

zurück auf den Boden des Gefäßes gestoßen und der Vorgang wiederholt. Dann wurde in bekannter Weise mit einem Tropfen geschmolzenen Zinkchlorids ebenfalls unter Rühren kurz im Bade von 360° erhitzt, die Schmelze mit 5 ccm 15-proz. Salzsäure ausgekocht, filtriert und mit 3 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt.

Auf diese Weise gelingt es, die Fluorescein-Reaktion mit 1 mg Fisetin gegen die mit 1 mg Quebracho zu vergleichen und zu zeigen, daß die Reaktion mit Fisetin noch sehr deutlich, mit Quebracho jedoch so gut wie verschwunden ist. Auch mit 5 mg der beiden Präparate wurde wiederholt die um ein Vielfaches stärkere Fluorescein-Bildung bei Fisetin als bei Quebracho bestätigt.

Die Fluorescein-Reaktion von Quebracho-Extrakt nach erschöpfender Äther-Extraktion.

Eine feinst gepulverte und gebeutelte Probe Quebracho-Extrakt, die 3 Wochen lang im Soxhlet mit Äther extrahiert wurde, zeigte nur eine so geringe Abnahme bezüglich Fluorescein-Reaktion, Flüssigkeits- und Faser-Fluoreszenz, daß man irgendwelche Schlüsse daraus kaum ziehen könnte. Auch die Extraktion einer Quebracho-Lösung im Zelmanowitzschen Flüssigkeits-Extraktionsapparat befriedigte nicht. Erst als wir den un-sulfitierten, festen Extrakt in der 40-fachen Menge Wasser lösten und die Lösung mit dem doppelten Volumen Äther 10-mal je 1/2 Stde. auf der Maschine im Scheidetrichter schüttelten, konnte eine starke Abnahme der quantitativ durchgeführten Fluorescein-Reaktion festgestellt werden. Jedoch erst nach mehr als 20-maligem Ausschütteln gaben 5 mg des eingedampften, wäßrigen Rückstandes keine Fluorescein-Reaktion mehr; aber selbst jetzt war die gelbe Fluoreszenz an Watte in der auf 1/10000 verdünnten wäßrigen Lösung nicht ganz verschwunden.

374. Ernst Koenigs und Herbert Kantrowitz: Über einen neuen Thio-pyrindigo und ein Pyrindoxyl.

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

(Eingegangen am 15. August 1927.)

Der eine von uns hatte vor einiger Zeit gemeinsam mit H. Geisler¹⁾ versucht, einen Thio-pyrindigo aufzubauen. Es wurde dabei zwar das 3-Oxy- α,β -pyrido-thiophen erhalten, doch gelang es nicht, dasselbe zu Thio-pyrindigo zu oxydieren. Wir haben nun untersucht, ob bei einer andern Anellierung der beiden Ringe sich ein Thio-pyrindigo gewinnen ließe. Während unserer Versuche erschien eine Arbeit von Sucharda²⁾, dem die Synthese des δ -Pyrindigos gelungen war, und als unsere Arbeit im wesentlichen abgeschlossen war, eine weitere Veröffentlichung desselben Autors³⁾ gemeinsam mit Plazek, in welcher der Aufbau des δ -Thio-pyrindigos beschrieben wurde. In diesen Verbindungen haftet das Heteroatom des Fünfrings an der β -Stellung des Pyridinkerns, und der Ring ist nach dem α -Kohlenstoffatom geschlossen.

¹⁾ E. Koenigs und H. Geisler, B. **57**, 2076 [1924].

²⁾ E. Sucharda, B. **58**, 1724 [1925].

³⁾ E. Plazek und E. Sucharda, B. **59**, 2282 [1926].

Wir hatten als Ausgangsmaterial für unsere Versuche den γ -Chlorlutidin- β -carbonsäure-ester gewählt, der von Michaelis, v. Arend und Hanisch⁴⁾ aufgefunden worden ist; er ist leicht zugänglich, und in ihm steht ein reaktionsfähiges Chloratom benachbart zu einer Carbonsäure-Gruppe. Hieraus hatte bereits früher im Anschluß an andere Untersuchungen G. Lobmayer⁵⁾ durch Einwirken von Kaliumsulfhydrat die γ -Mercapto-lutidin- β -carbonsäure gewonnen; wir haben die Darstellung dieser Säure verbessert, indem wir nicht direkt den Ester in Reaktion brachten, sondern diesen zunächst zur freien Säure verseiften. Die Thio-Verbindung konnten wir glatt mit Chlor-essigsäure umsetzen und gelangten so zu der Lutidin-4-[thio-glykolsäure]-3-carbonsäure (I). Auch die Überführung dieser Säure in das entsprechende Oxy-thiophen (II) bietet keine Schwierigkeiten. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde gleichzeitig der Ringschluß und Abspalten von Kohlendioxyd bewirkt. Das 4,6-Dimethyl-2-oxy- γ,β -pyrido-thiophen ist eine recht schwache Base. Der Thiophen-Ring ist wenig beständig; schon durch energisches Kochen mit Salzsäure wird er aufgesprengt. Immerhin ist diese Verbindung nicht so unbeständig, wie das von Koenigs und Geisler¹⁾ aufgefundene 3-Oxy- α,β -pyrido-thiophen. Um unsern neuen Stoff zu charakterisieren, haben wir das Semicarbazon und durch Kuppeln mit diazotiertem *p*-Toluidin einen Azofarbstoff dargestellt.

