

XVI. Über 7-Pyr-oxindol, 7-Pyr-isatin und 7,7'-Di-pyr-indigo¹⁾

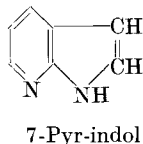
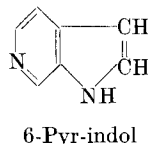
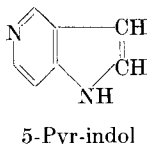
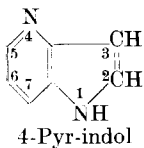
von H. Kägi.

(18. X. 41.)

Oxindole und Isatine mit einem Pyridinring anstelle des Benzolrings sind noch nicht bekannt. Dagegen sind mehrfach Versuche zur Herstellung entsprechender Indoxyle beschrieben worden. So berichteten *F. Reindel*²⁾ und *E. Sucharda*³⁾ über ein Pyr-indoxyl, bzw. eine Pyr-indoxylsäure. *H. Finger* und *F. Kraft*⁴⁾ und *A. E. Tschitschibabin*⁵⁾ wiesen jedoch nach, dass diese Verbindungen der „Pyr-imidazol“-Reihe angehören, was später von *F. Reindel* und *H. Rauch*⁶⁾ bestätigt wurde. *E. Sucharda*⁷⁾ erhielt ferner eine 4-Pyr-indol-2-carbonsäure als Zwischenprodukt, die er, ohne sie zu isolieren, weiterverarbeitete. Ob das 4,6-Dimethyl-5-pyr-indoxyl von *E. Koenigs* und *H. Kantrowitz*⁸⁾ tatsächlich die angegebene Konstitution aufweist, erscheint noch nicht gesichert, da es sich nicht zu dem entsprechenden Indigo oxydieren liess.

Zur Herstellung solcher Pyr-indolderivate, bei denen sich der Pyridinstickstoff in 7-Stellung zum Stickstoff des Pyrrolkerns befindet, schien der Weg über die 2-Amino-pyridin-3-essigsäure (III) aussichtsreich. Wie in einer vorhergehenden Arbeit von *K. Miescher* und *H. Kägi*⁹⁾ gezeigt wurde, gelang aber ihre Darstellung unter Anwendung der *Arndt-Eistert*'schen Reaktion auf 2-Amino-3-diazoacetylpyridin (I) nicht. Wir untersuchten nun, ob man nicht von

¹⁾ Zu der hier vorgeschlagenen Nomenklatur sei bemerkt, dass vom zweikernigen Grundkörper „Pyr-indol“, einem mit Pyridin kondensierten Pyrrol, folgende 4 Isomeren denkbar sind:



Die Numerierung erfolgt zweckmässig vom Pyrrolstickstoff aus. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich stets um Derivate des 7-Pyr-indols. Gemäss obiger Formulierung werden solche Verbindungen, die dem Oxindol, Isatin oder Indigo entsprechen, als 7-Pyr-oxindol, 7-Pyr-isatin bzw. 7,7'-Di-pyr-indigo bezeichnet.

²⁾ *F. Reindel*, B. **57**, 1381 (1924).

³⁾ *E. Sucharda*, C. **1924**, II, 659.

⁴⁾ *H. Finger* und *F. Kraft*, B. **57**, 1950 (1924).

⁵⁾ *A. E. Tschitschibabin*, B. **57**, 2092 (1924).

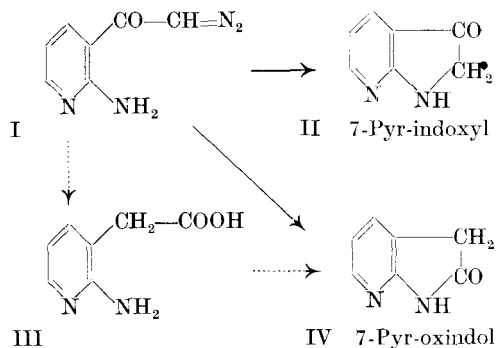
⁶⁾ *F. Reindel* und *H. Rauch*, B. **58**, 393 (1925).

