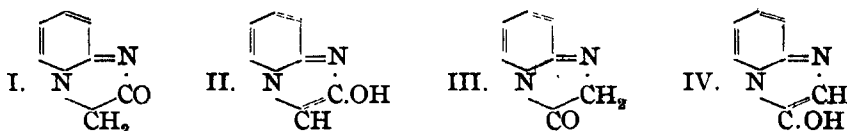
<sup>3)</sup> Tschitschibabin, R. Konowalowa und A. Konowalowa, B. 54, 816 [1921]; Ж. 53, 193 [1921].

<sup>4)</sup> B. 57, 1168 [1924]. Die Untersuchung von O. A. Seide ist i. Druck.

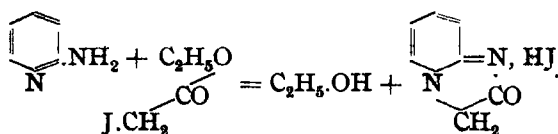
<sup>5)</sup> Der Bezifferung des Pyrimidazol-Ringes ist (vergl. S. (57) der dem Band III (1914/15) der „Literatur-Register der Organischen Chemie“ vorangestellten Nomenklatur-Vorschläge) das nebenstehende Schema zugrundegelegt.



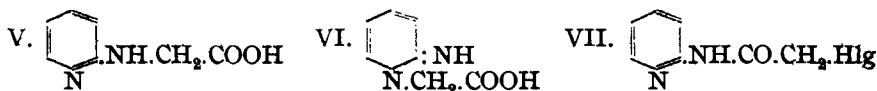
tautomere Formel II) und dem 1,2-Divinylen-5-oxo-dihydroimidazol (= 3-Oxo-2,3-dihydropyrimidazol, III; tautomere Formel IV) ist von mir vor allem die Verbindung I (bzw. II) mittels dreier Verfahren dargestellt worden:



1. Durch die Einwirkung von Jod- bzw. Brom-essigester auf das  $\alpha$ -Amino-pyridin in alkohol. Lösung, wobei sofort die Ringschließung mit einer Ausbeute von 20–30% d. Th. eintritt und nach der folgenden Gleichung zu einem Salz der Verbindung I führt:



2. Aus der tautomeren Form VI des Pyridyl-glycins (V), welche sich bei der Einwirkung von Kalium- oder Natrium-Chlor-acetat auf das  $\alpha$ -Amino-pyridin in wäßrigen Lösungen bildet. Die Ringschließung unter Bildung der Verbindung I tritt bei dem tautomeren Pyridyl-glycin schon beim Erwärmen in alkalisch-wäßrigen Lösungen ein, besonders leicht aber in sauren Lösungen.



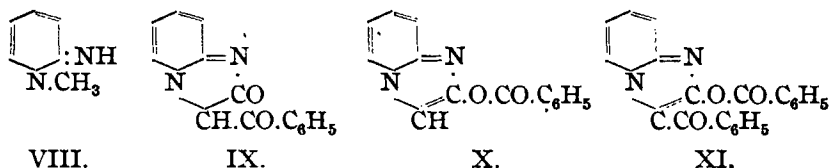
3. Bei der Einwirkung von Chlor-acetylchlorid und Brom-acetyl-bromid auf das  $\alpha$ -Amino-pyridin in ätherischen Lösungen bei Gegenwart von Pyridin bilden sich mit guten Ausbeuten die Halogen-acyl-Derivate (VII) des Amino-pyridins. Diese Substanzen isomerisieren sich schon beim gelinden Erwärmen zum Hydrochlorid bzw. Hydrobromid des 1,2-Divinylen-4-oxo-dihydroimidazols.

Die Auffassung der diesen Salzen zugrunde liegenden Base als 1,2-Divinylen-4-oxo-dihydroimidazol wird schon durch die letzterwähnte Bildungsweise sehr wahrscheinlich gemacht, da von mir bereits früher bewiesen worden ist, daß acylierte  $\alpha$ -Amino-pyridine Derivate der Amino-pyridin- und nicht der Pyridon-imin-Form darstellen<sup>6)</sup>. Daß aber das Einwirkungsprodukt von Salzen der Chlor-essigsäure auf das  $\alpha$ -Amino-pyridin in wäßrigen Lösungen die Struktur VI des Pyridon-imid-Derivates besitzt, konnte man nicht von vornherein erwarten. Hier wurde jedoch jeder Zweifel dadurch beseitigt, daß diese Verbindung bei der Destillation Kohlendioxyd, unter Bildung des [*N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon]-imids (VIII) abspaltet.

