

0.1443 g Sbst.: 0.4419 g CO<sub>2</sub>, 0.1095 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N. Ber. C 83.18; H 8.73. Gef. C 83.45, H 8.50.

Das Pikrat ist in Benzol spielend leicht löslich.

Die in der üblichen Weise bei 235° durchgeführte Hydrierung lieferte 40% Indol zurück und in einer 50% betragenden Menge ein stark basisch riechendes, im Vakuum zwischen 65° und 110° (Hauptmenge gegen 110°) siedendes basisches Produkt, das mit Benzolsulfochlorid und Alkali behandelt wurde. Primäre aromatische Base konnte auch hier nicht nachgewiesen werden; die ölige Masse wurde in Äther aufgenommen, erst mit n/10-HCl ausgeschüttelt (Auszug A), dann mit 2-n. HCl ausgeschüttelt (Auszug B) und der Äther verdampft. Er hinterließ in ganz geringer Menge eine feste Benzolsulfoverbindung, die sich nach dem Umlösen aus Alkohol als das bei 122° schmelzende Benzolsulfonylderivat des o-Äthyl-hexahydro-anilins erwies.

Der Auszug B schied beim Alkalischemachen in einer ganz geringen, zur Untersuchung nicht ausreichenden Menge ein basisches Öl ab, das sich durch seine sämtlichen Reaktionen als Pyrrolbase charakterisieren ließ. Was den Auszug A betrifft, in dem fast die Gesamtmenge des Reaktionsproduktes enthalten ist, so schied er beim Alkalischemachen ein leichtflüssiges, farbloses, schierlingartig riechendes Öl ab, das einen völlig konstanten Siedepunkt (102–103° unter 16 mm) zeigte und sich als reines Oktahydro-1-n-butylindol (XVI) erwies.

0.1150 g Sbst.: 0.3334 g CO<sub>2</sub>, 0.1298 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 79.48, H 12.80. Gef. C 79.10, H 12.63.

Die Dichte des neuen Amins ( $d_4^{16}$ ) beträgt 0.8873, sein tertiärer Charakter geht aus der völligen Indifferenz gegenüber dem Benzolsulfochlorid, Benzoylchlorid und der salpetrigen Säure hervor.

Von den Salzen ist das Pikrat schön krystallisiert und schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol, von dem es leicht aufgenommen wird, bei 135°. Das Chlorhydrat ist ungemein hygroskopisch, das Platinsalz sehr wenig krystallisationsfreudig, und das Jodmethylat stellt auch nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol und Äther ein dickes Öl dar.

## 77. F. Reindel und H. Rauch: Über eine neue Klasse indigolder Farbstoffe (II).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 10. Januar 1925.)

Seit der Veröffentlichung unserer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> sind zwei Abhandlungen erschienen, die sich mit dem gleichen Gebiet befassen<sup>2)</sup>. Was die letzterwähnte Publikation Tschitschibabins anbelangt, so können wir den in der einleitenden Bemerkung gemachten Vorhalt, als seien wir in ein Arbeitsgebiet des russischen Forschers eingedrungen, nicht unwidersprochen lassen. Weder zur Zeit der Patentanmeldung<sup>3)</sup>, noch zur Zeit des Vortrags, den der eine von uns in Würzburg hielt<sup>4)</sup>, waren Arbeiten Tschitschi-

<sup>1)</sup> B. 57, 1381 [1924].

<sup>2)</sup> a) H. Finger und F. Kraft, B. 57, 1950 [1924]; b) A. E. Tschitschibabin, B. 57, 2092 [1924].

<sup>3)</sup> 31. Januar 1924.