⁷⁾ *E. Sucharda*, B. **58**, 1724 (1925).

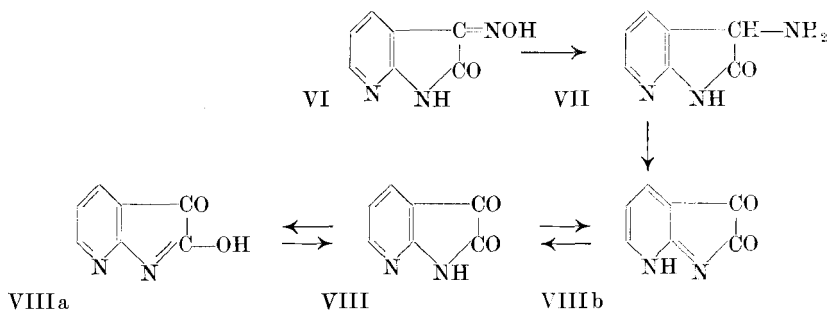
⁸⁾ *E. Koenigs* und *H. Kantrowitz*, B. **60**, 2097 (1927).

⁹⁾ *K. Miescher* und *H. Kägi*, Helv. **24**, 1471 (1941).

diesem Diazoketon aus auf anderem Wege und zwar direkt unter Abspaltung von Stickstoff, sei es zum 7-Pyr-indoxyl (II) oder gegebenenfalls unter intermediärer Umlagerung zum 7-Pyr-oxindol (IV) gelangen könne. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen erreichten wir in der Tat dieses Ziel. Wurde nämlich das Diazoketon mit einer organischen tertiären Base, z. B. Dimethylanilin, erhitzt, so fand ab 125° eine flotte Stickstoffentwicklung statt. Bei weiterem Erhitzen bis 180° wurde die abgespaltene Gasmenge annähernd quantitativ. Nach Entfernung des Dimethylanilins konnte aus dem Reaktionsprodukt eine wasserlösliche, in Nadeln krystallisierende Substanz vom Smp. 175° von der erwarteten Zusammensetzung $C_7H_6ON_2$ isoliert werden.

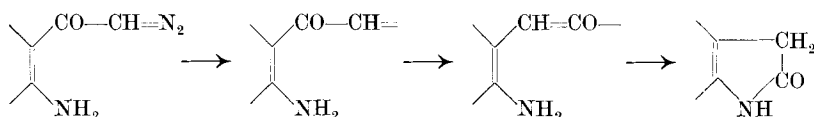


Wäre 7-Pyr-indoxyl (II) vorgelegen, so hätte sich die Substanz leicht zum 7,7'-Di-pyr-indigo (XI) oxydieren lassen müssen. Dies war aber nicht der Fall. Hingegen gab sie mit salpetriger Säure eine schwerlösliche ziegelrote Verbindung vom Smp. $252-254^{\circ}$, der in Analogie zu der vom Oxindol her bekannten Reaktion¹⁾ die Konstitution des 7-Pyr-isatin-3-oxims (VI) zukommen musste. In der Substanz vom Smp. 175° lag somit das 7-Pyr-oxindol (IV) vor, welches das innere Anhydrid der 2-Amino-pyridin-3-essigsäure (III) darstellt.



¹⁾ A. Baeyer und C. A. Knop, A. **140**, 34 (1866).

Offenbar findet in Gegenwart tertiärer Basen selbst in Abwesenheit von Silberoxyd, Umlagerung mit nachfolgendem Ringschluss statt:

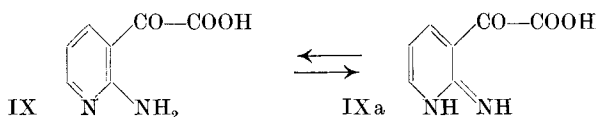


Dieses Ergebnis war überraschend, liess sich doch das Diazo-keton (I) einer normalen *Arndt-Eistert'schen* Reaktion nicht unterziehen.