Die Untersuchung der Verbindung I zeigte, daß der Imidazol-Ring sich hier durch ungemeine Beständigkeit auszeichnet. Mit Ätzalkalien bildet die Substanz salzartige Verbindungen, deren Struktur wahrscheinlich der tautomeren Formel II entspricht. Bei der Einwirkung des

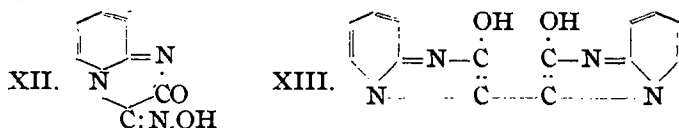
<sup>6)</sup> Tschitschibabin, Bylinkin, B. 55, 999 [1922].

Benzoylchlorids bilden sich, je nach den Versuchsbedingungen, zwei Mono-benzoylverbindungen IX und X, die den beiden tautomeren Formeln I



und II entsprechen, und die Dibenzoylverbindung XI. Letztere bildet sich namentlich beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann, während beim Benzoylieren in Gegenwart von Pyridin, wie in anderen Fällen von Keto-Enol-Tautomerie, das *O*-Acyl-Derivat entsteht. Der Formel IX entsprechend, ist die Verbindung noch in Alkalien löslich, gegen Verseifungsmittel verhältnismäßig sehr beständig und leicht noch weiter zu der Dibenzoylverbindung XI benzoylierbar. Die Verbindung X dagegen ist in Alkalien ohne voraufgehende Verseifung unlöslich und reagiert nicht bei milderer Einwirkung von Benzoylchlorid.

Mit salpetriger Säure liefert die Substanz I die Isonitrosoverbindung XII mit guten Ausbeuten.

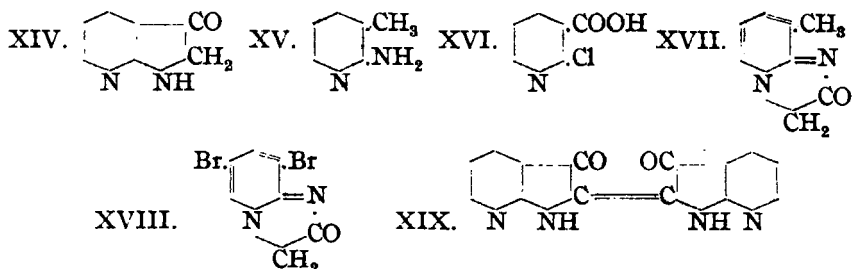


Sehr bemerkenswert ist die äußerst leichte Oxydierbarkeit der Substanz I schon durch Luft-Sauerstoff in alkalischen, besonders in ammoniakalischen Lösungen. Mit rotem Blutlaugensalz verläuft die Oxydation fast quantitativ und führt zur Bildung eines amorphen, in Wasser und anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen, in Säuren, Ätzalkalien und Ammoniak sich leicht auflösenden Farbstoffs. Die alkalischen und sauren Lösungen dieses Farbstoffs zeigen gleich intensiv rote Färbungen mit blauem Stich. Die Struktur dieser interessanten Substanz kann noch nicht als endgültig festgestellt betrachtet werden; doch machen es die Analysenresultate und besonders die quantitativen Verhältnisse bei der Bildung des Farbstoffs (fast genau 1 Mol.  $K_3FeCy_6$  auf 1 Mol. der Pyrimidazolverbindung) sehr wahrscheinlich, daß der Farbstoff die Formel XIII besitzt, durch welche auch seine Löslichkeit in Alkalien leicht erklärt wird.

Wenn auch die oben erörterten Gründe die Pyridol-Strukturformel XIV für die bicyclische Substanz ausschließen, so hielt ich es doch nicht für überflüssig, auch einen direkten Beweis gegen eine solche Formel zu erbringen. Diesen entscheidenden Beweis habe ich dadurch erhalten, daß auch das reine  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -picolin (XV) die analoge bicyclische Verbindung XVII gibt, die unter den oben angegebenen Bedingungen ebenfalls zu einem entsprechenden roten Farbstoff oxydiert werden konnte. Für dieses Amino- $\beta$ -picolin hat aber O. A. Seide die Struktur XV dadurch bewiesen, daß es durch Überführen in das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -picolin und darauffolgende Oxydation in die  $\alpha$ -Chlor-nicotinsäure XVI umgewandelt werden konnte<sup>7)</sup>. Später wurden dann auch die bicyclische Verbindung XVIII und der entsprechende

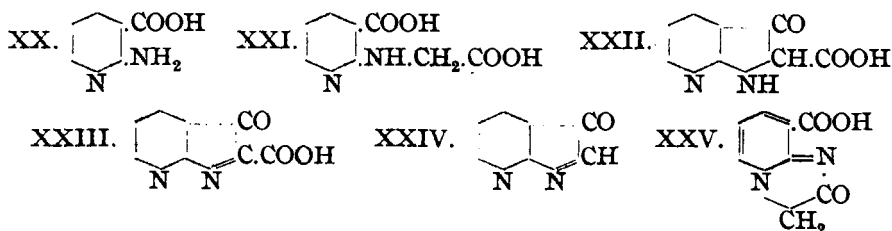
<sup>7)</sup> B. 57, 1806 [1924].