Zunächst wollte uns in keiner Weise die Oxydation des Oxy-thiophens zu dem entsprechenden Indigo gelingen. Das Behandeln mit den verschiedensten Oxydationsmitteln hatte keinerlei Erfolg. Bei langem Durchleiten von Luft durch die alkalische Lösung bildete sich eine ganz geringe Trübung, die sich mit rotgelber Farbe in Salzsäure löste. Ein wenig verbessern ließ sich die Ausbeute durch Zusatz von etwas Platinmohr; aber erst als wir durch die mit Platinmohr versetzte alkalische Lösung in der Wärme Luft durchleiteten, bekamen wir einigermaßen brauchbare Resultate. Auch die Isolierung des Thio-pyrindigos war nicht einfach; im Chlorbenzol fanden wir ein geeignetes Lösungsmittel, und durch Extrahieren des bei der Oxydation erhaltenen schwarzen Schlammes in einem kleinen Soxhletschen Apparat konnten wir den 4.6.4'.6'-Tetramethyl- γ,β -thio-pyrindigo (III) erhalten. Der neue Indigo gleicht dem von Sucharda gewonnenen δ -Thio-pyrindigo³⁾, doch ist er nicht so unbeständig wie dieser. Er ist eine schwache Base; ein salzsaures Salz ließ sich wohl mit konz. Salzsäure erhalten, doch gibt es seine Salzsäure z. T. bereits beim Trocknen im Exsiccator wieder ab. Zur Verwendung als basischer Farbstoff ist die Löslichkeit in Salzsäure zu gering.

Mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung läßt sich der Thio-pyrindigo zwar glatt verküpen, doch ist die Leukoverbindung anscheinend in der alkalischen Lösung schwer löslich; die Lösung ist trübe. Die Färberei-Abteilung der I.-G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Ludwigshafen hatte die Güte, den Farbstoff zu untersuchen; sie schreibt von der Küpe: „Auf Baumwolle zieht der Farbstoff sehr schwach, die Färbung geht dann bei kochendem Seifen außerdem in Farbtiefe stark zurück, die Endnuance ist ein sehr mattes, trübes Rosa.“

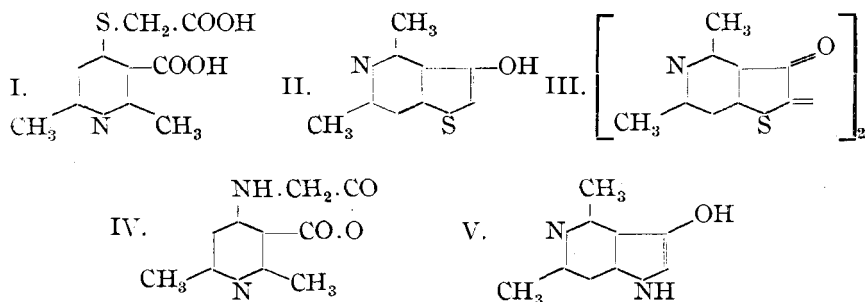
⁴⁾ A. Michaelis und K. von Arend, B. **34**, 2283 [1901]; A. Michaelis und R. Hanisch, B. **35**, 3156 [1902].

⁵⁾ G. Lobmayer, Inaug.-Dissertat., Breslau.

Nach Beendigung unserer Versuche erschien die schon erwähnte Arbeit von Plazek und Sucharda³⁾ über den δ -Thio-pyridingo. Wir haben darauf gleichfalls versucht, unsere Thio-glykol-carbonsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure direkt in den Thio-pyridingo überzuführen, was auch gelang. Auf diesem Wege ist unser Thio-pyridingo sehr viel bequemer zugänglich, als auf dem von uns aufgefundenen.

