

Alle diese Verbindungen sind flüssig, in Aetzalkalien unlöslich, mit Brom und salpetriger Säure reactionsunfähig. Die Ausbeute an diesen Substanzen ist sehr klein und die Reinigung sehr schwierig. Die Untersuchung dieser Nitrokörper ist noch nicht beendet.

Nowaja-Alexandria (Russland), den  $\frac{12.}{24.}$  März 1891.

### 170. Karl Heumann: Ueber Diäthylindigo und *o*-Toluolindigo.

(Eingegangen am 3. April.)

Nach Auffindung der Indigosynthese mittelst Phenylglycocoll<sup>1)</sup> prüfte ich selbstverständlich alsbald auch das Verhalten der Homologen des Phenylglycocolls und anderer Substitutionsproducte und Analoga desselben. Hierbei ergab sich der Erwartung entsprechend, dass in der That viele aromatische Glycine beim Erhitzen mit Alkalien oder alkalischen Erden Leukokörper liefern, die bei ihrer Oxydation durch Luft oder andere Oxydationsmittel in Homologe resp. Analoge des gewöhnlichen Indigos übergehen.

Die erhaltenen Resultate der ziemlich umfangreichen Arbeit beabsichtige ich später im Zusammenhang zu publiciren und habe mir das durch die erwähnte Reaction aufgeschlossene Untersuchungsgebiet in üblicher Weise vorbehalten<sup>2)</sup>. Um noch etwas näher den Umfang meiner Arbeiten kenntlich zu machen, seien von den zahlreichen Indigokörpern, welche sich aus aromatischen Glycinen durch Schmelzen mit Alkalien erhalten lassen, einstweilen nur folgende zwei Repräsentanten<sup>3)</sup> näher erwähnt.

#### Diäthylindigo.

Aromatische Glycine, deren Imidwasserstoff durch Alkyle ersetzt ist, lassen sich im Allgemeinen analog dem Phenylglycin durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf secundäre Amine erhalten. Eine andere Darstellungsweise besteht im Erhitzen von Phenyl-, Toluyl- u. s. w. Glycin mit Haloidalkylen, am besten unter Zusatz von Natriumcarbonat.

<sup>1)</sup> D. Pat. No. 54626 vom 5. Mai 1890. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

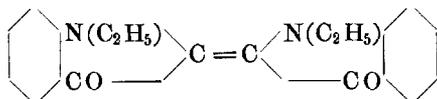
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3045 und 3435.

<sup>3)</sup> D. Pat. Anm. B. 10998 vom 14. Aug. 1890. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

Aethylphenylglycin,  $C_6H_5N(C_2H_5) \cdot CH_2COOH$ , aus Mono-äthylanilin und Chloressigsäure gewonnen, bildet ein dickes gelbes, in Wasser etwas lösliches Oel. Aus ihm kann ein Indigokörper erhalten werden, welcher wahrscheinlich identisch ist mit dem von A. von Baeyer<sup>1)</sup> durch Reduction des Pseudoisatin- $\alpha$ -Oximdiäthyläthers dargestellten Diäthylindigo.

Wird das Aethylphenylglycin mit Aetzkali genau in der für Phenylglycin früher angegebenen Weise verschmolzen, dabei rasch die Temperatur auf etwa  $360^0$  gesteigert und dann nur einige Minuten auf dieser Höhe gehalten, so liefert die abgekühlte braunrothe Schmelze nach dem Auflösen in Wasser und Oxydiren durch Luftenleiten ein dunkelblaues Pulver, welches sich vom gewöhnlichen Indigo schon dadurch unterscheidet, dass es in heissem Alkohol etwas löslich ist und dass die Lösung in siedendem Anilin eine blaugrüne Farbe besitzt. Die mit der Küpe zu erzielende Färbung ist ebenfalls grüner als diejenige des Indigos. Auch die Sulfosäure des Farbstoffes liefert eine grünstichigere Nüance als gewöhnlicher Indigocarmin.