Farbstoff aus  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dibrom- $\alpha$ -amino-pyridin erhalten. In den beiden letzteren Verbindungen ist aber die Pyrindol-Bildung völlig ausgeschlossen.



In der oben erwähnten Arbeit beschreibt Reindel die Darstellung des Pyridyl-glycins und seine Umwandlung in die bicyclische Verbindung, wobei der Ringschluß durch Kochen des Pyridyl-glycins mit 30-proz. Ätzkalilösung erreicht wurde. Außerdem sind von Reindel die beiden Monobenzoylverbindungen und die Dibenzoylverbindung, sowie auch der erwähnte Farbstoff auf dieselbe Weise, wie von mir, erhalten und beschrieben worden; doch hat Reindel den von ihm beobachteten Tatsachen eine völlig unrichtige Erklärung gegeben; namentlich glaubt er, daß es ihm gelungen sei, in der bicyclischen Verbindung das Pyrindoxyl XIV zu erhalten, und daß der Farbstoff den von ihm gesuchten  $\alpha$ -Pyridin-indigo XIX darstellt, wenn auch diese Formel keine Erklärung für die von ihm ebenfalls beobachtete Löslichkeit des Farbstoffs in Ätzalkalien und Ammoniak geben kann.

Ferner hat schon früher Sucharda<sup>8)</sup> die Einwirkung der Chloressigsäure auf die  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure XX untersucht. Er



erhielt dabei die Pyridyl-glycin- $\beta$ -carbonsäure XXI (nach Sucharda), welche sich schon beim Kochen in wäßrigen Lösungen unter Wasserabspaltung in eine bicyclische Verbindung umwandelt. Letzterer hat Sucharda die Struktur der Pyrindoxylsäure XXII zugeschrieben, wobei jedoch die Ringschließung dem Reaktionsverlauf nach Reindel nicht analog ist. Sucharda hat seine Verbindung ebenfalls in Ammoniaklösung mit rotem Blutlaugensalz zu einem Farbstoff oxydiert, der dem Farbstoff aus  $\alpha$ -Amino-pyridin äußerst ähnlich ist. Die Analysenresultate haben jedoch bewiesen, daß in diesem Farbstoff die Carboxylgruppe noch intakt vorhanden ist, was den Verfasser veranlaßte, dem Produkt die Formel der „Dehydro-pyrindoxylsäure“ XXIII zuzuschreiben. Leider konnte ich wegen der Unzugänglichkeit der Originalarbeit nicht erfahren, inwieweit die Analysenresultate von Sucharda mit der Formel, die 1 Atom Wasser-

<sup>8)</sup> C. 1924, II 659.

stoff weniger enthält, übereinstimmen. Jedenfalls erklärt die Formel von Sucharda die intensive Färbung der Farbstoffe nicht genügend, und besonders erklärt die entsprechende Formel XXIV auf keine Weise die Alkali-löslichkeit des Farbstoffs aus Amino-pyridin. Andererseits lassen die analogen Eigenschaften der Verbindungen von Sucharda darüber keinen Zweifel, daß auch diese Verbindungen Derivate des Pyrimidazols (vergl. z. B. Formel XXV) darstellen.

### Beschreibung der Versuche.

Ejnwirkung von Halogen-essigestern auf  $\alpha$ -Amino-pyridin.

Beim Vermischen molekularer Mengen von Jod- oder Brom-essig-ester mit  $\alpha$ -Amino-pyridin in konzentrierten absolut-alkoholischen Lösungen tritt bald von selbst gelinde Erwärmung ein. Nach ihrem Aufhören wurde das Gemisch noch kurze Zeit auf einem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich allmählich Krystalle aus, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden konnten (Ausbeute 20—30% d. Th). Diese Krystalle stellen schon das Jod- bzw. Bromhydrat des bicyclischen Produktes I dar. Das Jodid enthält 2 Molekeln Krystallalkohol.

0.2262 g Jodhydrat: 0.1499 g AgJ.