Nachdem uns in diesem Falle die Synthese des Thio-pyridingos gelungen war, lag uns daran, festzustellen, ob das 3-Oxy- α,β -pyrido-thiophen von Koenigs und Geisler¹⁾ sich nach unseren nun gesammelten Erfahrungen nicht doch zum Indigo oxydieren lasse. Durchleiten von Luft durch die heiße, alkalische, mit Platinmohr beschickte Lösung brachte keinen Erfolg. Bei dem Erhitzen der α -Pyridyl-thioglykolsäure mit konz. Schwefelsäure fanden wir die früheren Resultate bestätigt, daß hierbei zwar eine intensiv rote Farbe auftritt, die aber bereits bei dem Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser wieder verschwindet. Ob sich hierbei geringe Mengen des Thio-pyridingos bilden, der noch sehr viel unbeständiger wäre als der δ -Thio-pyridingo von Plazek und Sucharda³⁾, läßt sich nicht sagen.

Wir haben nun weiter versucht, vom γ -Chlor-lutidin- β -carbonsäure-ester ausgehend, einen Pyridingo aufzubauen. Nach den Erfahrungen von Tschitschibabin und seinen Schülern in der α -Reihe und den Untersuchungen von Koenigs, Friedrich und Jurany mit dem γ -Aminopyridin, schien es wenig aussichtsvoll, denselben Weg einzuschlagen, der bei dem Tetramethyl-thio-pyridingo zum Ziele geführt hatte, d. h. zunächst die Amino-lutidin-carbonsäure darzustellen und darauf Chlor-essigsäure ein-



wirken zu lassen. Trotz der sterischen Hinderung durch die beiden benachbarten Methylgruppen war zu befürchten, daß die Chlor-essigsäure statt mit der Aminogruppe mit dem Kern-Stickstoff des Pyridins reagieren würde. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wollten wir ein passendes Derivat des Glykokolls auf den γ -Chlor-lutidin- β -carbonsäure-ester einwirken lassen und wählten das Amino-acetonitril. So erhielten wir zunächst, wenn auch in recht mäßiger Ausbeute, das Anhydrid der gesuchten *N*-Lutidyl-4-glycin-3-carbonsäure (IV) und daneben gleichfalls in geringer Menge die freie Dicarbonsäure, deren Isolierung recht umständlich war. Beide Verbindungen gehen bei dem Kochen mit Essigsäure-anhydrid glatt in das 4,6-Dimethyl- γ,β -pyridoxyl (V) über. Dies ist weniger beständig als das entsprechende Thio-Derivat. Wir haben es gleichfalls durch ein Semicarbazon und Kuppeln mit diazotiertem *p*-Toluidin näher charakterisiert.

Es ist uns bisher nicht gelungen, das Dimethyl-pyrindoxyl zu dem entsprechenden Pyrindigo zu oxydieren; dies scheint auf jeden Fall viel schwerer als bei dem Thiophen-Derivat zu erfolgen.

Beschreibung der Versuche.

2,6-Dimethyl-4-mercapto-pyridin-3-carbonsäure,
 $\text{HS} \cdot \text{C}_5\text{HN}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$.

Bei Behandeln des 4-Chlor-lutidin-carbonsäure-esters mit Kaliumsulfhydrat hatte G. Lobmayer⁵⁾ zwar die gesuchte Mercapto-lutidin-carbonsäure erhalten, aber wir stellten fest, daß das so gewonnene Produkt unrein ist und sorgfältig gereinigt werden muß. Lobmayer hatte über das Kaliumsalz ein einwandfreies Produkt erhalten, aber in mäßiger Ausbeute. Wir haben deshalb zunächst die freie Chlor-lutidin-carbonsäure dargestellt. Schon Lobmayer hatte gefunden, daß die Verseifung des Esters nach der Vorschrift von Michaelis und Hanisch⁴⁾ durch Kochen mit wäßriger Natronlauge wenig befriedigende Resultate lieferte. Der Ester wird einerseits recht schwer verseift, während andererseits das γ -ständige Chloratom bei energischerer Anwendung von mehr Alkali gleichfalls leicht gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird. Durch 12-stdg. Erhitzen im Autoklaven auf 130° mit einem kleinen Überschuß von Kaliumhydroxyd in wäßrigem Alkohol ließ sich die Verseifung sehr glatt bewerkstelligen. Nach dem Verjagen der Hauptmenge des Alkohols konnten wir die Chlor-lutidin-carbonsäure mit Salzsäure analysenrein ausfällen. Ihre Eigenschaften stimmten vollständig mit den Angaben von Michaelis und Hanisch überein. Die Ausbeute betrug 70% des angewandten Esters.

