

Wolfgang Lüttke und Doris Hunsdiecker *)

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen
an Indigofarbstoffen, IV **)

Substituenteneffekt am Indigo: Die Darstellung des 5.5'- und 6.6'-Diaza-indigos

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 29. Juli 1965)

5.5'- und 6.6'-Diaza-indigo ließen sich durch Alkalischmelze des *N*-[3-Carboxy-pyridyl-(4)]-glycins bzw. des *N*-[4-Carboxy-pyridyl-(3)]-glycins und nachfolgende Luftoxydation darstellen. Die Pyridylglycin-*o*-carbonsäuren (**9** bzw. **10**) konnten durch Hydrierung des Kondensationsproduktes aus den entsprechenden Aminopyridin-*o*-carbonsäuren mit Glyoxylsäure-ester erhalten werden. Die klassische Umsetzung der Aminopyridin-*o*-carbonsäuren mit Chloressigsäure führte zu Pyridinbetain-Verbindungen.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Indigo-Farbstoffe¹⁾ untersuchten wir den Einfluß des Substituenten am Benzolring auf die charakteristischen Eigenschaften des Indigos. Aus der Vielzahl qualitativer Angaben der älteren Literatur^{2,3)} besonders aber aus den umfangreichen Lichtabsorptionsdaten von *Sadler*⁴⁾ und *Dokunichin*⁵⁾ geht hervor, daß Substituenten *am* Benzolring im allgemeinen nur eine relativ geringe Änderung der Lichtabsorption des Indigos bewirken. Um den Einfluß des Substituenten auf das chromophore System zu verstärken, schien es uns daher interessant, den Substituenten direkt *in* das mesomere System, und zwar in die Benzolkerne, einzubauen. Hierfür bietet sich als besonders starker π -Elektronen-Akzeptor der Pyridinstickstoff an, dessen Substituentenwirkung in Richtung und Stärke mit der Nitrogruppe des Nitrobenzols vergleichbar ist.

Außerdem wird durch die Wahl des Pyridinstickstoffs als „Substituent“ die Beobachtung des Substituenteneffektes unabhängig von sterischer Hinderung möglich, die bei an den Benzolring angegliederten Gruppen vorliegen kann.

Zwei von den vier Aza-Derivaten des Indigos, den sog. „Pyridin-Indigos“, waren bereits bekannt: 1925 gelang es *Sucharda*⁶⁾, den 4.4'-Diaza-indigo (**4**) durch Alkalischmelze des

*) *D. Hunsdiecker*, Auszug aus der Dissertat., Univ. Göttingen 1966.

) III. Mitteil.: *M. Klessinger* und *W. Lüttke*, *Chem. Ber.* **99, 2136 (1966), vorstehend.

1) *M. Klessinger* und *W. Lüttke*, *Tetrahedron* [London] **19**, 315 (1963); *W. Lüttke* und *M. Klessinger*, *Chem. Ber.* **97**, 2342 (1964).

2) *J. Martinet*, *Matières Colorantes: L'Indigo et ses Dérivés*, Librairie J. B. Baillière et Fils, Paris 1926.

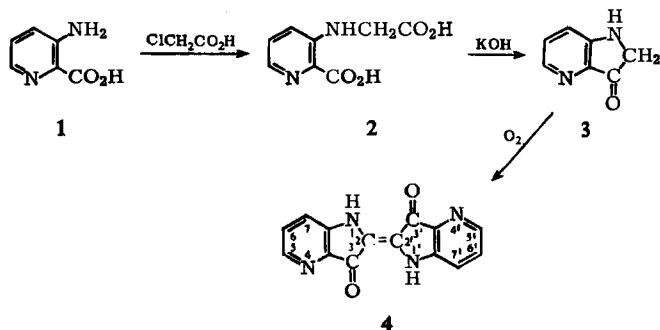
3) *J. Martinet* in *V. Grignard, G. Dupont* und *R. Locquin*, *Traité de Chimie Organique*, Bd. 19, Masson et Cie, Editeurs, Paris 1953.

4) *P. W. Sadler*, *J. org. Chemistry* **21**, 316 (1956); *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1251 (1956).

