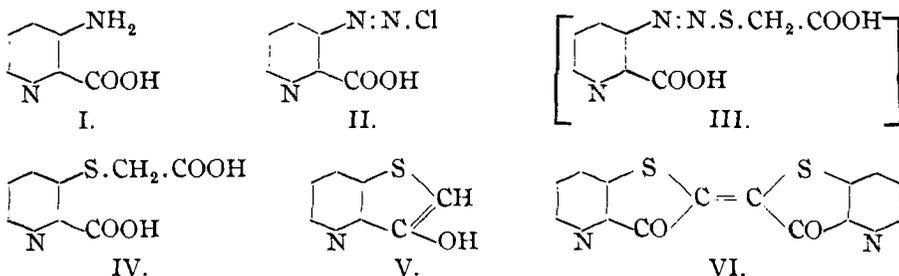


368. Edwin Plažek und Edward Sucharda: Über eine Synthese des δ-Thio-pyridigos.

(Eingegangen am 27. August 1926.)

Im Zusammenhang mit der von dem einen von uns durchgeführten Synthese des δ-Pyridigos¹⁾, versuchten wir einen dem Thio-indigo Friedländers²⁾ entsprechenden Thio-pyridigo zu erhalten. Zu diesem Zweck wollten wir eine der *o*-Amino-carbonsäuren des Pyridins durch Diazotieren und Kuppeln mit Thio-glykolsäure in eine *S*-[Carboxy-2-pyridyl-3]-thio-glykolsäure (IV) überführen, die dann durch Verschmelzen mit Ätzkali das Thio-pyridoxyl (V) geben sollte. Durch Oxydation des letzteren hofften wir, den Thio-pyridigo (VI) zu erhalten.



Als Ausgangsmaterial benützten wir die β-Amino-picolinsäure, da auch die Pyridigo-Synthese sich bisher nur mit dieser Säure hatte ausführen lassen. Die Verwendung der α-Amino-nicotinsäure schlossen wir von vornherein aus, da die Versuche von E. Koenigs und H. Geisler³⁾, auf diesem Wege zum Thio-pyridigo zu gelangen, gescheitert sind. Das Diazotieren der β-Amino-picolinsäure verläuft in Anwesenheit von konz. Salzsäure ganz glatt; bei der Einwirkung der Diazoverbindung auf die Thio-glykolsäure erhielten wir nicht wie beim Arbeiten mit der Anthranilsäure zunächst eine Azoverbindung III, sondern direkt die *S*-[Carboxy-2-pyridyl-3]-thio-glykolsäure (IV). Als diese Verbindung mit Ätzkali verschmolzen und oxydiert wurde, gab sie keinen Farbstoff; dagegen gelang es, sie nach einem Verfahren, ähnlich der Arbeitsweise in einer Patent-Vorschrift⁴⁾ der Fabrik Kalle & Co., nämlich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, in Thio-pyridigo überzuführen. Die Schwefelsäure wirkt hierbei zugleich kondensierend und oxydierend.

Der δ-Thio-pyridigo unterscheidet sich vom gewöhnlichen Thio-indigo durch einen etwas tieferen Farbenton. Im Gegensatz zu letzterem läßt sich der neue Farbstoff nicht unzersetzt sublimieren. Ferner treten Verschiedenheiten auf im Verhalten bei der Reduktion. Die meisten gebräuchlichen Reduktionsmittel (auch sehr schwache, wie konz. Salzsäure) vernichten unter Abscheidung des Schwefels in Form von H₂S das δ-Thio-pyridigo-Molekül vollständig. Schließlich besitzt der Thio-pyridigo, wohl weil er den Pyridinring enthält, in gewissem Maße die Eigenschaften eines basischen Farbstoffes.

¹⁾ B. 57, 1724 [1924]. ²⁾ A. 351, 408.

³⁾ E. Koenigs und H. Geisler, B. 57, 2076 [1924].