Es war aber nicht nötig, diese Säure zu isolieren. Um die γ -Mercapto-lutidin-carbonsäure zu bereiten, verfahren wir folgendermaßen: 100 g Chlor-lutidin-carbonsäure-ester und 35 g Kaliumhydroxyd wurden in 200 ccm 70-proz. Alkohol im Autoklaven 12 Stdn. auf 130° erhitzt. Die resultierende Flüssigkeit wurde auf etwa die Hälfte eingengt, mit einer wäßrigen Lösung von 70 g reinem Kaliumsulfhydrat versetzt und im Autoklaven 24 Stdn. auf 160–170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde etwas eingengt und dann mit überschüssiger Salzsäure gefällt. Die Ausbeute betrug 43 g.

Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert.

0.1178 g Sbst.: 8.1 ccm N (22°, 750 mm). — 0.0954 g Sbst.: 0.1842 g CO₂, 0.0450 g H₂O, 0.1212 g BaSO₄.
 C₈H₉O₂NS. Ber. C 52.43, H 4.95, N 7.65, S 17.52. Gef. C 52.66, H 5.28, N 7.82, S 17.45.

Die 4-Mercapto-lutidin-3-carbonsäure krystallisiert in feinen Nadeln, die bei 235° schmelzen. Sie ist mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Alkalien und starken Mineralsäuren.

2,6-Dimethyl-pyridyl-4-[thio-glykolsäure]-3-carbonsäure (I).

5 g 4-Mercapto-lutidin-3-carbonsäure, 2 g Natriumhydroxyd und 2.6 g Chlor-essigsäure wurden in 50 ccm Wasser gelöst und die Mischung nach 24-stdg. Stehen mit Salzsäure angesäuert. Allmählich schieden sich bei Reiben mit dem Glasstabe 5.5 g der neuen Säure in winzigen Krystallen ab.

Die Säure enthielt 1 Mol. Krystallwasser:

0.2513 g Sbst. verloren bei 140° 0.0176 g H₂O.

C₁₀H₁₁O₄NS + H₂O. Ber. H₂O 6.95. Gef. H₂O 7.00.

Die so getrocknete Substanz wurde analysiert.

0.1381 g Sbst.: 0.2509 g CO₂, 0.0581 g H₂O, 0.1347 g BaSO₄.

C₁₀H₁₁O₄NS. Ber. C 49.75, H 4.60, S 13.30. Gef. C 49.55, H 4.71, S 13.40.

Die 2.6-Dimethyl-pyridyl-4-[thio-glykolsäure]-3-carbonsäure schmilzt bei 247°. Sie ist leicht löslich in Alkalien, mäßig in starken Mineralsäuren, sehr schwer in Wasser und Alkohol, auch in der Hitze, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Solvenzien.

Eine Lösung der Säure in wäßriger Natronlauge färbte sich allmählich rötlich und schied nach langem Stehen blaurote Flocken ab. Diese Reaktion konnte in keiner Weise beschleunigt werden; auch nach Monaten hatten sich nur ganz geringe Mengen des neuen Farbstoffes gebildet. Es liegt anscheinend ein basischer Farbstoff vor, der eine sehr viel intensivere Farbe besitzt als der Thio-pyridigo selbst.

Das salzsaure Salz der Lutidyl-[thio-glykolsäure]-carbonsäure wurde durch Lösen der Säure in der 5-fachen Menge 2-n. Salzsäure und Einengen dieser Lösung auf ihr halbes Volumen dargestellt. Nach dem Erkalten der Lösung schied es sich in langen Prismen ab, die bei 221° schmolzen.

0.1273 g Sbst.: 0.2026 g CO₂, 0.0483 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 0.0709 g AgCl.

C₁₀H₁₁O₄NS, HCl. Ber. C 43.21, H 4.36, Cl 12.77. Gef. C 43.42, H 4.25, Cl 12.70.

3-Oxy-4.6-dimethyl-γ,β-pyrido-thiophen (II).

2 g Lutidyl-[thio-glykolsäure]-carbonsäure wurden in 10 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Hierbei löste sich die Säure unter Gasentwicklung allmählich auf, und die Flüssigkeit nahm eine dunkelrote Farbe mit gelbgrüner Fluorescenz an. Nach dem Erkalten wurde sie unter Kühlung zunächst mit Wasser und dann mit so viel verd. Natronlauge versetzt, daß die Lösung noch eben sauer blieb. Nach einigem Stehen in der Kälte schieden sich reichlich rotgelbe Krystalle ab, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurden. Die Ausbeute betrug etwa 1 g.

0.1314 g Sbst.: 0.2897 g CO₂, 0.0575 g H₂O, 0.1718 g BaSO₄.

C₉H₉ONS. Ber. C 60.27, H 5.06, S 17.90. Gef. C 60.13, H 4.90, S 17.96.