$C_7H_8N_2O$ , HJ + 2  $C_2H_5O$ . Ber. J 35.88. Gef. J 35.81.

0.2100 g Bromhydrat: 0.1832 g AgBr.

$C_7H_8N_2O$ , HBr. Ber. Br 37.21. Gef. Br 36.98.

Beim Trocknen bei 110—120° verliert das Jodid langsam den Krystallalkohol, doch findet dabei schon merkliche Zersetzung der Substanz statt. Die beiden Salze lösen sich im Wasser spielend leicht. Die bicyclische Struktur des Jodids wird dadurch bewiesen, daß es nach Zusatz von Ammoniak mit rotem Blutlaugensalz quantitativ zum Farbstoff oxydiert wird und sich mit Silberchlorid zu dem unten beschriebenen bicyclischen Chlorid umsetzt. Die wäßrigen Lösungen des Chlorids und Bromids geben mit Platinchlorid schon in der Kälte sofort das charakteristische Chloroplatinat (s. unten).

Die Darstellung des tautomeren  $\alpha$ -Pyridyl-glycins wurde von mir fast unter denselben Bedingungen ausgeführt, die Reindel bereits beschrieben hat. Nur ist die Temperatur 75—85° schon genügend, um die Reaktion der Chlor-essigsäure mit dem Amino-pyridin hervorzurufen. Bei lange dauerndem Erwärmen bis auf 100° findet bereits in nicht unbedeutendem Maße Ringschließung und teilweise Zersetzung statt. Das tautomere Pyridyl-glycin scheidet sich aus heißem Wasser in wasserfreien Blättchen aus, die bei 240—250° unter starker Zersetzung schmelzen. Bei niedrigeren Temperaturen krystallisiert es aber in schönen, glänzenden, flachen Nadeln, die 1 Molekel Krystallwasser enthalten.

1.1313 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 110° 0.1204 g.

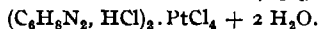
$C_7H_8N_2O_2$  +  $H_2O$ . Ber.  $H_2O$  10.59. Gef.  $H_2O$  10.64.

Beim vorsichtigen Erhitzen des Pyridyl-glycins in einer kleinen Retorte trat nur eine geringe Verkohlung ein und ging ein dunkles, öliges Destillat über, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte. Bei der nochmaligen Destillation siedete alles bei 210—215° unter nur geringer Zersetzung. Die Substanz ist in Wasser äußerst leicht löslich und riecht nach [*N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon]-imid.

Beim Versetzen der heißen salzsauren Lösung der Substanz mit Platinchlorid schied sich beim Erkalten ein Chloroplatinat in gelb-orangen, flachen Nadeln aus, die sich

als mit dem Chloroplatinat des [*N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon]-imids identisch erwiesen. Dieses Chloroplatinat enthält 2 Mol. Krystallwasser. Das wasserfreie Salz zersetzt sich bei 210°.

I. 0.1985 g Platinat aus dem Produkt aus Pyridyl-glycin: 0.0108 g Gewichtsverlust bei 100°; 0.0567 g Pt. — II. 0.2510 g Platinat aus dem [Methyl-pyridon]-imid: 0.0136 g Gewichtsverlust bei 100°; 0.0715 g Pt.



Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  5.44, Pt 28.40. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  5.44, 5.46, Pt 28.58, 28.49.

Wie schon gesagt, ist für die Ringschließung bei dem Pyridyl-glycin das von Reindel vorgeschriebene Erwärmen mit 30-proz. Alkalilauge unnötig. Die Wasserabspaltung unter Bildung der bicyclischen Verbindung I geht langsam schon beim Erwärmen von schwach-alkalischen Lösungen vor sich. In sauren Lösungen verläuft die Ringschließung beim Erwärmen viel schneller, besonders rasch beim Kochen mit konz. Säuren. Beim Verdampfen von salzsauren Lösungen des reinen tautomeren  $\alpha$ -Pyridyl-glycin bildet sich quantitativ das reine salzsaure 2-Oxo-dihydropyrimidazol.

In der Kälte sind jedoch die salzsauren Lösungen des tautomeren Pyridyl-glycins ziemlich beständig und liefern beim Versetzen mit Platinchlorid das zugehörige Chloroplatinat, welches sich in großen, schönen, gelben Nadeln ausscheidet, die 5 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.2657 g Sbst.: 0.0642 g Pt. — 0.1814 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 100° 0.0205 g,  $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}, \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Pt 24.28,  $\text{H}_2\text{O}$  11.07. Gef. Pt 24.17,  $\text{H}_2\text{O}$  11.30.