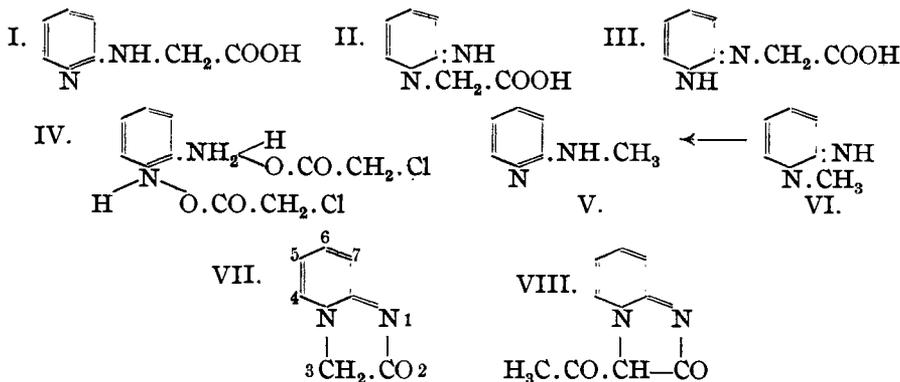
<sup>4)</sup> April 1924.

babins über bicyclische Derivate des  $\alpha$ -Amino-pyridins bekannt. Die erste Veröffentlichung des russischen Forschers über das bezeichnete Gebiet erschien im Juliheft der „Berichte“, als unsere vorläufige Mitteilung schon im Druck war. Dazu kommt noch, daß wir, auf einem anderen Grundgedanken aufbauend, zur Bearbeitung des Gebietes veranlaßt wurden. Daß der Ersatz des Benzolkerns durch den Pyridinring im Indigo und Thioindigo durchaus naheliegend war, beweist der Umstand, daß dieser Gedanke im verfloßenen Jahr an vier Stellen<sup>5)</sup> gleichzeitig in Bearbeitung genommen wurde.

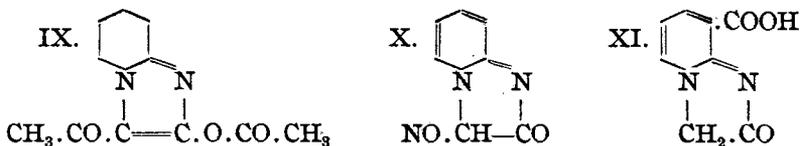
#### Zur Konstitution des Pyridyl-glycins.

Wir haben in unserer vorläufigen Mitteilung (l. c.) für das Umsetzungsprodukt von monochlor-essigsäurem Natrium mit  $\alpha$ -Amino-pyridin die Formeln I, II und III diskutiert und uns auf Grund des Benzoylierungs-Ergebnisses des daraus erhaltenen bicyclischen Derivates (I, II, III - H<sub>2</sub>O) für die Formel I bzw. die tautomere Form III entschieden. Im Verlaufe der weiteren Untersuchung zeigte sich jedoch, daß die angenommenen Formeln im Widerspruch stehen mit experimentellen Tatsachen. Tschitschibabin hat in seiner letzthin erschienenen Arbeit (Anm. 2 b) gezeigt, daß man durch Abspaltung von Kohlensäure aus dem Pyridyl-glycin das *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-imid (VI) erhält und dem Ausgangskörper mithin die isomere Form II zukommt. Unsere ersten Decarboxylierungsversuche führten lange Zeit zu keinem eindeutigen Ergebnis, da wir stets neben dem Imid das isomere  $\alpha$ -Monomethylamino-pyridin (V) und  $\alpha$ -Amino-pyridin erhielten. Wir fanden nunmehr, daß die Kohlensäure-Abspaltung aus dem Pyridyl-glycin nur dann ein im Sinne der Formel II eindeutiges Ergebnis liefert, wenn das entstandene *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-imid rasch aus dem Temperaturbereich entfernt wird. Im anderen Falle lagert sich die primär entstandene Iminbase zum Teil um in das stabilere  $\alpha$ -Methylamino-pyridin, was bezüglich des Ausgangskörpers leicht zu falschen Deutungen führt.