Die Überführung des Oxims (VI) in 7-Pyr-isatin (VIII) gelang in ähnlicher Weise, wie *A. Baeyer*¹⁾ Isatin-3-oxim in Isatin umwandelte. Das Oxim (VI) wurde mit Zinn und Säure zum 3-Amino-7-pyr-oxindol (VII) reduziert und letzteres nach Entfernung der Zinnionen mit Schwefelwasserstoff als Dihydrochlorid resp. Dihydrobromid isoliert. Diese Salze schmolzen bei 201° bzw. 197° unter Zersetzung.

Zur Oxydation der Amino-Verbindung bewährte sich Eisen(III)-chlorid am besten. Wurde eine konzentrierte Lösung des Amino-pyr-oxindol-di-hydrochlorides oder -di-hydrobromides tropfenweise mit einer Eisen(III)-chlorid-Lösung versetzt, so färbte sie sich intensiv fuchsinrot, um nach Verbrauch von 2 Mol Eisen(III)-chlorid braun-gelb zu werden. Auf Zusatz von Natriumacetat fiel das 7-Pyr-isatin (VIII) in goldgelben Krystallen aus, die sich ab 190° schwarz färbten und zwischen 225—230° schmolzen. Einfacher liess sich das 7-Pyr-isatin gewinnen, wenn man das Oxim mit Zinkstaub statt mit Zinn reduzierte und die Reaktionslösung direkt mit Eisen(III)-chlorid oxydierte.

Das 7-Pyr-isatin löst sich mit roter Farbe in verdünnten Alkalien auf. Nach kurzem Stehen dieser Lösung entfärbt sie sich; durch Ansäuern lässt sich eine schwach gelbliche Säure ausfällen. Sie krystallisiert aus Wasser in Nadeln, die beim Trocknen zu einem Pulver vom Zersetzungspunkt 197—199° zerfallen. Es handelt sich um die 7-Pyr-isatinsäure (2-Amino-pyridin-3-glyoxylsäure IX).



Das 7-Pyr-isatin wird somit durch Alkalien ähnlich aufgespalten wie Isatin. Es geschieht dies aber sehr viel leichter. So genügt dazu bereits halbstündiges Kochen mit Wasser ohne Alkalizusatz. Während aus der Isatinsäure mit Hilfe von Mineralsäuren das Isatin unschwer

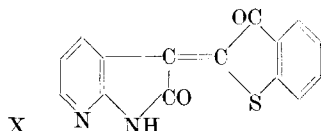
¹⁾ *A. Baeyer* und *C. A. Knop*, A. **140**, 37 (1866); *A. Baeyer*, B. **11**, 1228 (1878).

wieder zurückgewonnen werden kann, lässt sich bei der Pyr-isatinsäure der Ringschluss nur sehr unvollkommen (z. B. durch Erhitzen im Vakuum) bewerkstelligen. Es hängt dies wohl mit der viel geringeren Basizität der sich in 2-Stellung befindlichen Aminogruppe zusammen. Übrigens ist für die 7-Pyr-isatinsäure (IX) auch die tautomere Form IXa in Erwägung zu ziehen, während z. B. für 7-Pyr-isatin (VIII) auch die beiden weiteren tautomeren Formeln VIIla und VIIlb zu berücksichtigen sind.

Durch Schütteln von thiophenhaltigem Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur 7-Pyr-isatin erhielt man, analog wie mit Isatin, eine prächtige Indophenolreaktion. Die Schwefelsäureschicht färbte sich dabei tief violett und wurde nach längerem Stehen dunkelblau.

Beim Kochen von 7-Pyr-isatin mit einer methanolischen Lösung von Hydroxylamin-acetat schieden sich hellgelbe Blättchen aus. Sie schmolzen bei 250° unter Zersetzung und waren, trotz des Farbunterschiedes, identisch mit dem durch Nitrosieren von 7-Pyr-oxindol erhaltenen 7-Pyr-isatin-3-oxim (III).