Das wasserfreie Chloroplatinat färbt sich beim Erwärmen in einer Capillare etwas dunkler, schmilzt aber noch nicht bei 310°.

Das salzsaure Salz des 2-Oxo-dihydropyrimidazols ist schon von Reindel als das Salz des Pyridoxyls beschrieben. Aus dem reinen tautomeren Pyridyl-glycin durch Eindampfen mit Salzsäure erhalten, stellt es große, weiße Nadeln dar, die in einer Capillare bei etwa 230° dunkler werden und bei weiterem Erwärmen sich allmählich zersetzen (Verflüssigung bei etwa 278°).

Für das 2-Oxo-dihydropyrimidazol ist das Chloroplatinat sehr charakteristisch, und namentlich ist es in Wasser sehr schwer löslich. Es enthält kein Krystallwasser und scheidet sich aus wäßrigen Lösungen des 2-Oxo-dihydropyrimidazol-Chlorhydrats sofort nicht nur aus heißen, sondern auch aus kalten Lösungen ab. Aus verdünnten heißen Lösungen fällt es in kleinen, glänzenden Schüppchen aus, die beim Erwärmen in einer Capillare bei 240—250° schwarz werden und beim weiteren Erwärmen langsam verkohlen.

Der scharfe Unterschied in den Eigenschaften dieses Chloroplatinats und des Chloroplatinats vom tautomeren Pyridyl-glycin, sowie seine Schwerlöslichkeit ermöglichen es, bequem die Bildung des bicyclischen Produktes quantitativ zu kontrollieren, weshalb in diesem Chloroplatinat der Platingehalt vielfach bestimmt wurde, wobei immer der entsprechende Platingehalt gefunden wurde, z. B.:

I. 0.1991 g Sbst. (erhalten aus dem Jodid nach dem Umsetzen mit AgCl): 0.0578 g Pt. — II. 0.2171 g Sbst. (aus dem krystallisierten HCl-Salz durch Eindampfen der salzsauren Lösung des Pyridyl-glycins erhalten): 0.0629 g Pt. — III. 0.2422 g Sbst. (aus dem Bromid): 0.0691 g Pt. — IV. 0.1907 g Sbst. (aus dem Chloracetyl-amino-pyridin erhalten): 0.0547 g Pt.

$(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}, \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Ber. Pt I. 29.03, II. 28.98, III. 28.86, IV. 28.68, Beim Versetzen von starken Lösungen des HCl-Salzes mit konz. Ätznatron- oder Ätzkaliösungen im Überschuß scheiden sich das Natrium- bzw. Kaliumsalz der tautomeren Form III, d. h. des 2-Oxy-pyrimidazols, aus. Das Natriumsalz

wurde bereits von Reindel beschrieben. Das Kaliumsalz, glänzende Schüppchen, kann aus absol. Alkohol umkrystallisiert werden. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

0.2027 g Sbst.: 0.1042 g  $K_2SO_4$ . —  $C_7H_5ON_2K$ . Ber. K 22.67. Gef. K 22.51.

Die Benzoylierung des 2-Oxy-dihydropyrimidazols wurde etwa unter denselben Bedingungen ausgeführt, welche Reindel beschrieben hat. Die alkalilösliche Monobenzoylverbindung kann aus Eisessig umkrystallisiert werden.

Nitrosierung des 2-Oxo-dihydropyrimidazols: Nach Versetzen starker Lösungen des Chlorhydrats der Base mit der theoretischen Menge Natriumnitrit scheidet sich beim Stehen während der Nacht das gelbe Pulver des 3-Isonitroso-2-oxo-dihydropyrimidazols (XII) in fast theoretischer Menge aus. Es ist in Wasser mit gelber Farbe äußerst schwer löslich und kann aus viel heißem Wasser umkrystallisiert werden. Beim langsamen Erkalten heißer Lösungen fällt es in feinen, intensiv gelben Nadelchen aus, die bei 220° unter starker Zersetzung schmelzen.

4.900 mg Sbst.: 1.295 ccm N (19.5°, 760 mm). —  $C_7H_5N_3O_2$ . Ber. N 30.06. Gef. N 30.15.

Die Isonitrosoverbindung löst sich in Säuren, Alkalien und Alkalicarbonaten auf. Das salzsaure Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Versetzen von warmen salzsauren Lösungen mit Platinchlorid krystallisiert nach dem Erkalten beim Stehen das Chloroplatinat in schönen, roten, glänzenden, kurzen Prismen aus, die kein Krystallwasser enthalten und beim Erwärmen über 200° allmählich erweichen.

0.2097 g Sbst.: 0.0523 g Pt. —  $(C_7H_5N_3O_2, HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 24.93. Gef. Pt 24.94.