⁴⁾ D. R. P. Nr. 177346.

Beim Erhitzen der *S*-[Carboxy-2-pyridyl-3]-thio-glykolsäure mit 80-proz. H_2SO_4 entsteht eine basische Verbindung, die gelb gefärbt ist und bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Suspension einen blauen, wasser-löslichen Farbstoff liefert, der äußerst säure-unecht ist und Wolle direkt grün färbt. Die Untersuchungen über die Produkte der letzteren Reaktion sind noch nicht abgeschlossen und werden den Inhalt einer besonderen Mitteilung bilden.

Beschreibung der Versuche.

S-[Carboxy-2-pyridyl-3]-thio-glykolsäure (IV).

14.7 g β -Amino-picolinsäure (I) wurden in 22 ccm konz. Salzsäure heiß gelöst und dann rasch wieder abgekühlt. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde bei einer Temperatur von 0° bis $+5^\circ$ mit einer konz. Lösung von 8 g $NaNO_2$ (100-proz.) diazotiert. Die nach beendetem Diazotieren klare, bräunliche Flüssigkeit gießt man in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10 g Thio-glykolsäure in 20 ccm Wasser ein. Nach 2 Stdn. wurden 15 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Zusatz der Salzsäure beginnt eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung, und gleichzeitig scheidet sich ein krystallinischer, gelblicher Niederschlag ab. Einmal aus Wasser umkrystallisiert, ist die Verbindung analysenrein; Krystallwasser enthält sie nicht.

0.1308 g Sbst.: 0.1451 g $BaSO_4$ (nach Carius). — 0.1028 g Sbst.: 6.6 ccm N (16° , 732 mm). — 0.1340 g Sbst.: 0.2221 g CO_2 , 0.0382 g H_2O .
 $C_8H_7O_4NS$. Ber. C 45.49, H 3.29, N 6.59, S 15.02. Gef. C 45.21, H 3.19, N 6.98, S 15.23.

Die [Carboxy-pyridyl]-thio-glykolsäure bildet flache, gelbliche Nadeln, die bei $207-208^\circ$ unt. Zers. schmelzen. Sie ist eine starke zweibasische Säure: 0.4265 g Sbst. verbrauchten beim Titrieren mit Phenol-phthalein als Indicator 4.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, statt theoret. 4.02 ccm. Sie ist schon in verd. Ammoniak löslich, löst sich aber nicht in verd. Säuren. In Wasser ist die Säure schwer und in Alkohol fast unlöslich. Sie bildet ein schwerlösliches Silbersalz.

δ -Thio-pyrindigo (VI).

2 g *S*-[Carboxy-2-pyridyl-3]-thio-glykolsäure wurden langsam mit 10 ccm konz. Schwefelsäure auf $210-215^\circ$ erhitzt und dann 3-4 Min. auf dieser Temperatur erhalten. Die Flüssigkeit färbte sich während des Erhitzens dunkel; bei 180° begann eine SO_2 -Entwicklung, die bei 200° stürmisch wurde. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt in ca. 300-400 ccm Wasser eingegossen; hierbei schied sich der Farbstoff in rotvioletten Flocken aus. Abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, stellte er eine dunkelviolette, glänzende Masse mit charakteristischem kupferrotem Strich dar. Die Ausbeute an rohem Farbstoff betrug ca. 0.4 g.

Der δ -Thio-pyrindigo ist löslich in heißem Anilin, Nitro-benzol oder Chinolin, jedoch eignen sich diese Lösungsmittel zum Umkrystallisieren nicht, da sich der Farbstoff beim Auflösen in diesen hochsiedenden Flüssigkeiten teilweise zersetzt. In Pyridin und Eisessig ist die Verbindung sehr schwer löslich. In 70-proz. Schwefelsäure, Salpetersäure oder konz. Salzsäure löst sich der δ -Thio-pyrindigo unter Bildung von tiefblau gefärbten Salzen. Beim Verdünnen solcher Lösungen mit Wasser oder Alkohol fällt der Farbstoff in dunkelvioletten Flocken wieder aus; beim Auswaschen mit Wasser oder Alkohol schlägt der Farbenton mehr nach rot um.

