

317. Eduard Sucharda: Über die δ -Pyrindigo-Synthese.

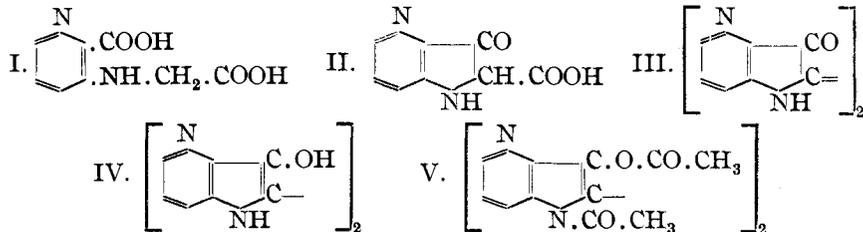
[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule in Lwów.]

(Eingegangen am 3. Juli 1925.)

Vor einigen Jahren habe ich bei der Kondensation der α -Amino-nicotinsäure mit Chlor-essigsäure einige Verbindungen erhalten¹⁾, die ich als Pyrindol-Derivate betrachtet habe. Alle Versuche zur Darstellung des Pyrindigos sind jedoch damals ohne Erfolg geblieben.

Zur Zeit der Veröffentlichung jener Arbeit war mir die von Tschitschibabin²⁾ entdeckte Tautomerie-Erscheinung des α -Amino-pyridins noch nicht bekannt. Im vorigen Jahre hat Tschitschibabin³⁾, gelegentlich seiner Arbeiten über die Kondensation des α -Amino-pyridins mit Chlor-essigsäure, die Konstitution eines von mir in der zitierten Arbeit dargestellten roten Farbstoffes, welchen ich als Dehydro-pyrindoxylsäure betrachtet habe, in Frage gestellt. Tschitschibabin nimmt an, daß dieser Farbstoff ein bimolekulares Derivat des Pyrimidazols ist. Bei solcher Annahme müßte die α -Amino-nicotinsäure, ähnlich dem α -Amino-pyridin, Tautomerie-Erscheinungen zeigen. In diesem Falle kann man fast alle von mir in der erwähnten Arbeit dargestellten Verbindungen als Pyrimidazol-Derivate betrachten. Sie würden sich von den Verbindungen, die bei der Kondensation des α -Amino-pyridins mit Chlor-essigsäure⁴⁾ dargestellt wurden, nur dadurch unterscheiden, daß sie in ihren Molekülen die Carboxylgruppe besitzen. Die Versuche zur Abspaltung dieser Gruppe sind ohne Erfolg geblieben. Tschitschibabin stützt seine Anschauungen bloß auf die große Ähnlichkeit seiner und meiner Verbindungen. So ist, trotz großer Wahrscheinlichkeit, kein direkter Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauungen vorhanden. Auf jeden Fall ist noch einmal festzustellen, daß dieser Weg der Synthese des Pyrindigos keinen positiven Erfolg gehabt hat.

Deshalb habe ich versucht, die Darstellung des Pyrindigos auf eine andere Amino-pyridin-carbonsäure zu stützen. Es wurde 3-Amino-pyridin-2-carbonsäure gewählt, bei welcher die oben besprochene Tautomerie-Erscheinung ausgeschlossen war. Diese Säure bildet mit Chlor-essigsäure beim Erwärmen in wäßrigen Lösungen, in Anwesenheit von Kaliumcarbonat, [*N*-Pyridyl-3-glycin]-carbonsäure-2 (I), welche beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Pyrindoxylsäure (II) übergeht. Diese Verbindung wurde, wegen Mangels an Material, bis jetzt nicht isoliert. Der Luft-Sauerstoff oxydiert die Pyrindoxylsäure leicht in schwach-alkalischen Lösungen zu Pyrindigo (III).



1) Roc. Chem. 3, 236 [1923]. 2) B. 54, 822 [1921].

3) A. E. Tschitschibabin, B. 57, 2092 [1924].

