

62. J. M. Morgan: Ueber einige Derivate der Ortho-nitro-zimmtsäure.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man zwei Moleküle des Natriumsalzes der *o*-Nitrozimmtsäure und ein Molekül Natriumcarbonat in Wasser auflöst — wozu eine beträchtliche Menge gehört, da *o*-nitrozimmtsäures Natrium bei Gegenwart von Natriumcarbonat in Wasser nur wenig löslich ist — und durch die Lösung einen mit Brom gesättigten Luftstrom treibt, bis sich das Brom im Ueberschuss befindet, so bildet sich hauptsächlich *o*-Nitrophenylbrommilchsäure mit geringen Mengen sekundärer Produkte und wenig harzartiger Materie. Die fremden Stoffe können grösstentheils durch Extraktion mit Aether entfernt werden, wonach beim Ansäuern nur ein aus *o*-Nitrophenylbrommilchsäure bestehender Niederschlag entsteht. Die von letzterem getrennte Mutterlauge liefert noch eine weitere Menge derselben Substanz. Um sie zu reinigen, wird vortheilhaft Schwefelkohlenstoff angewendet, welcher sie in der Wärme löst und nach dem Verdampfen als farblosen krystallinischen Rückstand hinterlässt, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt sie in rhombischen Tafeln.

Wird ihre ätherische Lösung mit wenig starken Ammoniaks behandelt, so scheidet sich alsbald ein krystallinisches Ammoniumsalz aus, welches sich in kaltem Alkohol oder Wasser sehr schwer, in heissem etwas mehr auflöst und aus seinen alkoholischen Lösungen in krystallinischer Form abscheidet. Die Substanz enthielt kein Brom und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_6$	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_5$
N	11.7	11.47	12.4 pCt.

Dieses Resultat stimmt besser auf die erstere Formel, das Ammoniumsalz der *o*-Nitrostygerinsäure, als auf das Ammoniumsalz der *o*-Nitrophenylglycidsäure. Das Kaliumsalz ist nur wenig in Wasser löslich, schwer in Alkohol; das Natriumsalz löst sich leicht in Wasser. Erhitzt man das Ammoniumsalz mit verdünnter Sodalösung, so wird es gelöst und scheidet sich beim Erkalten der Lösung unverändert in Nadeln wieder ab.

Vermöge dieser Eigenschaften ist es leicht die Substanz zu reinigen und erschien es deshalb völlig unnöthig, Ortho- und Paro-nitrozimmtsäure vor der Behandlung mit Brom von einander zu trennen. Das durch Einwirkung von Brom auf die Mischung beider in Aether gelösten Substanzen erhaltene Produkt behandelt man mit etwas starkem

Ammoniak und erschöpft den entstehenden Niederschlag mit Alkohol, wodurch alle oben beschriebenen Salze entfernt werden.

Der Rückstand wird dann mit warmer verdünnter Sodalösung aufgenommen und ein wenig Salmiak hinzugefügt, worauf beim Abkühlen das Ammoniumsalz im Zustande der Reinheit auskrystallisirt.

Die freie Säure löst sich in Alkohol und Aether und hinterbleibt beim Verdunsten derselben in farblosen, durchscheinenden rektangulären Prismen, welche bei 94° schmelzen; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich unter Grünfärbung. Durch die Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_6NO_6$
	I.	II.	
C	47.88	47.88	47.60 pCt.
H	4.20	4.09	4.00 »

Die erhaltenen Zahlen stimmen also mit den für die *o*-Nitro-styckerinsäure berechneten überein. Lässt man die Krystalle eine Weile im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so verlieren sie an Gewicht und werden undurchsichtig. Werden sie in warmem wasserfreien Chloroform gelöst, so scheidet sich Wasser aus und beim Erkalten scheiden sich rhombische Tafeln aus, welche bei $108-110^{\circ}$ schmelzen. Erhitzt man stärker, so tritt plötzliche Verpuffung ein und es hinterbleibt ein Rückstand, welcher etwas Indigo enthält. Dies charakterisirt die Substanz als *o*-Nitrophenyloxacrylsäure, welche Baeyer in diesen Berichten XIII, 2262, beschrieben hat.

