

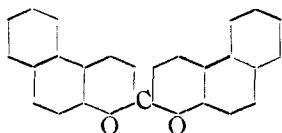
## 289. W. Dilthey und R. Wizinger: Piperidin als Reagens auf Chinone und Farbstoffe.

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

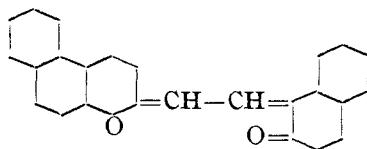
(Eingegangen am 22. Juli 1926.)

Die kürzlich von A. Löwenbein und W. Katz mitgeteilten Beobachtungen<sup>2)</sup> an *spiro*-Di-naphthopyranen werden von W. Dilthey bereits seit einiger Zeit bearbeitet<sup>3)</sup>.

Es handelt sich darum, daß *spiro*-Di-naphthopyrane, welche bei gewöhnlicher Temperatur auch in Lösung farblos sind, durch Erwärmen für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln blaue Farbe annehmen, die beim Erkalten wieder verschwindet, beim Erhitzen wieder erscheint usw. Daß es sich hierbei um keine Radikal-Dissoziation handeln kann, geht daraus hervor, daß die blaue Farbe vollkommen unempfindlich gegen Sauerstoff, wie auch gegen Wasserstoff, beim Durchleiten der Gase ist<sup>4)</sup>. Die genannten Forscher meinen nun, daß die einzige Erklärungsmöglichkeit für die Farbänderung in einer *ortho*-chinoiden Umlagerung bestehe:

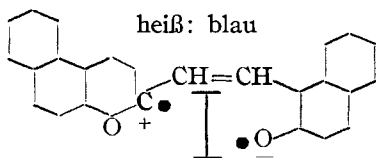


kalt: farblos



heiß: blau

Es bleibt jedoch nach Erfahrungen, die an anderem Material gesammelt wurden<sup>5)</sup>, als dritte Möglichkeit die ionide Dissoziation, wodurch je ein heteropolares (durch + und - angedeutet), koordinativ ungesättigtes (in



heiß: blau

nebenstehender Formel durch dicke Punkte gekennzeichnet) Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atom entsteht, mit denen das Auftreten von Farbe verknüpft ist. In der Formel ist als heteropolares C-Atom, auf welches es hauptsächlich ankommt, das  $\alpha$ -ständige des Pyryliumringes angenommen, weil dort im farblosen *spiro*-Pyran der Sauerstoff eingreift. Die Möglichkeit der Verlegung des positiven Pols auf ein anderes C-Atom soll damit aber nicht ausgeschlossen sein.

Wir haben nun eine Beobachtung gemacht, die uns ein *o*-Chinon als recht wenig wahrscheinlich erscheinen läßt. Außer anderen Stoffen, welche das Auftreten der blauen Farbe verhindern, ist besonders Piperidin zu nennen. Dieses löst die *spiro*-Di-naphthopyrane mit gelblicher Farbe, die sich auch in der Hitze nicht ändert, ja es bringt die blaue Farbe der *spiro*-Di-naphthopyrane in heißen Lösungsmitteln, z. B. Pyridin, zum Verschwinden.

Dieser Befund gab nun Anlaß, bisher noch als chinoid formulierte Farbstoffe in ihrem Verhalten gegenüber Piperidin zu prüfen: In Analogie zu oben genannten *spiro*-Pyranen werden *p*- und *o*-Oxy-pyrylium-Verbindungen,

1) II. Mitteilung: J. pr. [2] **112**, 299 [1926].

2) B. **59**, 1377 [1926].

3) Die Veröffentlichung erfolgt demnächst an anderer Stelle.

4) vergl. auch Löwenbein und Katz, l. c.

5) J. pr. [2] **109**, 273 [1924].

sowohl als gelbrote Salze mit Säuren, als auch in Form ihrer blauen Anhydrobasen (Violone), in Pyridin-Lösung durch wasserfreies Piperidin sofort nach Gelb hin aufgehellt. Oxy-benzopyrylium- und Xanthyliumsalze verhalten sich ebenso. Nach Zusatz von Wasser fand in allen Fällen Farbvertiefung statt, so daß Carbinolisierung nicht eingetreten war.

In der Reihe der aminischen Triphenyl-methan-Farbstoffe fallen besonders Parafuchsin und Krystallviolett auf, deren rote bzw. violette Lösungen in Pyridin mit Piperidin sofort hell werden, während auf Wasser-Zusatz die ursprüngliche Farbe zurückkommt. Malachitgrün wird ebenfalls sofort entfärbt, zeigt aber infolge von Carbinolisierung mit Wasser keine Farbreaktion mehr. *p*-Amino-triphenylmethyl-perchlorat löst sich in Pyridin gelbrot, wird auf Zusatz von Piperidin farblos und gibt mit Wasser Carbinol-Fällung. Auch Auramin wird in Pyridin-Lösung mit Piperidin aufgehellt, hier kommt die Farbe mit Wasser zurück.

Die hydroxyl-haltigen Triphenyl-methan-Farbstoffe geben die Reaktion schwerer; bei diesen muß man mit unverdünntem, wasserfreiem Piperidin arbeiten. Auch verwendet man am besten beim Benzaurin und Aurin die Perchlorate. Die Lösung derselben in Piperidin wird nach einiger Zeit nahezu farblos. Beim Aurin findet zunächst eine Farbvertiefung statt, die sich allmählich aufhellt. Erst bei Wasser-Zusatz erscheint die Farbe der Alkalisalze.