Das 3-Oxy-4.6-dimethyl-γ,β-pyrido-thiophen krystallisierte in feinen, sich verfilzenden, gelbroten Nadeln vom Schmp. 49°. Es war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, noch schwerer in Äther, leicht löslich in Säuren mit gelber bis gelbroter Farbe. In Alkalien löste es sich erst beim Erhitzen tiefrot; aus der Lösung ließ sich die Substanz mit Säuren nicht wieder zurückgewinnen.

Das salzsaure Salz des 3-Oxy-4.6-dimethyl-γ,β-pyrido-thiophens wurde durch Einengen der Lösung der Base in 5 Tln. 2-n. Salzsäure auf dem Wasserbade in Form hellroter Nadeln vom Schmp. 94° erhalten.

0.1267 g Sbst.: 0.2319 g CO₂, 0.0533 g H₂O.

C₉H₉ONS, HCl. Ber. C 50.09, H 4.67. Gef. C 49.92, H 4.71.

Bei wiederholtem Abdampfen des Salzes mit Wasser erfolgt Hydrolyse, es bildet sich das Oxy-thiophen zurück neben Spuren von Thio-pyridigo.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz des 3-Oxy-4.6-dimethyl-γ,β-pyrido-thiophens fiel auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zu der salzsauren Lösung der Base in karminroten, schönen Nadeln aus, die sich oberhalb 300° zersetzten, ohne vorher zu schmelzen.

0.1034 g Sbst.: 0.0262 g Pt. — (C₉H₉ONS)₂, H₂PtCl₆. Ber. Pt 25.38. Gef. Pt 25.34.

Semicarbazon des 3-Oxy-4.6-dimethyl-γ,β-pyrido-thiophens.

1 g des Oxy-lutido-thiophens wurde in 10 ccm Wasser suspendiert und eine Lösung von 0.6 g salzsaurem Semicarbazid und 0.6 g Kaliumacetat in 4 ccm Wasser zugegeben.

Nun wurde 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich ein zähes, dunkles Öl abschied. Die von diesem abgessene Flüssigkeit setzte im Verlauf von 3 Tagen eine braunrote, krystallinische Masse ab, die durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt wurde.

0.1366 g Sbst.: 0.2535 g CO₂, 0.0598 g H₂O, 0.1338 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂ON₄S. Ber. C 50.80, H 5.12, S 13.58. Gef. C 50.62, H 4.90, S 13.46.

Das Semicarbazon schied sich in winzigen, rosenroten Krystallen ab, die sich oberhalb 300° zersetzten, ohne vorher zu schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Benzol, äußerst schwer löslich in Wasser.

Kupplungsprodukt von *p*-Diazo-toluol mit 3-Oxy-4.6-dimethyl- γ,β -pyrido-thiophen.

p-Toluidin wurde diazotiert, zu einer salzsauren Lösung der äquimolekularen Menge von Oxy-lutido-thiophen gegeben und die Mischung in der Kälte 1 Stde. stehen gelassen. Dann wurde vorsichtig mit Alkali versetzt, wobei der Azofarbstoff voluminös ausfiel. In wenig heißem Alkohol gelöst, schied er sich beim Erkalten in dunkelbraunen, winzigen Krystallen ab, die bei 98° schmolzen.

0.1273 g Sbst.: 0.3013 g CO₂, 0.0564 g H₂O, 0.1001 g BaSO₄.

C₁₈H₁₆ON₃S. Ber. C 64.60, H 5.09, S 10.79. Gef. C 64.55, H 4.96, S 10.83.

Aus verdünnter, salzsaurer Lösung zieht der Farbstoff auf Wolle und gebeizte Baumwolle mit rotbrauner Farbe auf.

4.6.4'.6'-Tetramethyl- γ,β -thio-pyrindigo (III).