4) F. Reindel, B. 57, 1381 [1924]; H. Finger und F. Kraft, B. 57, 1951 [1924]; A. E. Tschitschibabin, B. 57, 2092 [1924].

Mit Rücksicht auf die gegenseitige Lage der Stickstoffatome habe ich diese neue Art von Indigo δ -Pyrindigo genannt.

Der Farbstoff ist im Aussehen und in den physikalischen Eigenschaften dem gewöhnlichen Indigo ähnlich, aber bei ihm ist eine Vertiefung der Farbe zu konstatieren. δ -Pyrindigo hat einen schwach basischen Charakter. Gegen Alkalien und reduzierende Mittel ist Pyrindigo, im Vergleich mit Indigo, sehr empfindlich.

In starken Alkalien löst sich Pyrindigo mit gelber Farbe höchstwahrscheinlich unter gleichzeitiger Ringspaltung. Beim Ansäuern solcher alkalischen Lösungen fällt jedoch wieder Pyrindigo aus. Diese Reaktion mit Alkalien erinnert lebhaft an ähnliche Verhältnisse beim Isatin. Pyrindigo wird leicht in saurer Lösung zum Leuko-pyrindigo (IV) reduziert. Die Reduktion geht sogar beim mehrstündigen Kochen des Farbstoffes mit reiner 20-proz. Salzsäure vor sich. Man hat es hier mit dem seltenen Fall zu tun, daß die Salzsäure ausschließlich reduzierend wirkt. Leuko-pyrindigo löst sich schwer in Alkalien, leicht in Mineralsäuren, mit welchen er ziemlich beständige Salze bildet. Der Leuko-pyrindigo liefert beim Acetylieren das farblose, unbeständige Tetraacetylderivat (V). Vorliegende Angaben betrachte ich als den ersten Teil der Arbeit über δ -Pyrindigo.

Beschreibung der Versuche.

δ - oder [*N*-Pyridyl-3-glycin]-carbonsäure-2 (I).

52 g β -Amino-picolinsäure, 38.4 g Chlor-essigsäure und 81 g geglühtes Kaliumcarbonat wurden in 1300 g Wasser gelöst und 20 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde mit 130 g 24-proz. Salzsäure versetzt und nach einigen Stunden die auskristallisierte Pyridyl-glycin-carbonsäure abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 30 g. Die Säure läßt sich durch Bildung des Ammoniumsalzes oder durch Auskristallisieren aus Salzsäure reinigen.

0.1878 g Sbst.: 0.3377 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 735 mm).

C₈H₈O₄N₂. Ber. C 48.97, H 4.08, N 14.28. Gef. C 49.04, H 4.08, N 14.74.

δ -Pyridyl-glycin-carbonsäure schmilzt unter Zersetzung bei 245°. In Wasser und anderen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich; sie hat einen stark sauren Charakter und läßt sich aus verdünnten Mineralsäuren umkristallisieren.

δ -Pyrindigo (III).

In einem Nickel-Tiegel wurden auf dem Ölbad 15 g Kaliumhydroxyd und 5 g Wasser auf 200° erhitzt und in diese Schmelze 5 g gepulverte Pyridyl-glycin-carbonsäure eingetragen. Unter fortwährendem Umrühren erhitzte man das Ölbad auf 260–265° und hielt 6–8 Min. bei dieser Temperatur. Sodann wurde der Tiegel aus dem Bade herausgenommen, in Leuchtgas-Atmosphäre abgekühlt, die Schmelze in 100 g Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat versetzte man mit 4 ccm konz. Schwefelsäure und sättigte 4 Stdn. mit Luft-Sauerstoff. Der ausgeschiedene Pyrindigo wurde abfiltriert und mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen. Zwecks Reinigung wurde der Pyrindigo in die Leukobase übergeführt (siehe unten) und diese wieder zum Pyrindigo oxydiert. Ausbeute 0.85 g.