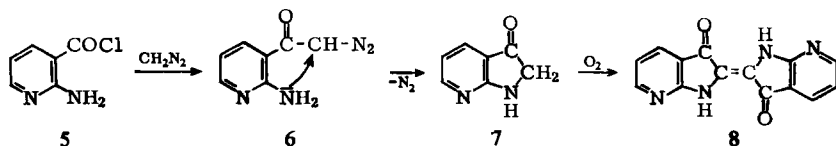
5) *N. S. Dokunichin* und *Yu. E. Gerasimenko*, *J. obsh. Khim* **30**, 635 (1960), *C. A.* **54**, 21763^h (1960); **31**, 1927 (1961), *C. A.* **55**, 24018^d (1961).

6) *E. Sucharda*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **58**, 1725 (1925).

N-[2-Carboxy-pyridyl-(3)]-glycins (2) — dargestellt durch Kondensation von 3-Aminopicolinsäure (1) mit Chloressigsäure — und nachfolgende Oxydation des 4-Aza-indoxyls (3) darzustellen.



Nach einem auf dem Gebiet der Indigosynthese völlig neuartigen Weg stellte Kägi⁷⁾ den 7,7'-Diaza-indigo (8) dar: Aus dem Säurechlorid der 2-Amino-nicotinsäure (5) erhielt er durch Umsetzung mit Diazomethan das Diazoketon 6, welches unter Stickstoffabspaltung zum 7-Aza-indoxyl (7) reagierte. Dieses ließ sich leicht mit Luftsauerstoff zum 7,7'-Diaza-indigo (8) oxydieren:



Bei der Darstellung des 5,5'- und 6,6'-Diaza-indigos folgten wir zunächst den beiden genannten Wegen, da die Aminopyridin-*o*-carbonsäuren als Ausgangssubstanzen leicht darstellbar⁸⁾ und die Synthesen als Analogiereaktionen erfolgversprechend schienen.

Die Versuche nach der Methode von Kägi führten bei der 4-Amino-nicotinsäure nur bis zum Säurechlorid, das sich, in Übereinstimmung mit Befunden von Herz und Murty⁹⁾, mit Diazomethan jedoch nicht zum Diazoketon umsetzen ließ; aus 3-Amino-isonicotinsäure konnte kein Säurechlorid erhalten werden¹⁰⁾.

Zur Darstellung der für die von Sucharda gewählte 2. Heumannsche Indigosynthese erforderlichen Pyridylglycin-*o*-carbonsäuren versuchten wir zunächst die Kondensation der entsprechenden Aminopyridincarbonsäuren mit Chloressigsäure. Das von Gabriel und Colman¹¹⁾ als *N*-[4-Carboxy-pyridyl-(3)]-glycin (10) beschriebene Kondensationsprodukt aus 3-Amino-isonicotinsäure (9) und Chloressigsäure erwies sich jedoch als Betain (11)¹⁰⁾.

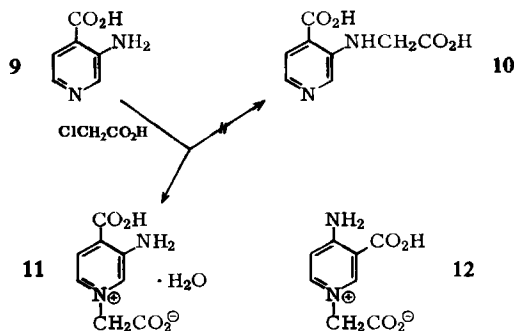
7) H. Kägi, Helv. chim. Acta **24**, 1471, 141 E (1941).

8) S. Gabriel und J. Colman, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1358, 2832 (1902); B. Fels, ebenda **37**, 2140 (1904); G. Goldschmiedt und H. Strache, Mh. Chem. **10**, 156 (1889); A. Kirpal, ebenda **23**, 239 (1902).

9) W. Herz und D. R. K. Murty, J. org. Chemistry **26**, 122 (1961).

10) D. Hunsdiecker, Diplomarb., Univ. Göttingen 1963.

11) S. Gabriel und J. Colman, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2834 (1902).