#### Einwirkung von Chlor-acetylchlorid und Brom-acetylbromid auf das $\alpha$ -Amino-pyridin.

Äquivalente Mengen Amino-pyridin und Pyridin wurden in Äther aufgelöst; dann wurde unter guter Kühlung in einer Kältemischung die ebenfalls stark gekühlte, ätherische Lösung des Halogen-acetylhalogenids (äquivalente Menge) unter stetem Umschütteln zugetropft, wobei sich unter energischer Reaktion ein reichlicher Niederschlag bildete. Bei der nachherigen Behandlung mit kaltem Wasser löste sich ein Teil des Niederschlages auf. Das ungelöst gebliebene Pulver wurde abgesogen, mit kaltem Wasser und ein wenig Äther gewaschen und dann getrocknet. Die Ausbeute an den rohen Halogenacylderivaten ist etwa 80–85% d. Th.

Das Bromacetyl- und Chloracetyl- $\alpha$ -amino-pyridin können aus warmem Petroläther umkrystallisiert werden. Das Chloracetylderivat bildet dann schneeweiße Blättchen oder flache Nadeln, die beim Aufbewahren, besonders im Licht, allmählich rot werden. Beim Erwärmen in einer Capillare schmilzt die Verbindung bei etwa 110°, wird aber sogleich wieder fest, färbt sich bei weiterem Erwärmen auf etwa 200–220° dunkel und schmilzt dann abermals unter Zersetzung.

6.820 mg Sbst.: 12.361 mg  $CO_2$ , 2.709 mg  $H_2O$ . — 10.988 mg Sbst.: 1.62 ccm N (14°, 735 mm).

$C_7H_7N_2OCl$ . Ber. C 49.27, H 4.11, N 16.43. Gef. C 49.43, H 4.41, N 16.32.

Das Bromacetyl- $\alpha$ -aminopyridin ist auch in warmem Petroläther nur wenig löslich. Nach dem Umkrystallisieren stellt es schneeweiße, glänzende Nadeln dar, die in einer Capillare bei 91° schnell vorübergehend schmelzen (zuweilen nur ihre äußere Ansicht verändern), sich bei weiterem Erwärmen oberhalb 225° dunkel färben und bei 240° sich unter Aufblähen zersetzen.

5.524 mg Sbst.: 0.64 ccm N (19.5°, 760 mm).

$C_7H_7N_2OBr$ . Ber. N 13.09. Gef. N 13.22.

Die beiden Halogenacylderivate des  $\alpha$ -Amino-pyridins reizen stark zum Niesen, und ihr Pulver ruft auf der Haut ein brennendes Gefühl hervor.

Beim Erwärmen des Chloracetyl- oder Bromacetyl- $\alpha$ -aminopyridins in größeren Mengen tritt eine heftige Reaktion ein, wobei die Halogenacylderivate sich zu Salzen des 2-Oxo-dihydropyrimidazols isomerisieren. Außer diesen Salzen bilden sich aber dabei noch in Wasser schwer lösliche Stoffe, anscheinend Polymerisationsprodukte, da sie denselben Halogen- und Stickstoffgehalt haben, wie die entsprechenden Salze des Oxo-dihydropyrimidazols. Wenn die Isomerisierung unter milderer Bedingungen verläuft, z. B. durch Eintragen kleiner Mengen der gepulverten Substanzen in das auf 120° erwärmte Gefäß, kann man die Bildung dieser schwer löslichen Produkte völlig oder fast völlig vermeiden. Beim langen Aufbewahren des Bromacetyl- $\alpha$ -aminopyridins verwandelt es sich in das völlig reine Hydrobromid des 2-Oxo-dihydropyrimidazols.

Wie das Hydrochlorid, ist auch das Hydrobromid des Oxo-dihydropyrimidazols in Wasser äußerst leicht löslich; beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösungen scheidet es sich in Nadeln aus, die sich bei etwa 240° zersetzen, jedoch schon früher schwarz werden.

Die aus den Halogenacylderivaten erhaltenen Salze geben das charakteristische Chloroplatinat (siehe oben) und werden durch Kaliumferri-cyanid in ammoniakalischer Lösung zum unten beschriebenen Farbstoff oxydiert.

Einwirkung von Brom-essigester auf  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -picolin.

1.657 g Amino-picolin und 2.562 g Brom-essigester wurden in ein wenig absol. Alkohol gelöst. Bald begann die Selbsterwärmung. Nach ihrem Aufhören wurde das Gemisch noch einige Minuten auf einem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich langsam kleine Krystalle aus, die aus heißem absol. Alkohol umgelöst wurden (1.2 g).