0.1646 g Sbst (roh): 0.3805 g CO_2 , 0.0472 g H_2O . — 0.1194 g Sbst.: 22.3 ccm N (16.5°, 735 mm). — 0.1839 g Sbst. (gereinigt): 0.4256 g CO_2 , 0.0513 g H_2O . $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 63.63, H 3.03, N 21.21. Gef. C 63.04, 63.11, H 3.19, 3.10, N 21.30.

δ -Pyrindigo stellt ein mikro-krystallinisches, dunkelblaues Pulver von kupferrotem, metallglänzendem Strich vor; bei hoher Temperatur sublimiert er unter starker Zersetzung. Der Farbstoff ist in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Er löst sich mit blauer Farbe leicht in konz. Schwefelsäure, schwer in konz. Salzsäure; Salpetersäure oxydiert ihn sehr leicht. Starke Alkalien zersetzen Pyrindigo unter Bildung von hell-gelben Lösungen. Beim Ansäuern solcher frisch bereiteten Lösungen bildet sich der Farbstoff zurück; bereits nach mehrstündigem Stehen solcher Lösungen an der Luft ist indessen die Rückbildung des Farbstoffes nicht mehr zu konstatieren. Schwefeldioxyd, Jodwasserstoffsäure und sogar Salzsäure reduzieren Pyrindigo zum Leuko-pyrindigo. Reduktion in alkalischen Lösungen verursacht eine weitgehende Veränderung des Farbstoffes.

Leuko- δ -pyrindigo-Chlorhydrat.

1 g Pyrindigo wurde im Mörser mit etwas Salzsäure zur Paste zerrieben, sodann in einen Kolben übertragen und mit 300 g 20-proz. Salzsäure ca. 30 Stdn. gekocht. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle des Chlorhydrats wurden auf dem Filter gesammelt und mit 10-proz. Salzsäure gewaschen. Zwecks Reinigung wurde das Chlorhydrat in siedendem Wasser gelöst und nach dem Filtrieren mit konz. Salzsäure gefällt. Ausbeute 1.2 g, d. h. 94% d. Th. Die Reduktion ist binnen einer Stunder vollendet, wenn man durch die Salzsäure-Lösung Schwefeldioxyd leitet.

0.1838 g Sbst.: 0.3351 g CO_2 , 0.0569 g H_2O . — 0.1120 g Sbst.: 0.0948 g AgCl . $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$, 2 HCl. Ber. C 49.56, H 3.54, HCl 21.52. Gef. C 49.72, H 3.44, HCl 21.53.

Das Chlorhydrat des Leuko-pyrindigos krystallisiert in ziegel-roten Nadeln; es schmilzt nicht beim Erwärmen bis 360°, bei höheren Temperaturen oxydiert es sich zum Pyrindigo. In Wasser löst es sich ziemlich leicht (3.68 Tle. in 100 Tln. Wasser), in verdünnten Mineralsäuren ist es praktisch unlöslich. Die wäßrige Lösung ist rot-braun gefärbt. Der Sauerstoff der Luft oxydiert eine solche Lösung zum Pyrindigo. Wolle wird durch das Chlorhydrat des Leuko-pyrindigos braun gefärbt. Diese Ausfärbung wird nach einigen Tagen blau.

Leuko- δ -pyrindigo (IV).

0.3 g des Chlorhydrats wurden in 25 ccm heißen Wassers gelöst und mit der berechneten Menge Ammoniak zersetzt. Die ausgeschiedene Leukobase wurde in Kohlendioxyd-Atmosphäre abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 125° getrocknet.

0.1565 g Sbst.: 0.3614 g CO_2 , 0.0500 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 63.16, H 3.76. Gef. C 62.98, H 3.55.

Leuko- δ -pyrindigo bildet ein grün-gelbes Pulver. An der Luft, besonders im feuchten Zustande oder in Anwesenheit von schwachen Alkalien, oxydiert er sich leicht zum Pyrindigo. Mit Salzsäure und Schwefelsäure gibt er ziemlich beständige, in Säuren sehr schwer lösliche Salze; mit Alkalien bildet er ebenso schwer lösliche, rot-violett gefärbte Salze. In Ammoniak ist Leuko-pyrindigo sehr schwer löslich. Konzentrierte Lösungen von starken Alkalien bewirken weitgehende Zersetzung des Leuko-pyrindigos.