Das Gleiche gilt auch für das Kondensationsprodukt (**12**) aus 4-Amino-nicotinsäure mit Chloressigsäure. Schon das Auftreten der beiden NH-Valenzschwingungen einer primären Aminogruppe bei 3420 und 3280/cm in **11** und der für Betaine charakteristischen Carbonylfrequenz bei 1620–1650 und 1360–1385/cm (in **11** und **12**) sowie die einstufigen Titrationskurven ($\text{p}K_s = 3.2$ (**11**) bzw. 3.3 (**12**)) weisen deutlich auf die Pyridinbetainstruktur hin.

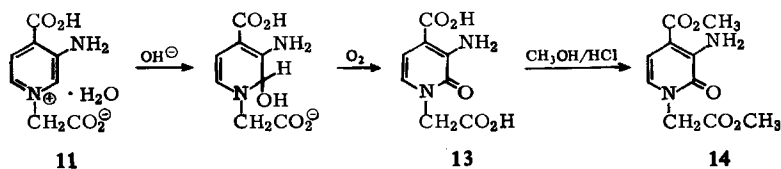
Phenyl- und Pyridylglycin-*o*-carbonsäuren zeigen dagegen nur *eine* NH-Valenzschwingung bei ca. 3250–3400/cm sowie Carbonylfrequenzen bei 1710–1720/cm; ihre Titrationskurven sind zweistufig. Eine Ausnahme bildet hier allerdings die *N*-Phenyl-glycin-*o*-carbonsäure¹⁰⁾.

Die Alkalischemelze der vermeintlichen Pyridylglycin-*o*-carbonsäuren führte nicht zu den gewünschten Diazaindigos; bei Verbindung **11** traten folgende Zersetzungsprodukte auf: Ammoniak, 3-Amino-isonicotinsäure und als Hauptprodukt eine Verbindung vom Schmp. 260–262°. In Übereinstimmung mit der aus der Analyse gewonnenen Summenformel $(\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3)_n$, dem IR-Spektrum (νNH_2 3472, 3355; $\nu\text{C}=\text{O}$ 1735 (CO_2H aliph.), 1683 (CO_2H arom.), 1650 (Pyridon); $\nu\text{C}=\text{C}$ 1580/cm (Pyridon)) sowie den Eigenschaften des durch Veresterung erhaltenen Diesters der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ (**14**) nehmen wir an, daß es sich hier um die 3-Amino-4-carboxy-pyridon-(2)-(oder(6))-essigsäure-(1) (**13**) handelt. Die Carbonylfrequenzen der Säure (**13**) bei 1650/cm bzw. bei 1658/cm des Diesters (**14**) konnten nach Literaturdaten¹²⁾ sowie durch Vergleich mit dem Spektrum der α -Pyridon-*N*-essigsäure und deren Ester dem Pyridoncarbonyl zugeordnet werden. Die Entstehung von **13** läßt sich durch Oxydation des 3-Amino-isonicotinsäure-betains **11** in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff¹³⁾ erklären, wahrscheinlich mit folgendem Reaktionsweg (vgl. l. c.¹⁴⁾):

¹²⁾ L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, S. 205, Methuen u. Co. Ltd., London 1958.

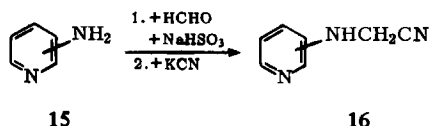
¹³⁾ H. Decker, *J. prakt. Chem.* [2] **47**, 28 (1893); E. Klingsberg, *Pyridine and its Derivatives II*, S. 34, Interscience Publishers, Inc., New York, London 1961.

¹⁴⁾ E. Klingsberg, *Pyridine and its Derivatives III*, S. 597, Interscience Publishers, Inc., New York, London 1962.