0.2046 g Sbst.: 0.1677 g AgBr. —  $C_8H_9N_2OBr$ . Ber. Br 34.93. Gef. Br 34.91.

Die Krystalle lösen sich spielend leicht in Wasser. Beim Versetzen mit Platinchlorid-Lösung bildet sich das Chloroplatinat, das sich aus heißem Wasser in schönen, körnigen, roten Krystallen ausscheidet. Es ist wasserfrei, färbt sich zwischen 240—250° dunkel und verkohlt bei weiterem Erwärmen.

0.1914 g Sbst.: 0.0501 g Pt.

$(C_8H_9N_2O, HCl)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 27.19. Gef. Pt 27.22.

Einwirkung von Brom-essigester auf  $\alpha$ -Amino- $\beta$ , $\beta'$ -dibrompyridin.

4.5 g Dibrom-amino-pyridin und 3.7 g Brom-essigester wurden in absolut-alkoholischer Lösung 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 150° erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte das Produkt krystallinisch. Die Krystalle wurden abgesogen, mit ein wenig absol. Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. So wurden 2.25 g kleiner, blättriger Krystalle erhalten, die schon das Hydrobromid der bicyclischen Substanz darstellen, wie der Platingehalt in dem aus der salzsauren Lösung des Hydro-



bromids durch Fällung mit Platinchlorid erhaltenen Doppelsalz zeigt. Das Chloroplatinat scheidet sich beim Erkalten der heißen Lösungen langsam in dunkel-orangen, flachen Nadeln aus.

0.2364 g Sbst.: 0.0443 g Pt. —  $(C_7H_5ON_2Br_2Cl)_2PtCl_6$ . Ber. Pt 18.82. Gef. Pt 18.74.

Die Oxydation der bicyclischen Verbindungen zu den Farbstoffen wurde fast immer in ammoniakalischer Lösung mit Kaliumferri-cyanid ausgeführt. Ich beschreibe einen Versuch, welcher quantitativ durchgeführt wurde.

4.225 g rein weißer, wasserhaltiger Krystalle des tautomeren Pyridyl-glycins wurden mit starker Salzsäure auf einem Wasserbade eingedampft und der Rückstand bei 110° getrocknet. Hierbei wurden 4.23 g des weißen Chlorhydrats des 2-Oxo-dihydropyrimidazols erhalten (Theorie = 4.24 g), die in Wasser aufgelöst, mit 20 ccm 25-proz. Ammoniak versetzt und dann langsam, unter Umrühren der Lösung mit 7.92 g  $K_3FeCy_6$  (1 Mol.) vermischt wurden. Bald fing der Farbstoff an, sich gallertartig auszuscheiden. Nach 15 Min. wurde das Gemisch mit Essigsäure angesäuert, wobei es breiartig wurde. Der amorphe Niederschlag wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und erst bei 100°, dann bei 120° getrocknet. So wurden 2.63 g (78.8% d. Th.) Farbstoff in schwarzen, grün schillernden Stücken erhalten.

Zu den nochmals mit Ammoniak versetzten Mutterlaugen wurde unter denselben Bedingungen wie oben eine Lösung von 7.92 g  $K_3FeCy_6$  zugegossen. Das Gemisch blieb durchsichtig. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure schied sich ein verhältnismäßig kleiner, amorpher Niederschlag aus, welcher ebenfalls abfiltriert, gut ausgewaschen und dann getrocknet wurde. (Erhalten 0.475 g = 14.2% d. Th.)

Ähnliche Versuche wurden einige Male unter etwas abweichenden Bedingungen wiederholt, wobei zuweilen in den Mutterlaugen nach dem Zusatz von 1 Mol.  $K_3FeCy_6$  noch weniger unoxydierte Verbindung I übrigblieb. Wie es scheint, bleibt bei der ersten Fällung noch eine gewisse Menge des Farbstoffs in der Flüssigkeit kolloidal gelöst. Es kann aber auch sein, daß die Oxydation nur annähernd quantitativ verläuft, wobei ein kleiner Teil des Farbstoffs noch weiter oxydiert wird.

Jedoch unterliegt es keinem Zweifel, daß an der Bildung des Farbstoffs nur ein Äquivalent  $K_3FeCy_6$  teilnimmt, und daß also die Zusammensetzung des Farbstoffs nicht der empirischen Formel des Pyridin-indigos, sondern der oben angeführten, 2 Atome Wasserstoff mehr enthaltenden Formel XIII entspricht. Übrigens stimmen auch Reindels Analysenresultate besser mit meiner als mit seiner Formel überein.