Tetraacetyl-leuko- δ -pyrindigo (V).

0.3 g Leuko-pyrindigo-Chlorhydrat wurden in 15 Min. mit 6 g Essigsäure-anhydrid und 0.6 g geschmolzenem essigsauerm Natrium gekocht. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser versetzt und die nach einigen Stunden ausgeschiedene Acetylverbindung abfiltriert, an der Luft getrocknet und aus einer Mischung von Eisessig und Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert.

0.1824 g Sbst.: 0.4019 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.1059 g Sbst.: 12.2 ccm N (16°, 736 mm).

C₁₄H₈O₂N₄(COCH₃)₄. Ber. C 60.82, H 4.15, N 12.90. Gef. C 60.09, H 4.34, N 13.18.

Tetraacetyl-leuko- δ -pyrindigo bildet einen weißen, krystallinischen Körper, welcher sich beim längeren Stehen an der Luft allmählich braun färbt und beim Kochen mit Säuren oder Alkalien ziemlich leicht verseift. Die Acetylverbindung ist in Eisessig leicht löslich; diese Lösung färbt sich nach kurzem Kochen intensiv rot, die Farbe verschwindet aber bei Zusatz von Essigsäure-anhydrid.

Lwów, im Juni 1925.

318. Eduard Sucharda: Über eine neue Darstellungsmethode der Chinolinsäure und einiger Derivate derselben.

[Aus d. Chem. Laborat. der Techn. Hochschule in Lwów.]

(Eingegangen am 3. Juli 1925.)

Die Chinolinsäure wurde im hiesigen Laboratorium sehr oft als Ausgangsmaterial für verschiedene Synthesen benutzt. Die bis jetzt bekannten Methoden¹⁾ zur Darstellung dieser Verbindung sind entweder kostspielig oder sehr unbequem zur Darstellung größerer Mengen. Infolgedessen habe ich seit einigen Jahren viele Versuche durchgeführt zwecks Ausarbeitung einer billigen und leicht durchführbaren Darstellungsmethode.

Es hat sich erwiesen, daß die Oxydation des 8-Oxy-chinolins mit konz. Salpetersäure in vorzüglicher Ausbeute zur Chinolinsäure führt. Die Reaktion muß durch vorsichtiges Zulaufenlassen der Salpetersäure reguliert werden. Im ersten Stadium der Wirkung der Salpetersäure bilden sich Nitroderivate des 8-Oxy-chinolins.

Bei der Synthese des δ -Pyrindigos²⁾ wurde von mir als Ausgangsmaterial die 3-Amino-pyridin-2-carbonsäure benutzt. Diese Säure hat Kirpal³⁾ durch Oxydation des β -Chinolinsäure-amids mittels unterbromigsauren Natriums dargestellt. Das Amid stellte Kirpal aus dem β -Ester und den letzteren aus Chinolinsäure-anhydrid dar. Bei der Esterifizierung des Anhydrids bilden sich bloß 5% des β -Esters. Dieser Weg der Darstellung erlaubt also nicht, größere Mengen von Amino-picolinsäure zu bereiten. Im Verlauf dieser Untersuchung wurde nun festgestellt, daß bei der Oxydation des Chinolinsäure-imids mittels unterchlorigsauren Natriums, neben 23% der Amino-nicotinsäure, sich ungefähr 67% der Amino-picolinsäure bilden.

¹⁾ O. Fischer, Renouf, B. **17**, 755 [1884]; Lippmann, Fleißner, M. **8**, 312; Graebe, Philips, A. **276**, 33, 288, 254.

²⁾ siehe die voranstehende Mitteilung.

³⁾ A. Kirpal, M. **27**, 363; **28**, 439, **29**, 227.