Die direkte Umsetzung von  $\alpha$ -Amino-pyridin mit freier Monochlor-essigsäure führt zu einem Anlagerungsprodukt, das 2 Mol. der Säure enthält: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, 2CH<sub>2</sub>Cl.COOH und durch Natriumcarbonat leicht in Pyridyl-glycin (II) übergeführt werden kann. Da beide Halogenatome sehr fest gebunden sind, so liegt in der Verbindung jedenfalls das doppelte Salz IV vor.



<sup>5)</sup> s. 2 a und b; ferner: E. Soucharda, Roczniki Chemji 3, 236 [1923]; C. 1924, II 659; E. Koenigs und H. Geisler, B. 57, 2076 [1924].



## Die bicyclischen Derivate.

H. Finger hat gelegentlich des eingangs erwähnten Vortrags zuerst darauf hingewiesen, daß in den aus dem Pyridyl-glycin erhaltenen bicyclischen Derivaten nicht Pyrindol-Derivate, sondern Körper mit Imidazol-Ring vorliegen. Allerdings lassen sich die in seiner Arbeit (l. c.) veröffentlichten Versuchsergebnisse ebensogut mit der Pyrindol-Formel erklären. Durch die Festlegung der Formel des Pyridyl-glycins im Sinne von II ist jedoch der leichte Ringschluß zum bicyclischen Derivat nur mit der Imidazolring-Formel zu erklären; der zweikernigen Verbindung kommt demnach die von Tschitschibabin angegebene Formel VII eines Pyrimidazolons(-2) zu. Zur Erhärtung der inzwischen gefundenen Ergebnisse haben auch wir ein Pyridinderivat mit besetzter  $\beta$ -Stellung, das erst kürzlich beschriebene  $\alpha$ -Amino-picolin, mit Monochlor-essigsäure in Reaktion gebracht. Der Versuch führte, in Bestätigung der inzwischen von Tschitschibabin mit Brom-essigester erzielten Ergebnisse, direkt zum salzsauren Salz des 7-Methyl-pyrimidazolons(-2). (Schmp. 266°.)

In der vorläufigen Mitteilung wurde angegeben, daß der Ringschluß zum bicyclischen Derivat leicht auch mit sauren Kondensationsmitteln, insbesondere mit Essigsäure-anhydrid gelingt; die Versuche mit konz. Salzsäure sind inzwischen von anderer Seite beschrieben worden. H. Finger (l. c.) hat ebenfalls die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Pyridyl-glycin untersucht, ohne jedoch experimentelle Angaben über die erhaltenen Produkte zu machen. Der Versuch führt zum Mono-(VIII) und Diacetylderivat (IX), die nebeneinander entstehen. Der gelbe Nitrosokörper (X), aus VII durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten, ist inzwischen von Tschitschibabin beschrieben worden. Er gibt alle Reaktionen eines echten Nitrosokörpers; die Versuche, aus ihm das 2.3-Dioxopyrimidazol darzustellen, sind ohne Erfolg geblieben. Auffallend ist die bei der Acylierung des Nitrosokörpers eintretende Farbvertiefung.

E. Souchara (l. c.) hat in einer Untersuchung, ausgehend von der  $\alpha$ -Amino-nicotinsäure, durch analoge Umsetzung mit Monochlor-essigsäure die Pyridyl-glycin-carbonsäure gewonnen, die mit Salzsäure in ein bicyclisches Derivat übergeführt wurde, dem Souchara die Struktur eines Pyrindol-Abkömmlings gibt. Tschitschibabin hat (l. c., S. 2095) schon darauf hingewiesen, daß auch diesen Verbindungen die Konstitution einer 2-Oxo-2.3-dihydropyrimidazol-7-carbonsäure (XI) zukommt. Damit ist jedoch auch die Ansicht Soucharas, daß der daraus dargestellte Farbstoff monomolekular ist, nicht aufrecht zu halten; in der Originalarbeit Soucharas ist die Molekülgröße nicht experimentell bestimmt.