Melikoff¹⁾ und Erlenmeyer²⁾ haben gezeigt, wie leicht Glycidsäure Wasser aufnimmt und in Glycerinsäure übergeht; auch wies Lipp darauf hin, dass Phenylglycidsäure die Elemente des Wassers fixirt und Styckerinsäure bildet. Es lag also nahe, diesen Versuch auch mit der *o*-Nitrophenylglycidsäure anzustellen. Doch spricht der niedrige Schmelzpunkt dieser Krystalle (94°) im Vergleich zur Styckerinsäure, $143-144^{\circ}$ nach Lipp, oder 117° nach Anschütz und Kinnicutt³⁾ und auch ihre Leichtlöslichkeit in Aether ein Gegensatz zu der Schwerlöslichkeit der Styckerinsäure gegen die Anschauung, dass diese beiden Substanzen ähnlich constituirt sind. Mit Eisenchlorid giebt es keine Farbreaktion wie die von Plöchl beschriebene Phenylglycidsäure.⁴⁾

Die Säure löst sich in Hydrat- oder Anhydritform leicht in Alkohol auf und giebt auf Zusatz von Ammoniak wieder das schwer lös-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 273.

²⁾ Diese Berichte XIV, 273.

³⁾ Diese Berichte XV, 537.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 2818.

liche Ammoniaksalz. Ihr Verhalten gegen rauchende Bromwasserstoffsäure ist eigenthümlich und interessant.

Bei einem Versuch wurden 7 g in kleinen Portionen zu 20 ccm rauchende Bromwasserstoffsäure gegeben. Die Temperatur stieg allmählich, überschritt jedoch nicht 30° und die Säure löste sich vollständig. Die Farbe ging in Grün über, bald wurde die Lösung undurchsichtig, während eine Ausscheidung von Krystallen begann, und nun fand eine allmähliche zwei Tage andauernde Entwicklung von Kohlensäure statt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Gemisch über Asbest filtrirt und hierdurch ein ungelöster Rückstand erhalten, welcher aus drei Substanzen bestand, während das Filtrat von röthlich-gelber Farbe beim Verdünnen einen gelben Niederschlag gab, welcher einen vierten Körper lieferte.

Die Hauptmasse der auf dem Filter befindlichen Substanz besteht aus *o*-Nitrophenylbrommilchsäure, welche sich leicht in kaltem Aether auflösen und durch Lösung in Schwefelkohlenstoff reinigen lässt. Sie krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten ihrer alkoholischen oder ätherischen Lösungen in rhombischen Tafeln, welche bei 135° schmelzen und bei der Analyse zu folgenden Zahlen führten:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8NO_5Br$
C	37.6	37.25 pCt.
H	2.9	2.76 »
Br	27.35	27.58 »

Die Krystalle dieser Säure erwiesen sich bei einem Vergleich mit den durch die Einwirkung von Brom auf *o*-Nitrozimmtsäure erhaltenen bei der mikroskopischen Untersuchung als völlig identisch. Wie die letztere bleibt sie bei der Verdunstung ihrer ätherischen Lösung als langsam krystallisirender Syrup zurück und giebt ebenfalls bei der Behandlung mit Ammoniak unmittelbar dasselbe schwer lösliche Glycidsalz. Der einzige bemerkbare Unterschied bestand darin, dass die durch die Einwirkung von Brom auf *o*-Nitrozimmtsäure erhaltene Substanz 10 oder 12 Grad höher schmolz als die andere, eine Differenz, welche leicht durch Verunreinigung herbeigeführt worden sein kann. Sie zersetzt sich durch kalte Lösungen von Alkalicarbonaten schnell und liefert die Glycidsäure.

Auf dem Filter bleiben zwei Substanzen zurück; die eine besteht augenscheinlich aus Indigoblau, die andere konnte davon durch Lösen in heissem Eisessig getrennt werden und krystallisirte beim Erkalten in Nadeln. Bei fortgesetztem Kochen mit Eisessig zersetzt sie sich und führt zu einer in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen, glänzenden grüngelbten Verbindung, deren Natur ich noch zu erforschen beab-

sichtige. Sie löst sich auch in heissem Aceton und krystallisirt daraus in Prismen. Die durch Eisessig erhaltenen Krystalle besitzen nach dem Trocknen an der Luft Seidenglanz und führten zu folgenden Zahlen:

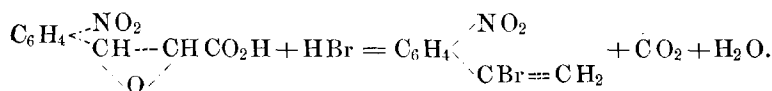
	Gefunden
C	41.9 pCt.
H	2.7 »
Br	24.2 »