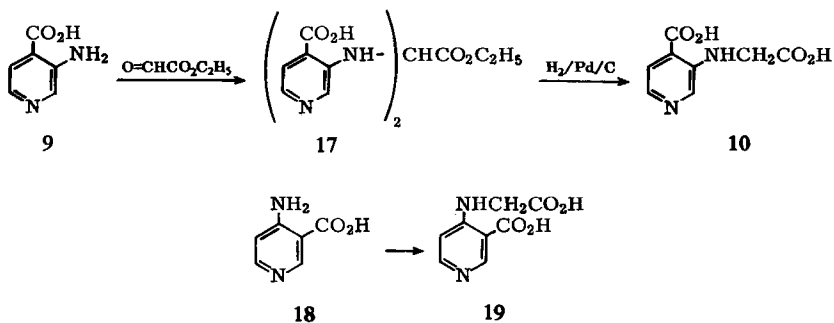


Der beobachtete Verlauf der Kondensation eines substituierten Aminopyridins mit Chloressigsäure wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß allgemein bei Aminopyridinen der Pyridinstickstoff stärker basisch und stärker nucleophil ist als der Aminostickstoff. Nur die sterische Behinderung des Pyridinstickstoffs durch die *o*-ständige Carboxylgruppe konnte bei der Umsetzung der 3-Amino-picolinsäure (1) mit Chloressigsäure zum Glycin 2 führen.

Zur Darstellung der Pyridylglycin-*o*-carbonsäuren kommen danach nur Reaktionen in Frage, die den Pyridinstickstoff unbeteiligt lassen. Hier bietet sich die Methode von *Ohta* und *Masaki*¹⁵⁾ an, nach der Aminopyridine (15) mit dem Hydrogensulfid-Additionsprodukt des Formaldehyds umgesetzt werden und anschließend durch Cyanhydrinsynthese zum Nitril des Pyridylglycins (16) reagieren. Die von uns eingesetzten Aminopyridin-carbonsäuren und deren Ester zeigten jedoch keine Reaktion und wurden aus dem Reaktionsgemisch nahezu quantitativ zurückgewonnen.



Durch eine präparativ besonders einfache Synthese konnten *Fugger*, *Tien* und *Hunsberger*¹⁶⁾ aus 3-Amino-pyridin durch Umsetzung mit Glyoxylsäureester und anschließende Hydrierung des Reaktionsproduktes das *N*-[Pyridyl-(3)]-glycin herstellen. Wir übertrugen diese Synthese auf 3-Amino-isonicotinsäure (9) und 4-Aminonicotinsäure (18) und erhielten ohne Isolierung eines Kondensationsproduktes (17) die Pyridylglycin-*o*-carbonsäuren 10 und 19 in Ausbeuten bis zu 95%, bezogen auf 9 bzw. 18.



¹⁵⁾ M. Ohta und M. Masaki, Bull. chem. Soc. Japan 33, 649, 1150 (1960).

¹⁶⁾ J. Fugger, J. M. Tien und J. M. Hunsberger, J. Amer. chem. Soc. 77, 6604 (1955); M. Augustin und H. Dehne, J. prakt. Chem. 13, 118 (1961).

Hierzu wurden die Aminopyridin-carbonsäuren in wenig Wasser suspendiert und mit überschüssigem Glyoxylsäureester versetzt. Nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure wurde sofort über 10-proz. Pd/C-Katalysator hydriert. Da die Reaktion durchweg heterogen verläuft — Ausgangs- und Endprodukt sind im Lösungsmittel unlöslich — dauerte die Wasserstoffaufnahme fünf Stunden bis zu zweieinhalb Tage. Nach Beendigung der Reaktion ließen sich die Pyridylglycin-*o*-carbonsäuren leicht isolieren. Sind sie durch unvollständige Umsetzung noch mit den Aminopyridin-carbonsäuren verunreinigt, so lassen sie sich durch fraktionierte Fällung sowie über die gut kristallisierenden Hydrochloride von diesen trennen. In manchen Fällen war auch die im allgemeinen während der Hydrierung infolge der Gegenwart von Salzsäure eintretende Verseifung des Esters nicht vollständig verlaufen.

Die Identifizierung der Pyridylglycin-*o*-carbonsäuren erfolgte durch ihre charakteristischen IR-Spektren (Tab. 1), durch Analyse sowie weitere Umsetzung.