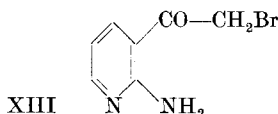
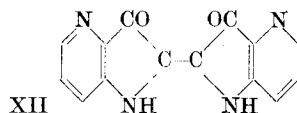
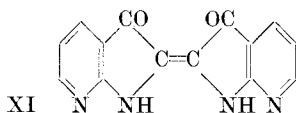
Liess man auf eine methylalkoholische Lösung des Pyr-isatins frisch gefällte 3-Oxythionaphthen-2-carbonsäure unter Zusatz weniger Tropfen Sodalösung bei gelinder Wärme einwirken, so erstarrte das Ganze infolge der Ausscheidung eines roten, etwas gallertigen Farbstoffes der Formel X. Entsprechend dem Thio-indigo-scharlach bezeichnen wir ihn als Thio-7-pyr-indigo-scharlach.



Der neue Farbstoff kann aus Glykol-monomethyläther umgelöst werden und lässt sich zu einer gelben Lösung verküpen. Baumwolle und Wolle färben sich darin gelb und werden an der Luft scharlachrot.

Bei der Einwirkung organischer tertiärer Basen auf 2-Amino-3-diazoacetyl-pyridin (I) bildete sich, wie oben ausgeführt wurde, durch intramolekulare Umlagerung 7-Pyr-oxindol (IV). 7-Pyr-indoxyl (II) konnte dabei nicht nachgewiesen werden. Dagegen ergab sich, dass bei der Umsetzung des Diazoketons (I) mit verdünnter Schwefelsäure, aber auch mit organischen Säuren, wie sie in der Mitteilung von *K. Miescher* und *H. Kägi* beschrieben ist, neben dem 2-Amino-3-oxacetyl-pyridin bzw. dessen Estern, das 7-Pyr-indoxyl (II) entstanden sein musste. Wurden nämlich die entsprechenden, wässrigen Mutterlaugen mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Luft behandelt, so schieden sich in geringer Menge violette Flocken ab; die alle Eigenschaften eines indigoartigen Farbstoffes aufwiesen. Beim

Erhitzen des Diazoketons mit sehr verdünnter Schwefelsäure entstand er in einer Ausbeute bis zu 20 % der Theorie. Zweifellos handelt es sich hier um den 7,7'-Di-pyr-indigo (XI), den *F. Reindel*¹⁾ und *E. Sucharda*²⁾ vergeblich darzustellen versucht hatten. Dem letzteren Forscher war es später gelungen³⁾, den isomeren Pyr-indigo (XII) zu synthetisieren, den er δ -Pyr-indigo



nennt, während ihm nach unserer Nomenklatur die Bezeichnung 4,4'-Di-pyr-indigo zusteht. Versuche, den neuen Farbstoff auf anderem Wege, z. B. durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem 2-Amino-3-bromacetyl-pyridin (XIII) und nachfolgende Oxydation des entstandenen 7-Pyr-indoxyls, in grösserer Menge darzustellen, schlugen bis jetzt alle fehl.

Der mit Luft ausgeblasene, abgesogene und getrocknete 7,7'-Di-pyr-indigo bildet ein rotvioletttes Pulver. Wird er nach dem Absaugen mit heissem Wasser und dann mit Methanol ausgewaschen, so verdichtet er sich zu einem dunkelblauen Pulver, das beim Reiben metallischen Glanz annimmt. Der Farbstoff schmilzt über 290°, ist in Wasser nicht, in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus hochsiedenden Solventien konnte er nicht umkrystallisiert werden; er scheint sich dabei zu zersetzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst den 7,7'-Di-pyr-indigo mit rotgelber Farbe. Mit nicht zu verdünnter Salzsäure übergossen, geht er in ein rostrotes, in Wasser unlösliches Hydrochlorid über. Mit viel Wasser wird es hydrolysiert und verwandelt sich wieder in den violettblauen Farbstoff.

In Soda und verdünntem Ammoniak löst sich der Farbstoff nicht, wohl aber in verdünnter Natronlauge. Aus der braungelben Lösung kann aber kein Di-pyr-indigo mehr regeneriert werden. Im Gegensatz zum 4,4'-Di-pyr-indigo, der von Natronlauge erst nach einigem Stehen zerstört wird, erfolgt hier die Zersetzung offenbar sehr rasch. Zum Verküpen des 7,7'-Di-pyr-indigos mit Dithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) dürfen deshalb nur schwache Basen wie Carbonate oder Ammoniak verwendet werden. Am besten bewährt hat sich eine etwa 5-proz. Kaliumcarbonatlösung. Dabei muss man aber in der Wärme arbeiten, weil sich sonst die Leukoverbindung in braunen Flocken ausscheidet.