Unsere Bemühungen, krystallisierte Derivate des durch Oxydation von VII erhaltenen, früher beschriebenen Farbstoffs zu erhalten, führten nunmehr zu einer krystallisierten Natriumverbindung. Produkte verschiedener Darstellung zeigten jedoch zwischen 6 und 7% schwankende

Natriumwerte. Immerhin zeigen die Resultate, daß der zugrunde liegende Farbstoff zweifellos bimolekular ist.

### Beschreibung der Versuche.

1. Einwirkungsprodukt von Monochlor-essigsäure auf  $\alpha$ -Amino-pyridin (IV).

2 g  $\alpha$ -Amino-pyridin werden mit 4 g Monochlor-essigsäure (2 Mol.) zusammengeschmolzen. Das erhaltene rot gefärbte Produkt zieht man öfters mit heißem Benzol aus. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bleiben 3.8 g farblose Nadeln zurück. Schmp. 87.5°.

6.190 mg Sbst.: 8.705 mg CO<sub>2</sub>, 2.340 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1942 g Sbst.: 16.6 ccm N (16°, 718 mm). — 0.3575 g Sbst.: 0.3654 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 38.2, H 4.3, N 9.9, Cl 25.1. Gef. C 38.4, H 4.2, N 9.5, Cl 25.3.

Der Körper ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich mit Ausnahme von Äther, Benzol, Ligroin. Beim Erwärmen mit 1 Mol. Soda entsteht in quantitativer Ausbeute Pyridyl-glycin. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat keine Fällung.

2. Decarboxylierung des Pyridyl-glycins (II).

Die Kohlensäure-Abspaltung führt, wie Tschitschibabin kürzlich zeigte, zum *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-imid (VI). Unsere Versuche ergaben, daß für ein eindeutiges Ergebnis unbedingt erforderlich ist, die entstandene Base sofort abzudestillieren; aus dem zum Teil als Carbonat erstarrten Destillat fällten wir das Imid in absolut-ätherischer Lösung mit Kohlensäure und verwandelten das Carbonat in das Pikrat (Schmp. 198—201°).

Anders verläuft der Versuch bei folgender Anordnung: 5 g getrocknetes Pyridyl-glycin werden in einem kleinen Fraktionierkolben im Metallbad im Stickstoffstrom auf 200—205° erhitzt. Mit zunehmender CO<sub>2</sub>-Abspaltung wird die Masse zuerst dickflüssig, nach etwa 1½ Stdn. dünnflüssig; hierbei destilliert nur wenig über. Durch Ansetzen eines Vakuums treibt man das Basengemisch in wenigen Minuten in die Vorlage über. Es enthält 3 Basen: *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-imid,  $\alpha$ -Amino-pyridin und  $\alpha$ -Methylamino-pyridin. Die erste Base wurde, wie oben erwähnt, identifiziert. Der nicht carbonatbildende Teil wurde nochmals im Vakuum destilliert. Durch Abkühlen in Eis (bisweilen ist Impfen notwendig) scheidet sich das entstandene  $\alpha$ -Amino-pyridin zum großen Teil ab und kann durch rasches Absaugen in der Kälte abgetrennt werden (Schmp. 58—60°; Dibenzoylderivat, Pikrat). In dem flüssigen Filtrat befindet sich das  $\alpha$ -Methylamino-pyridin mit wenig  $\alpha$ -Amino-pyridin. Man versetzt mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser und nimmt die ölige Base mit Äther auf. Das dargestellte Pikrat wurde, 2—3-mal umkrystallisiert, in den charakteristischen, langen, feinen Nadeln vom Schmp. 186—189° erhalten. (Misch-Schmelzpunkt mit bekanntem Pikrat bei der gleichen Temperatur.) Das  $\alpha$ -Methylamino-pyridin ist durch Isomerisierung aus dem *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon-imid neben tiefergehenden Zersetzungsprodukten entstanden.

3. Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das Pyridyl-glycin.

5 g Pyridyl-glycin wurden mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man unter Kühlung 15 ccm Wasser hinzu, wodurch sich 2.5 g Diacetylderivat (IX) abscheiden. Zum Filtrat gibt man noch weiter 50 ccm Wasser und Natronlauge bis zur neutralen

Reaktion. Das abgesaugte Monoacetylderivat wird zur Entfernung unveränderten Pyridyl-glycins mit schwacher Salzsäure digeriert.

Diacetylprodukt: Kann durch Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser gereinigt werden; lange, farblose Nadeln, Schmp. 195°.

8.483 mg Sbst.: 18.930 mg CO<sub>2</sub>, 3.394 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1563 g Sbst.: 18.0 ccm N (15.5°, 723 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.5, H 4.6, N 12.85. Gef. C 60.8, H 4.5, N 12.9.

Schon durch kaltes Alkali, sowie beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wird eine Acetylgruppe abgespalten.

Monoacetylderivat: Aus Wasser Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, Schmp. 300—301° unt. Zers.; löslich in Natronlauge.

0.2120 g Sbst. verloren im Vak. bei 160° 0.02 g H<sub>2</sub>O. — 0.2252 g Sbst. gaben 32.4 ccm N (16°, 725 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 9.3, N 15.9. Gef. H<sub>2</sub>O 9.4, N 16.2.

#### 4. 3-Nitroso-pyrimidazon-2 (X).

Die Darstellung dieses Körpers hat Tschitschibabin schon beschrieben<sup>6)</sup>. Er bildet tief gefärbte Alkalisalze; salzsaures Salz: Schmp. 270° unt. Zers. (von 230° ab Dunkelfärbung). Beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann erhält man ein intensiv rot gefärbtes Benzoylderivat; aus Pyridin zinnoberrote Nadeln (Schmp. 180° unter starker Zersetzung). Trotz einheitlicher Krystallisation gab der Körper keine befriedigenden Analysenwerte; auch die Acetylverbindung ist intensiv rot gefärbt. Die Nitrosoverbindung ist sehr stabil; nur bei sehr energischen Eingriffen (konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Wärme) entsteht unter Zersetzung  $\alpha$ -Aminopyridin (als Pikrat identifiziert).

#### 5. Darstellung eines krystallisierten Natriumsalzes des früher<sup>1)</sup> beschriebenen Farbstoffs.

0.7 g Farbstoff werden mit 20 ccm 10-proz. Sodalösung kurze Zeit auf dem Wasserbad auf etwa 80° erwärmt; dabei scheidet sich das in Sodalösung schwer lösliche Natriumsalz aus; man gibt in der Hitze soviel Wasser zu, bis alles gelöst ist. Beim Abkühlen erhält man makroskopische, rotbraune Nadeln, die abgesaugt und öfters mit 96-proz. Alkohol gewaschen werden.

Produkte verschiedener Darstellung ergaben oft schwankende Natriumwerte:

I. 0.1982 g Sbst. verloren bei 130° Vak. 0.0218 g H<sub>2</sub>O = 11.00% Wasser. — 0.1767 g Sbst.: 0.0336 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 6.1% Na.

II. 0.1370 g Sbst. verloren bei 130° Vak. 0.0132 g H<sub>2</sub>O = 9.6% Wasser. — 0.125 g Sbst.: 0.0270 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 7.08% Na.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Na monomolekular (nach Souharda) Na 14.9.

C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Na bimolekular Na 8.0.

<sup>6)</sup> In den analytischen Daten Tschitschibabins scheint ein Versehen vorzuliegen; der Körper enthält nur 25.82% N, womit unsere Analyse auch übereinstimmt: 3.965 mg Sbst.: 0.9192 ccm N (14°, 725 mm). Ber. N 25.8. Gef. N 26.0. (Tschitschibabin: 30.1.)