Tab. 1. Charakteristische Frequenzen der Pyridylglycin-*o*-carbonsäuren (krist. in KBr)

	νNH (cm ⁻¹)	$\nu\text{C}=\text{O}$ (cm ⁻¹)
<i>N</i> -[2-Carboxy-pyridyl-(3)]-glycin (2)	3440, 3270	1713
<i>N</i> -[4-Carboxy-pyridyl-(3)]-glycin (10)	3260	1730
<i>N</i> -[3-Carboxy-pyridyl-(4)]-glycin (19)	3210 3120	1710—1670

Schmilzt man das so erhaltene *N*-[4-Carboxy-pyridyl-(3)]-glycin (10) bzw. *N*-[3-Carboxy-pyridyl-(4)]-glycin (19) bei 270—300° mit Kaliumhydroxyd, löst den roten Schmelzkuchen in Wasser und stumpft mit Schwefelsäure auf pH 9 ab, so erhält man nach Luftoxydation dieser Kalium-azaindoxylat-Lösungen den 6.6'- und den 5.5'-Diaza-indigo. Beide lassen sich, ebenso wie das 4.4'- und 7.7'-Isomere, durch Sublimation bei 200° im Hochvakuum reinigen.

Tab. 2. νNH - und $\nu\text{C}=\text{O}$ -Frequenzen sowie Lichtabsorptionsdaten von Indigo und den vier isomeren Diazaindigos

	IR-Daten		Lichtabsorption	
	νNH (cm ⁻¹)	$\nu\text{C}=\text{O}$ (cm ⁻¹)	λ_{max} (m μ)	cm ⁻¹
	(krist. in KBr)		(in Äthanol)	
Indigo	3246	1630	606	16 500
4.4'-Diaza-indigo	3320	1635	600	16 660
5.5'-Diaza-indigo	3230	1642	549	18 220
6.6'-Diaza-indigo	3380	1645	629	15 980
7.7'-Diaza-indigo	3270	1633	556	17 980

Für das Auge unterscheiden sich die vier isomeren Diazaindigos in charakteristischer Weise: Die 4.4'-Diaza-Verbindung ist von der unsubstituierten Stammverbindung, dem Indigo, praktisch nicht zu unterscheiden, das 6.6'-Isomere erscheint noch tiefer blau. Dagegen zeigt der 5.5'-Diaza-indigo ein leicht blautichiges Rot, das 7.7'-Diaza-Isomere ist rotviolett. Diesen Farbunterschieden entsprechen die Frequenzwerte der längstwelligsten Absorptionsbande ihrer Elektronenspektren (vgl. Tab. 2): Sie zeigen die von Sadler⁴⁾ hervorgehobene Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten:

man findet beim 6.6'-Diaza-indigo eine bathochrome Verschiebung von 520/cm, beim 5.5'- und 7.7'-Diaza-indigo dagegen eine hypsochrome Verschiebung von 1720/cm bzw. 1480/cm gegenüber Indigo selbst (gemessen in Äthanol). Die schwach hypsochrome Verschiebung des 4.4'-Diaza-indigos von 160/cm fällt aus dieser Reihe heraus, wie auch der bathochrome Effekt des 6.6'-Diaza-indigos nur recht schwach gegenüber den Verschiebungen der in 5.5'- und 7.7'-Stellung azasubstituierten Indigos ist; steht der Aza-Stickstoff in *meta*-Stellung zur NH-Gruppe, so wirkt sich offenbar seine Elektronenakzeptoreigenschaft nur geringfügig auf die für den längstwelligen Übergang verantwortliche mesomere Elektronenverschiebung vom Amino-Stickstoff zum Carbonylsauerstoff aus.

Die IR-Spektren der vier Diazaindigos stehen im Einklang mit den von *Sadler*⁴⁾, *Weinstein* und *Wyman*¹⁷⁾ sowie *Klessinger* und *Lüttke*¹⁾ an Indigoiden beobachteten Regelmäßigkeiten: Die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Frequenzen bei 1633–1645/cm sprechen in allen vier Fällen für eine zwischenmolekulare $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrückenbindung. Auch die νNH -Frequenzen des 5.5'- und 7.7'-Diaza-indigos bei 3230 und 3270/cm deuten auf eine zwischenmolekular assoziierte NH-Gruppe; die hohe νNH -Frequenz des 4.4'- und 6.6'-Diaza-indigos dagegen paßt nicht in dieses Bild. Da die Azasubstitution nicht mit einem sterischen Effekt verknüpft ist, findet man bei 7.7'-Diaza-indigo nicht die bei den anderen Indigoiden mit voluminösen Substituenten in 7.7'-Stellung beobachtete νNH -Frequenz einer freien, nicht assoziierten NH-Gruppe bei 3400/cm und auch nicht die entsprechende $\nu\text{C}=\text{O}$ -Frequenz bei 1650/cm. Damit ist ein weiterer Beweis für die in den 7.7'-substituierten Indigoiden sonst vorliegende sterische Behinderung der Ausbildung von zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken erbracht.