Nachdem wir mit den verschiedensten Oxydationsmitteln in alkalischer Lösung keinen Erfolg gehabt hatten, haben wir längere Zeit durch die alkalische Lösung des Oxy-lutido-thiophens Luft geleitet, und als hier nur eine schwache Trübung eintrat, Platinmohr, das nach der Vorschrift von Loew⁶⁾ zubereitet war, zugegeben. Nun schieden sich nach längerem Durchleiten eine geringe Menge eines dunkelbraunen Niederschlages ab. Um die Reaktion zu beschleunigen, haben wir die Lösung auf etwa 75° erwärmt; wurde nun durch die warme Flüssigkeit 10 Stdn. Luft gesaugt, so war ein dunkelbrauner, schlammiger Niederschlag entstanden, der etwa die Hälfte der angewandten Menge des Oxy-lutido-thiophens betrug. Ein Lösungsmittel, in dem der gebildete Thio-pyrindigo nicht allzuschwer löslich war, fanden wir im Monochlor-benzol. Bei bloßem Auskochen färbte sich zwar das Chlor-benzol intensiv gelbrot, aber es war nur sehr wenig in Lösung gegangen. Wir haben deshalb den schwarzen Schlamm nach sorgfältigem Trocknen in einem selbstkonstruierten Extraktionsapparat nach Soxhlet mit der 30-fachen Menge Chlor-benzol 10 Stdn. extrahiert. Das Chlor-benzol hatte dann eine dunkelrote Farbe mit gelber Fluorescenz angenommen, und es hatten sich schöne, orangerote Prismen abgeschieden. Wurde zu der Extraktion ein bereits mit Thio-pyrindigo gesättigtes Chlor-benzol verwandt, so betrug die Ausbeute 35% d. Th. Der Thio-pyrindigo sublimiert beim Erhitzen, verkohlt aber zum größten Teil. Dagegen ließ er sich bei 15 mm und 360° ziemlich glatt sublimieren.

Die so gereinigte Substanz wurde analysiert.

0.1103 g Sbst.: 0.2457 g CO₂, 0.0395 g H₂O, 0.1451 g BaSO₄.

C₁₈H₁₄O₂N₂S₂. Ber. C 60.97, H 3.98, S 18.10. Gef. C 60.75, H 4.01, S 18.07.

⁶⁾ O. Loew, B. **23**, 289 [1890]; R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz, B. **54**, 121 [1921].

Der 4.6.4'.6'-Tetramethyl- γ,β -thio-pyridingo krystallisiert in schönen, orangeroten Prismen, die einen roten, metallglänzenden Strich zeigen. Er ist löslich in Chlor-benzol, Anilin und Nitro-benzol, ferner löst er sich leicht in 2-n. Salzsäure.

Nach dem Erscheinen der Arbeit von Plazek und Sucharda³⁾ haben wir deren Darstellungsweise des δ -Thio-pyridigos auf unseren Indigo übertragen: 1 g Lutidyl-4-[thio-glykolsäure]-3-carbonsäure wurde mit 4 ccm konz. Schwefelsäure allmählich auf 210—215⁰ erhitzt und 5 Min. bei dieser Temperatur gehalten; schon bei 140⁰ begann eine lebhaft Schwefeldioxyd-Entwicklung. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ccm Alkohol verdünnt, wobei sich gelbbraune Flocken abschieden. Diese wurden durch Extraktion mit Chlor-benzol in dem vorhin erwähnten, kleinen Soxhlet-Apparat gereinigt und erwiesen sich als identisch mit dem oben beschriebenen Tetramethyl-thio-pyridingo.

Das salzsaure Salz des Tetramethyl- γ,β -thiopyridigos ist wenig beständig. Wurde dieser mit wenig konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so trat vorübergehend Lösung ein, und bald schieden sich Krystalle ab; ließ man nun erkalten, so entstand ein Krystallbrei. Das so gewonnene salzsaure Salz bildet feine, lange Nadeln, die etwas heller sind als der Indigo selbst und sich oberhalb 300⁰ zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Schon im Vakuum über Kaliumhydroxyd verliert es die Salzsäure teilweise. Nach 24 Stdn. enthielt eine Probe nur 6.1 % statt 9.1 % Cl. Durch Wasser wird das Salz sehr leicht hydrolysiert.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz des Tetramethyl-thio-pyridigos fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base in schönen, roten, lanzettförmigen Krystallen aus, die sich oberhalb 300⁰ zersetzen.

0.0928 g Sbst.: 0.0236 g Pt. — $C_{18}H_{14}O_2N_2S_2$, H_2PtCl_6 . Ber. Pt 25.52. Gef. Pt 25.43.

Die Reduktion des Tetramethyl- γ,β -thio-pyridigos ließ sich sowohl in alkalischer Lösung mit Hydrosulfit, wie in Salzsäure mit Zinn durchführen. Beide Lösungen sind schwach gelb gefärbt und lassen sich zum Färben verwenden. Wird Baumwolle zunächst $\frac{1}{2}$ Stde. in einer derselben erwärmt, so nimmt der schwach gelb gefärbte Strang bei dem Hängen an der Luft eine matte rosa Farbe an.

N-[2.6-Dimethyl-pyridyl-4]-glycin-3-carbonsäure.