¹⁾ *F. Reindel*, B. **57**, 1381 (1924).

²⁾ *E. Sucharda*, C. **1924**, II, 659.

³⁾ *E. Sucharda*, B. **58**, 1724 (1925).

Aus einer solchen Küpe färbt sich Wolle oder Baumwolle braun an und wird an der Luft violett. Gegen verdünnte Mineralsäuren und Ätzalkalien sind diese Färbungen naturgemäss nicht beständig.

Zusammenfassung: Es wird gezeigt, dass man ausgehend von 2-Amino-3-diazoacetyl-pyridin zu Vertretern der bisher unbekannten Klasse der 7-Pyr-indole, dem 7-Pyr-oxindol, dem 7-Pyr-isatin und über das (nicht isolierte) 7-Pyr-indoxyl zum 7,7'-Di-pyr-indigo gelangen kann. Damit reiht sich den bisherigen Methoden zur Herstellung von indigoiden Verbindungen ein neuer Weg an.

Experimenteller Teil.

7-Pyr-oxindol (IV).

8,10 g 2-Amino-pyridin-3-diazo-methylketon (I) und 50 cm³ Dimethylanilin wurden unter Rühren aufgeheizt. Bei ca. 120° begann sich Stickstoff zu entwickeln. Die Gasabgabe wurde bei weiterem Erhitzen stürmischer und hörte bei ca. 180° nahezu auf. Innerhalb 20 Minuten waren etwa 1200 cm³ Stickstoff abgespalten worden. Beim Abkühlen erstarrte das dunkelrote Reaktionsmittel zu einem Brei, wahrscheinlich einer Doppelverbindung des Dimethylanilins mit Pyr-oxindol. Nachdem das Dimethylanilin mit Dampf abgeblasen war, wurde die abgekühlte wässrige Lösung von viel Harz abgegossen, mit Kohle behandelt und im Vakuum zur Trockne verdampft. Es hinterblieben 5,6 g = 83,5 % der Theorie einer dunkelroten Krystallmasse. Durch Anreiben mit 6 cm³ Methanol und Absaugen erhielt man das 7-Pyr-oxindol als rotes bis rotgelbes Pulver vom Smp. 170—173°. Ausbeute 4,12 g = 61,5 % der Theorie. Nach mehrfachem Umlösen aus Essigester oder Wasser unter Kohlezusatz bildete das 7-Pyr-oxindol fast farblose Nadeln vom Smp. 175°.

4,786 mg Subst. gaben 11,02 mg CO₂ und 1,85 mg H₂O

2,106 mg Subst. gaben 0,400 cm³ N₂ (22°, 729 mm)

C₇H₆ON₂ Ber. C 62,65 H 4,51 N 20,90%

Gef. „ 62,80 „ 4,33 „ 21,08%

Einmal rein, ist das 7-Pyr-oxindol beständig. Es ist in kaltem Wasser und Essigester mässig, in Methanol und Äthanol leicht löslich.

7-Pyr-isatin-3-oxim (VI).

Eine Lösung von 3,68 g 7-Pyr-oxindol in der 10-fachen Menge 2-n. Essigsäure versetzte man unter leichter Kühlung mit 9,5 cm³ 4-n. Natriumnitritlösung. Nach kurzer Zeit schied sich das 7-Pyr-isatin-3-oxim als ein feiner, unlöslicher Körper ab. Es wurde abgesogen und mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 4,22 g = 94 % der Theorie und der Schmelzpunkt war 251°. Das 7-Pyr-isatin-3-oxim bildete ein ziegelrotes, in allen organischen Lösungsmitteln schwer- bis unlösliches Pulver. Durch Umlösen aus

sehr verdünnter Salzsäure wurde es in braun-roten Blättchen vom Zersetzungspunkt 252—254° erhalten.