In einer künftigen Arbeit sollen die spektroskopischen Befunde mit den HMO-Daten der vier symmetrischen Diazaindigos verglichen werden. Außerdem soll über die Veränderung des Substituentencharakters des Pyridinstickstoffs durch Methylquaternierung und deren Einfluß auf die Spektren berichtet werden.

Wir danken Herrn Dr. G. Spittler für die Aufnahme von Massenspektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die großzügige Gewährung von Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit Perkin Elmer Spektrometern, Modell 125 bzw. Modell 237, an KBr-Preßlingen, die Lichtabsorptionsspektren mit einem Perkin Elmer-Spektralphotometer Modell 137 UV gemessen. Auf die Angabe der Extinktionskoeffizienten wurde verzichtet, da die Löslichkeit der Indigoide so gering ist, daß nur schwierig Lösungen definierter Konzentration hergestellt werden können.

Alkalisplaltung des 3-Amino-isonicotinsäure-betains 11: In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler erwärmte man 2 g **11**¹⁰⁾ mit konz. wäßr. *Natronlauge* unter ständigem Stickstoffstrom, den man durch einige ccm 2*n* HCl in einer Vorlage perlen ließ. Nach 2 Stdn. wurde

¹⁷⁾ J. Weinstein und G. M. Wyman, J. Amer. chem. Soc. 78, 2387 (1956).

die Reaktion abgebrochen und die salzsaure Lösung (aus der Vorlage) i. Vak. zur Trockne abgedampft. Der farblose Rückstand ließ sich durch Sublimation i. Hochvak. reinigen und durch das IR-Spektrum (νNH_4^{\oplus} 3134, 3030; $\delta\text{NH}_4^{\oplus}$ 1400/cm) als *Ammoniumchlorid* identifizieren.

Die braune, stark alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad eingedampft. Ein Teil der stark konzentrierten Lösung wurde in einer Kutscher-Stuedel-Apparatur 2 Tage mit Äther extrahiert. Aus der äther. Lösung fielen schon nach kurzer Zeit gelbe Nadeln aus, die nach Schmp. (306°) und IR-Spektrum mit *3-Amino-isonicotinsäure* identisch sind.

Der Rest der Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand konnte man durch Extraktion mit Methanol in einer Soxhlet-Apparatur eine Verbindung vom Schmp. 260–262° isolieren. Sie ist nur schwer löslich in organischen Solventien und läßt sich aus heißem Wasser in feinen Nadeln kristallisieren.

Gef. C 41.88 H 4.47 N 12.33 O 41.32

Hierfür läßt sich folgende Summenformel berechnen:

$\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3$, Mol.-Gew. 115 bzw. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$, Mol.-Gew. 230

Die Molekulargewichtsbestimmung, kryoskopisch in Borneol ($k = 35.8$), ergab im Mittel ein Mol.-Gew. von 120. Aus der potentiometrischen Titration erhielt man einen pK -Wert von 3.85. Einwaage 46.9 mg (in 30 ccm Wasser); Verbrauch an 0.1 n NaOH 4.3 ccm. Das hieraus berechnete Äquivalentgewicht ist 110.

IR: νNH_2 3472, 3355/cm; Assoziationsbanden: 2915 mit Schultern bei 2597, 2500; $\nu\text{C}=\text{O}$ 1735, 1683 (aliphat. und aromat. CO_2H); 1650 (Pyridon); γCH 809, 777, 748/cm.

Methylester der Verbindung 13:13 wurde mit *Methanol* in Gegenwart von *Chlorwasserstoffgas* verestert. Der *Methylester 14* läßt sich aus *Methanol* umkristallisieren und schmilzt bei 145°.