Seiner Bildung nach wird diesem Diäthylindigo folgende Formel zukommen:



Hält man bei dem erwähnten Schmelzen des Aethylphenylglycins mit Alkali die Temperatur 15 — 20 Minuten bei  $280 - 330^0$ , so entsteht, wohl in Folge von Abspaltung der Aethylgruppe, beim Auflösen und Oxydiren auch ein Product, welches den Eigenschaften nach gewöhnlicher Indigo zu sein scheint.

#### *o*-Toluolindigo.

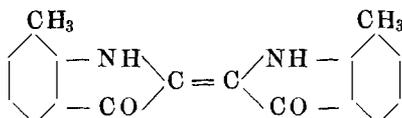
Wird *o*-Tolylglycin (nach Staats<sup>2)</sup> aus *o*-Toluidin und Monochloressigsäure darzustellen) mit Alkali (am besten etwa 2 Theile Aetzkali) erhitzt, so bildet sich bei  $300 - 350^0$  eine orangerothe Masse, welche beim Lösen in Wasser und Oxydiren durch Luftenblasen oder Zusatz von Oxydationsmitteln einen dunkelblauen Indigokörper abscheidet. Derselbe ist in Alkohol selbst in der Siedhitze sehr schwer löslich, färbt denselben aber tiefblau; in kaltem Anilin ist er auch nur schwer löslich, leichter in heissem Anilin und krystallisirt beim Erkalten aus dieser Lösung in feinen, kupferrothen Prismen. Wie gewöhnlicher Indigo liefert er eine Küpe und lässt sich durch Sulfuriren in wasserlösliche Form bringen. Die Sulfosäure kann aus der wässrigen Lösung durch Kochsalz abgeschieden werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2201.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 137.

Die Färbung, welche auf Baumwolle bei Anwendung der Küpe erzielt wird, ist ein wenig grünlicher als bei gewöhnlicher Indigoküpe; die Sulfosäure färbt dagegen Wolle aus saurem Bade mit weit rötherer Nüance, wie dies bei Indigcarmin der Fall ist.

Vielleicht ist der erwähnte Farbstoff identisch mit dem sogenannten Metamethylindigo der Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst, welcher aus Nitrometatolylaldehyd und Aceton erhalten wurde<sup>1)</sup>. Dem aus *o*-Tolylglycin gewonnenen Körper kommt seiner Bildung nach wohl die Formel zu:



Um sonst nicht zu vermeidende Verwechslung mit einem Indigokörper, dessen Imidwasserstoffatome substituirt sind, unmöglich zu machen, schlage ich vor, den aus *o*-Tolylglycin erhaltenen Farbstoff *o*-Toluolindigo zu nennen, die in den Imidgruppen substituirt Indigokörper aber nach dem Vorgang von Baeyer's als Dimethyl-, Diäthyl- etc. -indigo zu bezeichnen.

Nur durch eine analog und streng durchgeführte Namengebung wird es möglich sein, die grosse Reihe der nach meinem Verfahren darstellbaren Indigofarbstoffe und deren Derivate leicht und übersichtlich zu unterscheiden.

Zürich, techn.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

#### 171. Carl Hell und Chuna Kitrosky: Ueber die Bildung von Nitrilen bei der Oxydation mit Salpetersäure.

(Eingegangen am 3. April.)

Vor kurzer Zeit machte Wahlforss<sup>2)</sup> einige Mittheilungen über das Auftreten von Nitrilen in den Oxydationsproducten des Ricinusöls. Wir waren zu derselben Zeit mit der Oxydation grösserer Mengen von Ricinusöl zum Zwecke der Darstellung der höheren Dicarbonsäuren beschäftigt und hatten dabei auch die bei der Oxydation entstehenden flüchtigen Producte mit berücksichtigt, wobei wir zu ganz ähnlichen

<sup>1)</sup> D. Pat. No. 21683 vom 2. Juli 1882.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, Ref. 404.