Der Farbstoff ist in Wasser und allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Nur in starker Essigsäure löst er sich ziemlich gut, wohl unter Salzbildung. Auch in Alkalien, Ammoniak und Mineralsäuren löst sich der Farbstoff leicht, wobei intensiv rote Lösungen mit blauem Stich entstehen. Anscheinend sind die Färbungen der sauren und der alkalischen Lösungen miteinander identisch. Starke Alkalilauge salzen die Alkalimetallverbindungen des Farbstoffs als feines, schwarzes, wie es scheint, mikrokristallinisches Pulver aus. Beim Verdampfen seiner ammoniakalischen Lösungen scheidet sich der Farbstoff scheinbar unverändert wieder aus. Auch die salzsauren Lösungen hinterlassen beim Eindampfen Rückstände, die äußerlich dem unveränderten Farbstoff gleichen und in Wasser und anderen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Die Untersuchung der Umwandlungen des Farbstoffs ist im Gange, und ich hoffe, deren Resultate bald veröffentlichen zu können.

Die Oxydation der bicyclischen Verbindungen aus dem  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -picolin und  $\alpha$ -Amino- $\beta$ , $\beta'$ -dibrom-pyridin wurde auf dieselbe Weise wie oben ausgeführt.

Der Farbstoff aus dem  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -picolin ist dem aus dem  $\alpha$ -Amino-pyridin sehr ähnlich, nur ist er in Wasser und verd. Essigsäure etwas leichter löslich.

10.532 mg Sbst.: 1.78 ccm N (13.5°, 738 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 19.05. Gef. N 19.26.

Der Farbstoff aus dem  $\alpha$ -Amino- $\beta$ ,  $\beta'$ -dibrom-pyridin ist ebenfalls amorph, in Wasser und anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, in Ätzalkalien und wäßrigen Mineralsäuren leicht löslich. In Ammoniak und Essigsäure ist er schwerer löslich als die beiden voranstehend beschriebenen Farbstoffe. Ferner besitzen seine Lösungen in Alkalien und Säuren einen viel stärker blau-violetten Stich, als die Lösungen der beiden anderen Farbstoffe.

11.469 mg Sbst.: 0.97 ccm N (17°, 747 mm). —  $C_{14}H_8O_2N_2Br_4$ . Ber. N 9.62. Gef. N 9.89.

Bei dieser Untersuchung erfreute ich mich der Unterstützung durch die van 't Hoff-Stiftung, welcher ich auch an dieser Stelle für ihre Hilfe meinen besten Dank ausspreche.

Die Untersuchung der bicyclischen Derivate des tautomeren  $\alpha$ -Aminopyridins wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Moskau, Techn. Hochschule, Laborat. für Organ. Chemie.

#### 408. Hans Schmalfuß: Studien über die Kondensation von Formaldehyd<sup>1)</sup>, I.: Über die Kondensation mit Magnesiumoxyd. (Nach Versuchen von Kurt Kalle.)

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1924.)

Auf Wunsch von Hrn. Dr. Fr. Jorre<sup>2)</sup> setzte ich seine unveröffentlichten Versuche über die Kondensation von Formaldehyd fort. Es wurde gefunden, daß Formaldehyd-Lösung sich mit Magnesiumoxyd in auffallend kurzer Zeit, am besten unter Druck, kondensieren läßt. Da die Zeitdauer nur kurz und die verwandte Base schwach ist, werden die Reaktionsprodukte hierbei nur äußerst wenig durch die Hitze zerstört. Durch die Kondensation entstehen eine Triose, eine Pentose, außerdem Methylalkohol und Ameisensäure. Es ist überraschend, daß auf diese Weise Zucker entsteht. Frühere derartige Versuche waren mißlungen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Näheres ist aus der Doktor-Dissertation von K. Kalle, Hamburg 1924, zu ersehen.

<sup>2)</sup> Hrn. Dr. Fr. Jorre in Harburg danke ich für die Überlassung der benötigten Hilfsmittel für die Arbeit und für sein reges Interesse.

<sup>3)</sup> O. Loew, B. 21, 272 [1888]: „Geglühte Magnesia wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen auf dem Wasserbad auf den Formaldehyd ein“; O. Loew, B. 22, 471 [1889]: „So gelingt es unter keinen Umständen mit Magnesia bei einer 1-proz. oder auch nur 0.1-proz. Lösung von Formaldehyd selbst bei mehrtägigem Erwärmen auf 80—90° Kondensation herbeizuführen“; O. Loew, B. 39, 1593 [1906]: „Magnesia kondensierte bei meinen Versuchen niemals.“