In einem Einschmelzrohr wurden 6 g schwefelsaures Amino-acetonitril in möglichst wenig Wasser gelöst, dann eine Lösung von 3 g Natriumhydroxyd in 50-proz. Alkohol, ferner 8 g Chlor-lutidin-carbonsäure-ester und schließlich so viel Alkohol (etwa 20 ccm) zugegeben, daß die Flüssigkeit homogen war. Dies muß möglichst schnell ausgeführt werden, da das Gemenge an der Luft sich schnell zersetzt. Dann wurde 12 Stdn. auf 150⁰ erhitzt.

Der braungefärbte Inhalt des Rohres wurde von ausgeschiedenem Natriumsulfat abfiltriert, im Vakuum auf die Hälfte eingedampft, mit starker Salzsäure vorsichtig angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, der den unangegriffenen Teil des Chlor-lutidin-carbonsäure-esters aufnahm. Die wäßrige Lösung wurde weiter im Vakuum auf etwa $\frac{1}{3}$ eingengt, unter Kühlung alkalisch gemacht und mit viel Äther wiederholt ausgezogen. Wurde die getrocknete ätherische Lösung bis auf wenige ccm eingedampft, so krystallisierten feine, verfilzte, gelbliche Nadeln, die bei 100—101⁰ schmolzen. Ausbeute bis zu 1 g. Es lag das Anhydrid der gesuchten Säure vor.

0.1102 g Sbst.: 0.2358 g CO₂, 0.0493 g H₂O.

$C_{10}H_{10}O_3N_2$. Ber. C 58.22, H 4.89. Gef. C 58.36, H 5.01.

Das *N*-[2.6-Dimethyl-pyridyl-4]-glycin-3-carbonsäure-anhydrid löste sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

Das salzsaure Salz des Anhydrids scheidet sich beim Eindampfen seiner salzsauren Lösung in feinen, roten Nadeln vom Schmp. 221° ab.

0.1308 g Sbst.: 0.2375 g CO₂, 0.0561 g H₂O, 0.0189 g Cl.

C₁₀H₁₀O₃N₂, HCl. Ber. C 49.46, H 4.57, Cl 14.62. Gef. C 49.52, H 4.80, Cl 14.45.

Das salzsaure Salz des Glycin-carbonsäure-anhydrids löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist unlöslich in Äther und Benzol.

Man konnte das salzsaure Salz auch direkt aus dem Reaktionsgemisch gewinnen, in dem man dasselbe im Vakuum auf etwa die Hälfte eindampfte, alkalisch machte und mit Äther ausschüttelte. Der rotgefärbten, ätherischen Lösung entzogen wir dann durch Ausschütteln mit Salzsäure das Anhydrid und dampften die rotgefärbte salzsaure Lösung ein. Die Ausbeute ist nach dieser Methode eher noch etwas schlechter als nach der zuerst erwähnten.

Da wir annahmen, daß in der alkalischen Lösung, die nach dem Ausäthern zur Aufnahme des Glycin-carbonsäure-anhydrids zurückblieb, die Lutidin-glycin-carbonsäure selbst enthalten sein müsse, haben wir in diese alkalische Lösung Kohlensäure eingeleitet und sie dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Unter möglichsten Ausschluß von Feuchtigkeit wurde der teer-artige Rückstand mit absol. Alkohol extrahiert. Der Alkohol wurde im Vakuum verjagt und der Rückstand (A) mit einer ammoniakalischen Silber-Lösung behandelt, die etwa die gleiche Menge Silbernitrat enthielt. Die trübe Lösung wurde im Vakuum-Exsiccator eingedunstet und der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen, wobei ein schmutzig braunes Silbersalz zurückblieb. Dies wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und so die freie Säure erhalten, die sich aus dem eingeeengten Filtrat vom Silbersulfid in braunen Nadeln abschied; sie schmolzen nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 184°. Die Ausbeute betrug etwa 10% der Theorie.

0.1014 g Sbst.: 11.9 ccm N (22°, 738 mm). — 0.1257 g Sbst.: 0.2471 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄N₂. Ber. C 53.55, H 5.40, N 12.50. Gef. C 53.61, H 5.69, N 12.78.

Die *N*-[2.6-Dimethyl-pyridyl-4]-glycin-3-carbonsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in den übrigen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Etwas bequemer ließ sich das salzsaure Salz der Säure isolieren. Zu diesem Zwecke wurde der oben erwähnte Rückstand A mit wenig Salzsäure verrieben und im Vakuum eingedunstet. Es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der erst mit kaltem Wasser ausgezogen und dann wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. 0.1215 g Sbst.: 0.2056 g CO₂, 0.0581 g H₂O, 0.0165 g Cl. — 0.1464 g Sbst.: 14.8 ccm N (22°, 740 mm).