1,537 mg Subst. gaben 0,352 cm³ N₂ (23°, 741 mm)

C₇H₅O₂N₃ Ber. N 25,77 Gef. N 25,71%

Setzte man das Pyr-oxindol, statt in Essigsäure, in Salzsäure mit Natriumnitrit um, so war das entstandene Oxim gelbbraun. Noch heller gefärbt erhielt man es durch Umsetzung von Hydroxylamin mit 7-Pyr-isatin (s. d.).

3-Amino-7-pyr-oxindol (VII).

Zu einer Aufschlammung von 7-Pyr-isatin-3-oxim in 20 Teilen 2-n. Salz- oder Bromwasserstoffsäure wurde überschüssige Zinnwolle gegeben. Unter leichter Erwärmung ging das Oxim in Lösung. Nach mehrstündigem Stehen leitete man in die mit Wasser stark verdünnte Reduktionslösung Schwefelwasserstoff bis zur völligen Ausfällung der Zinnionen ein. Das Filtrat wurde im Vakuum vorsichtig verdampft, das zurückbleibende Salz mit Alkohol angerieben und abgesogen. Die so erhaltenen Di-hydrohalogenide des 3-Amino-7-pyr-oxindols sind in Wasser leicht löslich und nicht sehr beständig. Besonders das Di-hydrochlorid konnte nie analysenrein gewonnen werden. Wurde es in wenig Wasser aufgeköcht, so erhielt man eine rote Lösung. Auf Zusatz von Alkohol fiel nur eine geringe Menge eines Salzes wieder aus, das sich als Mono-hydrochlorid erwies. Zur Analyse wurde die wässrige Lösung der Salze mit Silbernitratlösung nach Zusatz von Salpetersäure titriert.

3-Amino-7-pyr-oxindol-mono-hydrochlorid.

99 mg Subst. verbrauchten 5,40 cm³ 0,1-n. AgNO₃

C₇H₇ON₃·HCl Ber. Cl 19,1 Gef. Cl 19,4%

3-Amino-7-pyr-oxindol-di-hydrobromid.

144,8 mg Subst. verbrauchten 9,30 cm³ 0,1-n. AgNO₃

C₇H₇ON₃·2 HBr Ber. Br 51,5 Gef. Br 51,4%

7-Pyr-isatin (VIII).

a) Aus 3-Amino-7-pyr-oxindol (VII). Man löste 1,55 g (0,005 Mol) 3-Amino-7-pyr-oxindol-dihydrobromid in 2 cm³ Wasser auf und versetzte in kleinen Anteilen mit einer 42-proz. wässrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung. Nach den ersten Tropfen war die Lösung dunkelblaurot. Es wurde mit dem Zusatz des Eisen(III)-chlorids immer so lange gewartet, bis die Reaktion auf Kaliumjodid-Stärkekleister verschwunden war. Nach Zusatz von 2,9 cm³ (2,8 cm³ = 0,01 Mol) blieb obige Testreaktion bestehen und die Lösung war braungelb. Durch 2,7 g krystallisiertes Natriumacetat wurde die freie Mineralsäure abgestumpft und beim Reiben schied sich ein goldgelbes Pulver aus, das manchmal durch ein feines dunkelrotes Nebenprodukt orange gefärbt war. Die Rohausbeute betrug 0,58 g = 78%

der Theorie. Zur Reinigung muss das 7-Pyr-isatin sehr rasch aus dem 50-fachen Volumen Wasser umgelöst werden. Man erhält es so in etwa 40—45 % der Theorie.

Das 7-Pyr-isatin fällt aus Wasser in gelben Krystallen aus, die sich ab 190° schwarz färben und zwischen 225 und 230° zu zersetzen beginnen. Sie sind überall schwer löslich. Für einen Teil 7-Pyr-isatin braucht es zur Lösung bei Siedehitze etwa 50 Teile Wasser, 50 Teile 50-proz. Alkohol, 90 Teile absoluten Alkohol, 60 Teile Methanol oder 100 Teile Aceton. In Benzol oder Toluol ist die Substanz unlöslich.

