

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.

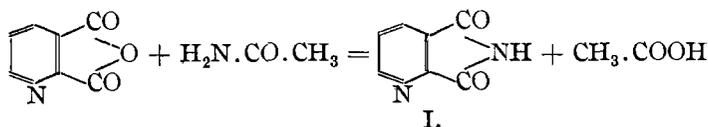
Bei der Synthese des δ -Pyrindigos²⁾ wurde von mir als Ausgangsmaterial die 3-Amino-pyridin-2-carbonsäure benutzt. Diese Säure hat Kirpal³⁾ durch Oxydation des β -Chinolinsäure-amids mittels unterbromigsauren Natriums dargestellt. Das Amid stellte Kirpal aus dem β -Ester und den letzteren aus Chinolinsäure-anhydrid 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.

Das Imid der Chinolinsäure (I) wurde bis jetzt nach Engler⁴⁾ und Philips⁵⁾ durch Erwärmen des Chinolinsäure-amids bzw. seines Ammoniumsalzes dargestellt. Diese Verbindung läßt sich jedoch ohne vorherige Amidierung der Chinolinsäure darstellen. Das Imid bildet sich nämlich beim Erwärmen des Chinolinsäure-anhydrids mit Essigsäure-amid, in Anwesenheit von Essigsäure-anhydrid. Die Ausbeute beträgt über 70 % d. Th. Die Reaktion hat allgemeinen Charakter und wird noch näher untersucht.



Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Chinolinsäure.

500 g 8-Oxy-chinolin wurden in kleinen Stücken in einen mit langem Rückflußrohr versehenen 10-l-Kolben gebracht und mit 50 g Wasser übergeben. Sodann wurden, bei gleichzeitiger Wasserkühlung, 1000 g Salpetersäure (D. 1.52) binnen 8 Stdn. eingetropft und während der Nacht sich selbst überlassen. Am folgenden Tage wurde der Kolben auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der heftigen Entwicklung von Stickstoffoxyden erwärmt und nach dem Erkalten neuerdings 1500 g Salpetersäure zugetropft. Dann wurde die Lösung wieder erhitzt, nochmals mit 2500 g Salpetersäure versetzt und 8 Stdn. auf dem Wasserbade gehalten. Der Inhalt des Kolbens wurde in eine Porzellanschale gebracht und stets auf dem Wasserbade bis zur Bildung von Krystallen abgedampft. Nach dem Erkalten wurde die Masse im Mörser zerrieben, auf einem Filter aus Jenaer Glas abfiltriert und zuerst mit 30-proz. Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen. Der Rest von Chinolinsäure wird durch Eindampfen der Filtrate gewonnen. Zwecks Reinigung wurde die rohe Chinolinsäure pulverisiert, mit 1000 g 40-proz. Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 500—550 g.

3-Amino-pyridin-2-carbonsäure (β -Amino-picolinsäure).

83 g gepulvertes Chinolinsäure-imid wurden in 1660 g kalter 10-proz. Natronlauge gelöst und mit 533 g einer vorher bereiteten Lösung von unterchlorigsaurem Natrium versetzt. Das unterchlorigsaure Natrium wurde nach Raschig durch Sättigen einer Lösung von 53 g Natriumhydroxyd, 96 g Wasser und 343 g Eis mit 41 g Chlor bereitet. Die mit unterchlorigsaurem Natrium versetzte Lösung wurde rasch bis 80° erwärmt und $\frac{1}{2}$ Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Ansäuern mit 370 g 50-proz. Schwefelsäure und 20 g Eisessig wurde die kalte Lösung von der ausgeschiedenen Amino-nicotinsäure (18 g) abfiltriert und das Filtrat mit 60 g essigsaurem Kupfer in 600 g Wasser versetzt. Das gebildete Kupfersalz wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und die wäßrige Suspension, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung vom Schwefelkupfer abfiltriert und auf ein geringes Volumen abgedampft. Die auskrystallisierte Amino-picolinsäure

⁴⁾ Engler, B. 27, 1788 [1894].

⁵⁾ Philips, A. 288, 257.

wurde abfiltriert und mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrate läßt sich noch etwas Säure gewinnen. 52 g, d. h. 67.2% der Theorie.

0.1896 g Sbst.: 0.3638 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.1318 g Sbst.: 24.3 ccm N (18°, 733 mm).

C₈H₆O₂N₂. Ber. C 52.17, H 4.35, N 20.29. Gef. C 52.34, H 4.31, N 20.86.

Die Angaben von Kirpal bezüglich der Eigenschaften der β-Aminocollinsäure kann ich vollkommen bestätigen.

Chinolinsäure-imid.

225 g der gepulverten Chinolinsäure wurden im abgewogenen Destillierkolben mit 250 g Essigsäure-anhydrid versetzt und auf dem Wasserbad unter Umrühren bis zur Lösung erwärmt. Dann wurde, während ungefähr 3 Stdn., so viel Essigsäure und Essigsäure-anhydrid abdestilliert, bis das Thermometer im Innern des Kolbens 160° zeigte. Sodann wurde das abdestillierte Essigsäure-anhydrid bis zum Gewicht von 120 g ergänzt, dann 140 g Acetamid zugefügt und auf dem Paraffinbade 8 Stdn. bei 120° bis 125° erhitzt.

Das auskrystallisierte Imid wurde nach dem Zerreiben im Mörser abfiltriert und mit Eisessig und Wasser gewaschen. Aus dem ersten Filtrate kann man, nach dem Abdestillieren des Essigsäure-anhydrids unter vermindertem Druck, noch etwas Imid gewinnen. Zwecks Reinigung wurde das gepulverte Imid in 1 l heißem Wasser suspendiert und nach dem Erkalten abfiltriert. Die Ausbeute beträgt 150 g, d. h. 75% der Theorie.

0.1749 g Sbst.: 0.3723 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1228 g Sbst.: 20.7 ccm N (15°, 728 mm).

C₇H₄O₂N₂. Ber. C 56.75, H 2.70, N 18.92. Gef. C 56.59, H 2.64, N 19.14.

Das Imid schmilzt nach dem Auskrystallisieren aus Eisessig bei 233°. Im übrigen treffen die Angaben von Kirpal zu.

Lwów, im Juni 1925.

319. Hermann Leuchs (zum Teil mit Karl Taube): Oxydationsversuche mit der Hanssenschen Säure. (Über Strychnos- Alkaloide, XXXV.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Juli 1925.)

Nachdem für die Säure C₁₉H₂₂O₆N₂, die Hanssen¹⁾ bei der Einwirkung von Bromwasser auf Kakothelin, C₂₁H₂₁O₇N₃, HNO₃, gewonnen hatte, eine einfachere und ergiebige Darstellung²⁾ ausgearbeitet worden ist, unternahmen wir es, diesen Körper der Brucin-Reihe weiter durch Oxydation anzugreifen und abzubauen.

Wir ließen zunächst Ozon in kalter wäßriger Lösung einwirken. Da ein mögliches Erzeugnis dieses Mittels das Amin-oxyd hätte sein können, stellten wir dieses durch Erhitzen der alkalischen Lösung der Säure mit Wasserstoffsperoxyd her. Es wurde als Hydrobromid C₁₉H₂₂O₇N₂, HBr + 2 H₂O isoliert, das feine Nadeln bildete und größere Löslichkeit in heißer n-HBr zeigte als das Salz der Ausgangssäure.

¹⁾ B. 20, 452 [1897].

²⁾ H. Leuchs und Mitarbeiter, B. 55, 2403 [1922].