C₁₀H₁₂O₄N₂, HCl. Ber. C 46.05, H 5.03, N 10.75, Cl 13.61.

Gef. „ 46.15, „ 5.35, „ 11.14, „ 13.58.

Das salzsaure Salz der *N*-[2.6-Dimethyl-pyridyl-4]-glycin-3-carbonsäure krystallisiert in feinen, braun gefärbten Nadeln, die bei 282° schmolzen. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

4.6-Dimethyl- γ,β -pyrindoxyl (V).

1 g Lutidyl-glycin-carbonsäure-anhydrid wurde mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht; die erkaltete, schmutzig braun gefärbte Lösung wurde unter guter Kühlung mit Natronlauge genau neutralisiert und 2 Tage bei 0° stehen gelassen. Es hatten sich

in kugligen Aggregaten angeordnete, farblose Nadeln vom Schmp. 67° ab-
geschieden, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden; die Ausbeute war
sehr gering.

0.1235 g Sbst.: 0.3007 g CO_2 , 0.0663 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Ber. C 66.63, H 6.22. Gef. C 66.40, H 6.01.

Das 4.6-Dimethyl- γ,β -pyridoxyl löste sich leicht mit gelbroter Farbe
in Alkohol, schwer in Wasser, kaum in Äther und Benzol.

Aus der Lutidyl-glycin-carbonsäure bildete sich das Pyridoxyl
in gleicher Weise. Die Ausbeute war gleichfalls mäßig, etwa 30% der Theorie.

Das salzsaure Salz des Pyridoxyls wurde beim Einengen einer Lösung der Base
in 10 Tln. 2-n. Salzsäure auf etwa $\frac{1}{3}$ ihres Volumens in Form gelblicher, feiner Nadeln
vom Schmp. 243° erhalten.

0.1490 g Sbst.: 0.2962 g CO_2 , 0.0754 g H_2O , 0.0265 g Cl.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2$, HCl. Ber. C 54.38, H 5.58, Cl 17.86. Gef. C 54.22, H 5.66, Cl 17.78.

Beim Eindampfen mit Wasser hydrolysiert das Salz zum größten Teil.

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz des Pyridoxyls scheidet sich auf Zusatz
von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der Base in feinen, gelben Nadeln ab; sie
zersetzen sich oberhalb 300° , ohne vorher zu schmelzen.

0.1209 g Sbst.: 0.0320 g Pt.

$(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2)_2$, H_2PtCl_6 . Ber. Pt 26.57. Gef. Pt 26.47.

Versuche, das Dimethyl-pyridoxyl in alkalischer Lösung mit Luft bei Gegen-
wart von Platinmohr, oder durch die anderen gebräuchlichen Oxydationsmittel, oder
endlich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in den entsprechenden Pyridingo über-
zuführen, schlugen fehl.

Semicarbazon des 4.6-Dimethyl- γ,β -pyridoxyls, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_5$.

Eine Suspension von 0.5 g des Dimethyl-pyridoxyls wurde mit einer Lösung von
0.35 g salzsaurem Semicarbazid und 0.35 g Kaliumacetat in 3 ccm Wasser versetzt
und etwa 15 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei ging das Pyridoxyl in Lösung,
und gleichzeitig schied sich ein zähes, dunkles Öl aus, von dem abfiltriert wurde. Aus
dem Filtrat krystallisierten nach 2-tägigem Stehen farblose, feine, verzifelte Nadeln, die
nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 63° schmolzen.

0.1199 g Sbst.: 0.2402 g CO_2 , 0.0623 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_5$. Ber. C 54.75, H 5.98. Gef. C 54.64, H 5.81.

Das Semicarbazon war leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und Benzol, schwer
löslich in Wasser.

Kupplungsprodukt von diazotiertem *p*-Toluidin und 4.6-Di-
methyl- γ,β -pyridoxyl.

p-Toluidin wurde in Salzsäure diazotiert; zu der salzsauren Lösung
einer adäquaten Menge des Dimethyl-pyridoxyls gegeben und das Gemisch
1 Stde. bei 0° stehen gelassen. Auf Zusatz von Alkali fiel der Farbstoff in
voluminösen, braunen Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

0.1270 g Sbst.: 0.3205 g CO_2 , 0.0594 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_4$. Ber. C 68.52, H 5.76. Gef. C 68.83, H 5.24.

Der Azofarbstoff schied sich aus heißem Alkohol in feinen, braunen
Krystallen ab, die bei 92° schmolzen. Er ist leicht löslich in Alkohol, schwer
in Wasser, mäßig löslich in verd. Salzsäure. Aus der sauren Lösung zieht
er mit rotbrauner Farbe auf Wolle und tannierte Baumwolle auf.