6,440 mg Subst. gaben 13,37 mg CO₂ und 1,64 mg H₂O

1,097 mg Subst. gaben 0,192 cm³ N₂ (22°, 727 mm)

C₇H₄O₂N₂ Ber. C 56,74 H 2,72 N 18,93%

Gef. „ 56,62 „ 2,85 „ 19,24%

b) Aus 7-Pyr-isatin-3-oxim (VI). Einfacher liess sich das 7-Pyr-isatin auf folgende Weise darstellen:

0,815 g (0,005 Mol) aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiertes Oxim wurden in 6 cm³ (0,03 Mol) 5-n. Salzsäure aufgeschlemmt. Nun setzte man unter leichter Kühlung Zinkstaub zu, bis das gesamte Oxim in Lösung gegangen war. Nach dem Filtrieren wurde wie oben beschrieben mit 34-proz. Eisen(III)-chloridlösung oxydiert, wozu 3,9 statt berechnet 3,7 cm³ gebraucht wurden. Auf Zusatz von 2,04 g (0,015 Mol) krystallisiertes Natriumacetat schieden sich 0,54 g rohes 7-Pyr-isatin (= 73 % der Theorie) ab. Durch Umlösen aus Wasser wurden hieraus 0,36 g (= 48,5 % der Theorie) an reiner Ware erhalten.

7-Pyr-isatinsäure (2-Amino-pyridin-3-glyoxylsäure IX).

In verdünnten Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten löst sich 7-Pyr-isatin mit roter Farbe. Die Lösungen in Laugen bleiben nur wenige Sekunden rot und werden dann fast farblos, während diejenigen in Carbonaten in der Kälte etwas länger gefärbt bleiben. Beim Ansäuern einer solchen farblos gewordenen alkalischen Lösung mit verdünnter Mineralsäure fiel die 7-Pyr-isatinsäure in schwach gelblich gefärbten Blättchen oder Nadeln aus. Sie lässt sich aus Wasser umlösen, zerfällt beim Trocknen unter Krystallwasser-Abgabe zu einem Pulver und schmilzt dann bei 197—199° unter Zersetzung.

5,944 mg Subst. gaben 11,01 mg CO₂ und 1,83 mg H₂O

1,231 mg Subst. gaben 0,183 cm³ N₂ (21°, 728 mm)

C₇H₆O₃N₂ Ber. C 50,58 H 3,65 N 16,87%

Gef. „ 50,52 „ 3,45 „ 16,54%

Die Verseifung des 7-Pyr-isatins zur 7-Pyr-isatinsäure erfolgt schon durch Wasser. 50 mg 7-Pyr-isatin wurden mit 2,5 cm³ Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückfluss gekocht. Aus der noch gelben Lösung, die stark sauer reagierte, krystallisierten 40 mg Pyr-isatinsäure aus.

Pyr-isatin konnte nicht mehr isoliert werden. Infolge dieser leichten Verseifbarkeit muss das Umlösen des Pyr-isatins aus Wasser sehr rasch erfolgen. Aus den Mutterlaugen lässt sich jeweils nur noch Pyr-isatinsäure gewinnen.

Präparativ liess sich die Pyr-isatinsäure nicht in ihr Anhydrid überführen. Lediglich beim Erhitzen im Vakuum wurde neben viel Zersetzungsprodukt eine geringe Menge Pyr-isatin als gelbes Sublimat erhalten.

Zur Charakterisierung des 7-Pyr-isatins wurden noch folgende Reaktionen ausgeführt:

1. Indophenolreaktion.

Beim Schütteln von rohem Benzol mit Schwefelsäure und einer Spur Pyr-isatin färbt sich die Säure intensiv violett, ebenfalls, aber langsamer und weniger schön, bei Zusatz von Pyr-isatinsäure statt Pyr-isatin, woraus geschlossen werden kann, dass unter diesen Umständen wenigstens teilweise ein Ringschluss zum Isatin intermediär stattfindet.

2. 7-Pyr-isatin-3-oxim (VI) aus 7-Pyr-isatin.