Beim Erhitzen auf 100° verlieren sie ihren Glanz und entbinden langsam Essigsäure. Sie schmelzen etwas über 320° unter Schwarzfärbung. Schwer lösen sie sich in Aether, Alkohol und Wasser. Eine überaus charakteristische Eigenschaft derselben besteht darin, dass sie selbst in sehr verdünnten Lösungen bei dem geringsten Alkali-Ueberschuss einen dunklen indigblauen Niederschlag geben; doch ist derselbe nicht Indigo, da die Farbe durch Säuren zerstört wird und nur zum Theil bei der Zugabe von Alkali wieder erzeugt wird. Der blaue Niederschlag ist in neutralen Lösungsmitteln unlöslich. Mit der weiteren Untersuchung dieser Substanz bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Der gelbe Niederschlag, welcher beim Verdünnen des Filtrates erhalten wurde, lässt sich durch Behandlung mit kaltem Aether von Verunreinigungen befreien und wird dann aus heissem Aceton oder Essigäther umkrystallisirt. Nach einmaligem oder zweimaligem Wiederholen der Krystallisation ist er rein und bildet rektanguläre Prismen von glänzender scharlachrother Farbe. Er schmilzt bei 255° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in langen rothen Nadeln. Diese sind in Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leichter in Alkohol und schwierig in Aether. Die Analysen gaben folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für C ₈ H ₆ N ₂ O ₂ Br	für C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₄ Br ₂
C	42.9	42.85	42.1	42.3 pCt.
H	2.3	2.28	2.6	2.2 »
Br	35.0		35.0	35.2 »

Wenn die Verbindung nach der ersteren Formel zusammengesetzt ist, so würde sie nach folgender Gleichung entstehen können:



Möglicherweise bildet sich hierbei *o*-Nitrophenyldibrompropionsäure als Zwischenprodukt, welches dann in *o*-Nitrobromstyrol, Brom-

wasserstoffsäure und Kohlensäure gespalten wird, ähnlich wie es Erlenmeyer bei der Phenyldibrompropionsäure fand.¹⁾

Die andere Formel setzt voraus, dass zwei Moleküle von Nitrobromstyrol unter Austritt von je einem Atom Wasserstoff vereinigt werden — wobei der durch den Sauerstoff entfernte Wasserstoff zur Umwandlung der *o*-Nitrophenylglycidsäure in Indigo verwendet wird.

63. R. Nietzki: Ueber die bei gleichzeitiger Oxydation von Paradiaminen und Monaminen entstehenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 28. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor etwa einem Jahre habe ich²⁾ gezeigt, dass die Farbstoffe, welche durch kalte Oxydation eines Gemenges gleicher Moleküle von Paradiaminen und Monaminen entstehen, sich durch Reduktion in Basen überführen lassen, welche als Amidoderivate des Diphenylamins aufzufassen sind.

So wurde durch Reduktion des von Bindschedler dargestellten Dimethylphenylengrüns das Tetramethyldiamidodiphenylamin, aus dem durch Oxydation von Paraphenylendiamin bei Gegenwart von Anilin entstehenden Körper, den ich der Kürze halber mit dem Namen Phenylenblau bezeichnen will, das schon früher von mir aufgefundene Paradiamidodiphenylamin, erhalten.

Als einige Zeit nach meiner Publikation Hr. Bernthsen³⁾ die richtige Zusammensetzung des Methylenblaus feststellte, und diesem analoge Farbstoffe aus dem Thiodiphenylamin darstellte, hat das Tetramethyldiamidodiphenylamin die Aufmerksamkeit verschiedener, über die Constitution von Farbstoffen speculirender Chemiker auf sich gezogen.

Zuerst war es Hr. Majert⁴⁾, welcher ein Verfahren zur Darstellung von Methylenblau, durch Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylamins in schwefelwasserstoffhaltiger Lösung, zu Patent anmeldete. Die Anmeldung enthält eine Reihe von recht gut ersonnenen Fabrikationsmethoden, und ist ausserdem reichlich mit Formelgleichungen und Constitutionsformeln illustriert.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 308.

²⁾ Diese Berichte XVI, 464.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1025.

⁴⁾ Patentanmeldung Kl. 22, M. 2684, III.