Erhitzt man eine Lösung des Thio-pyrindigos in 20 Tln. konz. Salzsäure unter Rückfluß zum Sieden, so entfärbt sie sich schon nach 1 Stde., wobei H_2S entweicht. Aus der entfärbten Lösung läßt sich der Farbstoff nicht mehr zurückgewinnen. Auch beim Behandeln mit Natriumhydrosulfit in alkalischer oder ammoniakalischer Suspension wird der Farbstoff vollständig zersetzt; auch hierbei spaltet sich der Schwefel als H_2S ab.

Die einzige Möglichkeit, die Leukoverbindung zu erhalten, besteht in der Reduktion einer Lösung des Farbstoffes in 20-proz. Salzsäure mit der berechneten Menge Zinn. Diese Reduktion verläuft von selbst unter geringem Erwärmen. Es entsteht eine gelb gefärbte Lösung der Leukoverbindung, die, mit Eisenchlorid oder der berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd oxydiert, den Thio-pyrindigo zurückliefert. Aus Mangel an Material konnte die Leukoverbindung bisher noch nicht rein erhalten werden.

Zur Reinigung des rohen δ -Thio-pyrindigos wurden zwei Verfahren angewendet: Nach dem einen führte man den Farbstoff in die Leukoverbindung über, filtrierte vom Unlöslichen ab und oxydierte mit Wasserstoffsperoxyd zu Thio-pyrindigo zurück, den man in Salzsäure löste und mit Alkohol wieder ausfällte. Nach dem anderen Verfahren nahm man den Farbstoff einfach in Salzsäure auf, filtrierte durch ein Glasfilter, fällte den Farbstoff mit Alkohol, behandelte den Niederschlag mit 5-proz. Ammoniumacetat-Lösung und wusch gründlich mit Wasser aus. Die Analyse der nach beiden Verfahren gereinigten Produkte gab übereinstimmende Resultate.

0.1296 g Sbst. (nach dem ersten Verfahren gereinigt): 0.2002 g $BaSO_4$ (nach Carius).
 — 0.1128 g Sbst. (nach dem zweiten Verfahren gereinigt): 0.1775 g $BaSO_4$. — 0.1977 g Sbst.: 0.4108 g CO_2 , 0.0318 g H_2O . — 0.1138 g Sbst.: 9.6 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{14}H_6O_3S_2N_2$. Ber. C 56.38, H 2.01, N 9.40, S 21.48.

Gef. „ 56.67, „ 1.80, „ 9.48, „ 21.22, 21.61.

Beim Erhitzen schmilzt der δ -Thio-pyrindigo nicht bei einer scharf definierbaren Temperatur, sondern wird allmählich weich und färbt sich zwischen 300—330° braun. Höher erhitzt, zersetzt er sich deutlich; ein Teil der Zersetzungsprodukte scheidet sich in den oberen, kälteren Teilen der Capillare in Form kleiner, gelblicher Krystalle ab.

Man kann mit dem Thio-pyrindigo sowohl wie mit einem Küpen-, als auch wie mit einem basischen Farbstoff färben. Im ersten Falle verwendet man die oben erwähnte Lösung der Leukoverbindung; im zweiten löst man den Farbstoff in konz. Salzsäure und fügt so viel Wasser hinzu, daß eine 5-proz. HCl-Lösung entsteht; der Farbstoff fällt dabei in violetten Flocken aus. Eine solche saure Suspension färbt bei höherer Temperatur (60—70°) Wolle direkt rosa.

Lwów, Laborat. für organ. Chemie d. Techn. Hochschule, August 1926.