Gef. C 50.42 H 5.20 N 11.82 O 32.56

Hierfür erhält man die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$, Mol.-Gew. 240. Der Molekülpeak des Massenspektrums liegt bei 240.

IR: νNH_2 3496, 3367; $\nu\text{C}=\text{O}$ 1751, 1686; $\nu\text{C}=\text{O}$ oder $\nu\text{C}=\text{C}$ (Pyridon) 1658; γCH 813, 774, 726/cm.

4-Amino-nicotinsäure-betain-hydrochlorid 12·HCl: 1 g *4-Amino-nicotinsäure (18)*, 0.72 g *Chloressigsäure* und 1.28 g *Natriumcarbonat* wurden in 36 ccm Wasser 4 Stdn. erwärmt. Nach dem Erkalten fügte man konz. Salzsäure hinzu und engte die Lösung auf die Hälfte ein. Man ließ einige Zeit bei 0° stehen, wobei sich farblose Nadeln abschieden, die abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert wurden. Schmp. 265°. Ausb. 1.3 g (77%, bez. auf **18**).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}$ (232.5) Ber. C 41.35 H 3.87 Cl 15.3 N 12.0

Gef. C 41.35 H 4.26 Cl 15.8 N 12.0

IR: νNH_2 3413, 3322; $\nu\text{C}=\text{O}$ 1727, 1694/cm.

4-Amino-nicotinsäure-betain 12: Zu der Lösung des vorstehenden *Hydrochlorids* in wenig Wasser gab man die äquiv. Menge *Natriumcarbonat* und ließ $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem siedenden Wasserbad stehen. Beim Abkühlen fielen farblose Kristalle vom Schmp. 270° aus. Ausb. zwischen 50 und 70%, bez. auf das Hydrochlorid.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ (196.2) Ber. C 48.95 H 4.07 N 14.28 Gef. C 48.87 H 4.17 N 14.36

IR: νNH 3344; $\nu\text{C}=\text{O}$ 1715 und 1686 mit Schultern; $\nu\text{C}=\text{O}$ (CO_2^{\ominus}) 1655, 1385/cm.

N-[4-Carboxy-pyridyl-(3)]-glycin (**10**) nach *Fugger, Tien* und *Hunsberger*¹⁶⁾ sowie *Augustin* und *Dehne*¹⁶⁾: Eine Suspension von 1.38 g 3-Amino-isonicotinsäure (**9**) in 5 ccm Wasser wurde mit 2.0 g Glyoxylsäure-äthylester (Darstellung nach *Vargha* und *Reményi*¹⁸⁾) und 12 ccm konz. Salzsäure vermischt und sofort über 0.15 g Pd/C(10%)-Katalysator bei Normaldruck und Raumtemperatur hydriert. Frühestens nach 2 Stdn., spätestens nach 1½ Tagen, war die erforderliche Menge Wasserstoff (250 ccm) aufgenommen. Die gelbgraue Suspension wurde mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich die Säure löste. Zur Verseifung noch vorhandenen Esters hielt man das Filtrat noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad, säuerte dann mit 2*n* HCl an, wobei **10** in gelblichen Flocken ausfiel. Es löst sich nur wenig in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Am besten wird es durch mehrmaliges Lösen in Alkali und Ausfällen mit verd. Säure gereinigt. Schmp. 280° (Zers.). Die Ausbeuten lagen durchschnittlich bei 95%, bez. auf **9**.

C₈H₈N₂O₄ (196.2) Ber. C 48.95 H 4.08 N 14.28 Gef. C 48.89 H 4.15 N 14.25

IR: νNH 3260; Assoziationsbanden 2630, 2125; νC=O 1730/cm.

Erwärmt man **10** in halbkonz. Salzsäure, so fällt nach dem Erkalten das Hydrochlorid vom Schmp. 270° aus.

N-[3-Carboxy-pyridyl-(4)]-glycin (**19**) wurde wie bei **10** dargestellt. Schmp. 310° (Zers.). Im allgemeinen verlief die Reaktion mit 4-Amino-nicotinsäure (**18**) nicht so glatt, die Ausbeuten schwankten zwischen 40 und 90%, je nach dem, ob die Reaktion vollständig verlaufen war. Das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt **18** konnte durch fraktionierte Fällung fast quantitativ zurückgewonnen werden.