Phenol-phthalein wird in Berührung mit Piperidin zunächst rot, geht dann in farblose Lösung, und erst auf Zusatz von Wasser erscheint die bekannte Rotfärbung, und zwar ist die farblose Lösung durchaus nicht sehr wasser-empfindlich. Weniger deutlich sind diese Farberscheinungen bei Fluorescein, Eosin, Erythrosin zu beobachten, wohl aber kann man deutlich an dem Fluorescenz-Wechsel erkennen, daß erst auf Wasser-Zusatz die eigentlichen Farbsalze entstehen. Andererseits aber läßt sich der Farbenwechsel wieder sehr deutlich verfolgen bei Rhodamin 3 B extra, welches sich in Pyridin rot mit orange Fluorescenz löst, mit Piperidin langsam farblos und dann mit Wasser wieder rot wird.

Das analoge Succinein Rhodamin S (By) verhält sich ebenso (auch Pyronin).

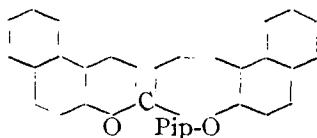
Sehr viel weniger deutlich werden diese Farberscheinungen in der Reihe der Azine, Oxazine und Thiazine. Daß hier aber kein prinzipieller, sondern nur ein quantitativer Unterschied vorliegt, zeigt unter anderem Methyleneblau, welches sich in Pyridin blau löst, nach Zusatz von Piperidin schmutzig hell-violett wird, während mit Wasser die blaue Farbe zurückkehrt.

Ganz im Gegensatz hierzu steht das Verhalten eigentlicher Chinone zu Piperidin. Sowohl Chinon selbst, als auch Chloranil, 1,2-Naphthochinon, 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, geben mit Piperidin auch in verdünnter, ätherischer Lösung einen starken bathochromen Effekt. Derselbe ist ebenfalls vorhanden bei Phenanthrenchinon, Dibrom-anthrachinon, Chrysenchinon, doch verwendet man hier am besten Pyridin als Lösungsmittel. Anthrachinon, Acenaphthenchinon, Benzil zeigen nur schwache Effekte.

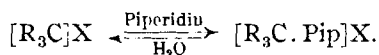
Die Ursache dieser farbvertiefenden Wirkung von Piperidin auf Chinone ist noch unbekannt — es können Oxydationsvorgänge dabei eine Rolle spielen —, jedenfalls beobachtet man bei keinem Chinon eine Farbaufhellung mit Piperidin, wie bei den oben genannten Farbstoffen.

Dieser Befund bildet eine weitere Stütze für die Ansicht, daß in den Farbsalzen keine chinoide Bindungsart angenommen werden darf.

Als Ursache der Farbaufhellung mit Piperidin betrachten wir die Bildung von Piperidinosalzen, derartig, daß sich Piperidin in die koordinative Lücke am Hauptchromophor des Farbiens, z. B. am heteropolaren C-Atom, einlagert. Als Formel für die gelbe Lösung oben genannter *spiro*-Di-naphthopyrane käme also die folgende in Frage:



Der Übergang vom Farbsalz zum farblosen Piperidinosalz erläutern folgende Formeln:



Wir beabsichtigen, diese Untersuchung auf andere Amine und weitere Farbstoffklassen auszudehnen.

## 290. Ludwig Kalb, Franz Schweizer und Georg Schimpf: Ein neuer Weg zur Darstellung der Indol-3-propionsäure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 22. Juli 1926.)

A. Ellinger<sup>1)</sup> hat die als Grundkörper des Tryptophans wichtige Indol-3-propionsäure durch Anwendung der E. Fischerschen Indol-Synthese<sup>2)</sup> auf das Phenyl-hydrizon der Glutaraldehydsäure dargestellt. Die Verbindung war jedoch auf diese Weise bisher nur schwer zugänglich. Wir konnten die Glutaraldehydsäure mit Erfolg durch die  $\alpha$ -Keto-adipinsäure ersetzen. Die dabei zuviel eingeführte Carboxylgruppe wird in späterer Phase wieder eliminiert. Als besonderer Vorteil ergab sich für den neuen Weg, daß es nicht nötig war, von  $\alpha$ -Keto-adipinsäure in Substanz auszugehen; man gelangt nämlich sehr glatt direkt zu deren Phenyl-hydrizon durch Kupplung von Diazobenzol mit Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester (I), welcher nach W. Dieckmann<sup>3)</sup> leicht aus Adipinsäure durch intramolekulare Ester-Kondensation erhältlich ist. Diese Kupplung — ein Analogon der Reaktion zwischen Diazobenzol und Methyl-acetessig-ester von F. R. Japp und F. Klingemann<sup>4)</sup> — führt zunächst zum Azo-

<sup>1)</sup> B. 38, 2884 [1915].

<sup>2)</sup> Ausführungsform von W. Wislicenus und E. Arnold, A. 246, 334; B. 20, 3395 [1887].

<sup>3)</sup> B. 27, 102 [1894]; A. 317, 51 [1901]. Die Vorschrift von L. Bouveault, Bl. [3] 21, 1020 [1899], hat Dieckmann (†) neuerdings noch verbessert durch Anwendung von nur 1 Atom Natrium pro 1 Mol. Ester, was die Aufarbeitung sehr erleichtert; vergl. A. Reimann, Dissertat., Heidelberg 1926, S. 27.

<sup>4)</sup> B. 20, 2942 [1887]. Die anders verlaufende Reaktion zwischen Diazobenzol und freier Methyl-acetessigsäure (B. 21, 549 [1888]) hat Dieckmann (l. c.) bereits auf Cyclopentanon-carbonsäure übertragen. In diesem Falle verdrängt der Diazorest bei Erhaltung des Fünfringes die Carboxylgruppe, und es entsteht 1,2-Diketo-pentamethylen-monophenylhydrazon.