0,25 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 0,50 g krystallisiertes Natriumacetat wurden unter Zusatz von 20 cm³ Methanol umgesetzt. Nach Abfiltrieren des Kochsalzes fügte man der Methanollösung 0,30 g 7-Pyr-isatin zu und kochte $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad. Dabei schieden sich hellgelbe Blättchen aus. Sie schmolzen bei 250° unter Zersetzung und waren identisch mit dem auf anderem Wege gewonnenen 7-Pyr-3-isatoxim (VI).

1,343 mg Subst. gaben 0,303 cm³ N₂ (23°, 745 mm)

C₇H₅O₂N₃ Ber. N 25,77 Gef. N 25,51%

3. Thio-7-pyr-indigoscharlach (X).

0,30 g Pyr-isatin wurden in 25 cm³ Methanol heiss gelöst und die Lösung wieder abgekühlt. Nach Zugabe von 1 g der frisch aus dem Natriumsalz ausgefällten, noch feuchten 3-Oxy-thionaphthen-2-carbonsäure, etwas Wasser und 3—4 Tropfen 50-proz. Kaliumcarbonatlösung wurde leicht angewärmt. In kurzer Zeit war die Lösung durch Anscheidung eines roten Niederschlages erstarrt. Nach einigem Stehen wurde abgesogen und gut mit Wasser und Methanol ausgewaschen. Der Thio-7-pyr-indigoscharlach (X) bildet nach dem Trocknen eine rote Masse. Er kann, aus viel Glykol-monomethyläther umgelöst, in filzigen Nadelchen erhalten werden. In organischen Lösungsmitteln ist er schwer, in Wasser und verdünnten Säuren oder Alkalien unlöslich. In verdünnter Natronlauge wird unter Zusatz von Dithionit eine gelbe, sich leicht wieder oxydierende

Küpe erhalten. Wolle und Baumwolle färben sich darin hellgelb an und werden an der Luft schön scharlachrot.

1,820 mg Subst. gaben 0,162 cm³ N₂ (22°, 738 mm)

C₁₅H₈N₂O₂S Ber. N 10,00 Gef. N 10,00%

7,7'-Di-pyr-indigo (XI).

Zur Darstellung der 7,7'-Di-pyr-indigos bewährte sich folgende Methode:

8,1 g 2-Amino-3-diazoacetyl-pyridin (I) wurden in 50 cm³n. Schwefelsäure unter Zusatz von 200 cm³ Wasser gelöst und die Lösung so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelte. Nach dem Erkalten filtrierte man das ausgeschiedene Produkt ab und machte das Filtrat mit Ammoniak schwach alkalisch. Dann wurde sofort von den sich ausscheidenden braunen Flocken abgesogen und durch das Filtrat Luft geblasen. Der 7,7'-Di-pyr-indigo schied sich in violetten Flocken aus. Er wurde abgesogen, mit Methanol, heissem Wasser und wiederum mit Methanol ausgewaschen und getrocknet. Man erhielt ihn so als dunkelblaue amorphe Masse.

Zur Reinigung löste man den Di-pyr-indigo unter Zusatz von Dithionit in der 100-fachen Menge Wasser, die 5 Teile Kaliumcarbonat enthielt, in der Wärme auf. Man filtrierte, fällte den Farbstoff durch Einleiten von Luft wieder aus und isolierte ihn in der oben angegebenen Weise.

4,482 mg Subst. gaben 10,38 mg CO₂ und 1,41 mg H₂O

3,528 mg Subst. gaben 0,665 cm³ N₂ (23°, 743 mm)

C₁₄H₁₈N₄O₂ Ber. C 63,61 H 3,05 N 21,22%

Gef. „ 63,17 „ 3,52 „ 21,25%

Da der 7,7'-Di-pyr-indigo nicht krystallisiert, sondern nur umgefällt werden konnte, gelang die Reinigung nicht ganz befriedigend. Insbesondere enthielt er immer geringe Mengen Asche.

Die Mikroanalysen wurden unter der Leitung von Herrn Dr. *Gysel* in unserer analytischen Abteilung ausgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft
für Chemische Industrie in Basel,
Pharmazeutische Abteilung.