C₈H₈N₂O₄ (196.2) Ber. C 48.95 H 4.08 N 14.28 Gef. C 48.87 H 4.29 N 14.26

IR: νNH 3210, 3120; νC=O 1710–1670/cm.

4.4'-Diaza-indigo (**4**), dargestellt nach *Sucharda*⁶⁾: Ausb. 25–30%, bez. auf *N*-[2-Carboxy-pyridyl-(3)]-glycin (**2**). Die Reinigung erfolgte durch Sublimation bei 180° i. Hochvak. sowie über das Hydrochlorid der Leukoverbindung⁶⁾.

IR: νNH 3320; νC=O 1635; Gerüstfrequenzen 1594, 1488/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 600 mμ (16660/cm), 313.5 (31900), 249 (40200).

7.7'-Diaza-indigo (**8**), dargestellt nach *Kägi*⁷⁾: Ausb. 35%, bez. auf das Diazoketon **6. 8** ließ sich durch Sublimation bei 170° i. Hochvak. reinigen.

IR: νNH 3270, 3180; νC=O 1633; Gerüstfrequenzen 1612, 1579, 1488/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 556 mμ (17980/cm), 312 (32050), 238 (42100).

6.6'-Diaza-indigo: 6.0 g Kaliumhydroxyd und 2 ccm Wasser wurden in einem Nickeltiegel auf dem Sandbad bis auf 200° erhitzt. Zu der klaren Schmelze gab man 2.0 g *N*-[4-Carboxy-pyridyl-(3)]-glycin (**10**) und heizte das Sandbad langsam bis 300° auf. Diese Temperatur wurde so lange konstant gehalten, bis eine dunkelrote Schmelze entstanden war. Nach dem Erkalten löste man den Schmelzkuchen in 40 ccm Wasser und stimpfte mit halbkonz. Schwefelsäure auf pH 9 ab. Sofort bildete sich auf der Oberfläche der Lösung eine dunkelblaue Haut des Indigos; nach mehrstdg. Durchsaugen von Luft durch diese Lösung schieden sich 120 mg 6.6'-Diaza-indigo aus. Es wurde abfiltriert, mit viel heißem Wasser gewaschen und zur Reinigung i. Hochvak. bei 200° sublimiert. Ausb. 15–20%. Bei allzu starker Luftzufuhr während der Oxydation trat häufig Zersetzung des zunächst entstehenden Indigos ein. Dies läßt sich nach dem von *Cotson* und *Holt*¹⁹⁾ vorgeschlagenen Mechanismus der Indigo-Oxydation erklä-

¹⁸⁾ *L. Vargha* und *M. Reményi*, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1068.

¹⁹⁾ *S. Cotson* und *S. J. Holt*, Proc. Roy. Soc. [London] **148 B**, 516 (1958).

ren, wonach in den Oxydationslösungen ein Überschuß an H_2O_2 entstehen kann, welcher dann Indigo zu Isatin und Anthranilsäure weiteroxydiert.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (264.2) Ber. C 63.63 H 3.05 N 21.21 Gef. C 64.3 H 3.10 N 21.18

IR: ν_{NH} 3380; $\nu_{\text{C=O}}$ 1645/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 629 m μ (15980/cm), 270 (37050).

5.5'-Diaza-indigo stellte man analog *6.6'-Diaza-indigo* dar. Aus der schwach alkalischen Lösung der Schmelze fällt der *5.5'-Diaza-indigo* in rotviolettten Flocken aus. Er wurde mit heißem Wasser gewaschen und i. Hochvak. bei 200–220° sublimiert. Die Ausbeuten lagen bei 25–30%, bez. auf **19**.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (264.2) Ber. C 63.63 H 3.05 N 21.21 Gef. C 63.95 H 3.02 N 20.90

IR: ν_{NH} 3230; $\nu_{\text{C=O}}$ 1642/cm.

UV (Äthanol): λ_{max} 549 m μ (18220/cm), 257 (38900).

[366/65]