

15. Aponarcein und Natriummethylat. Wird das nach den Angaben von Tambach und Jäger dargestellte Aponarcein in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat erwärmt, so tritt sofort intensive Rotfärbung ein. Verarbeitet man das Reaktionsprodukt in derselben Weise, wie vorstehend beschrieben, so läßt sich daraus Narcindonin neben Narcein isolieren.

28. Martin Freund und Adolf Wirsing: Zur Kenntnis des Di-*p*-dimethylamido-indigos.

[Mitteilung aus dem chem. Laborat. des physikal. Vereins und der Akademie zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1906.)

Gleich nach Bekanntwerden der Indigodarstellung aus Phenylglycin durch Verschmelzen mit Natriumamid haben wir einige Kernsubstitutionsprodukte der Phenylamidoessigsäure nach dieser Methode verarbeitet. Von den dabei erhaltenen Substanzen verdient der Di-*p*-dimethylamidoindigo einiges Interesse und soll nachstehend beschrieben werden.

Nitril des *p*-Dimethylamido-phenylglycins, (CH₃)₂N.C₆H₄.NH.CH₂.CN.

9 g *p*-Dimethylphenylendiamin, gelöst in ca. 60 ccm Alkohol, wurden mit der berechneten Menge von Blausäure (16.5 ccm Blausäure von 11 % Gehalt) und Formaldehyd (5.5 ccm von 37 % Gehalt) im Druckgefäß zwei Stunden auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Nitril in braungefärbten Krystallen ab, die, durch Umlösen gereinigt, nahezu farblose Nadeln, Schmp. 80—81°, liefern. Leicht löslich in Alkohol, Äther und den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

0.1688 g Subst.: 0.4234 g CO₂, 0.1162 g H₂O. — 0.2233 g Subst.: 47.5 ccm N (19°, 749 mm).

C₁₀H₁₃N₃. Ber. C 68.54, H 7.42, N 24.0.
Gef. » 68.40, » 7.64, » 24.1.

p-Dimethylamido-phenylglycin, (CH₃)₂N.C₆H₄.NH.CH₂.CO₂H.

10 g reines Nitril wurden mit der molekularen Menge wäßriger Kalilauge (21.2 ccm einer Lauge, die in 1 ccm 0.1512 g KOH enthält) ca. 40 Minuten gekocht, wobei unter Entweichen von Am-

moniak eine klare Lösung entstand. Dieselbe erstarrte, zum Sump eingedampft, zu Blättchen, welche, aus verdünnter Kalilauge unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert, silberglänzende Schüppchen ergaben. Die Substanz beginnt schon gegen 280° sich zu zersetzen, ist aber erst bei 308° völlig durchgeschmolzen.

0.4898 g Sbst.: 0.1840 g K₂SO₄.

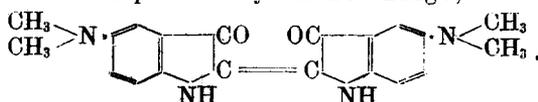
C₁₀H₁₃N₂O₂K. Ber. K 16.81. Gef. K 16.83.

Löst man das Salz in sehr wenig Wasser und fügt die berechnete Menge konzentrierter Essigsäure hinzu, so scheidet sich die Säure ab, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist und bei 182—183° schmilzt.

0.1306 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 754 mm).

C₁₀H₁₄N₂O₂. Ber. N 14.53. Gef. N 14.52.

Di-*p*-dimethylamido-indigo,



5 Teile Natriumamid wurden in einem Nickeltiegel zusammengeschmolzen, die Flamme entfernt und 3 Teile des trocknen Kaliumsalzes eingetragen. Dann wurde einige Minuten verrührt, und nach völligem Erkalten das Produkt in Wasser eingetragen. Die erhaltene Lösung filtriert man sofort und bläst Luft in das Filtrat, wobei sich der neue Körper in grünen Flocken abscheidet. Die Ausbeute ist gering, das Produkt aber sehr rein, so daß es direkt analysiert werden könnte.

0.166 g Sbst.: 0.4162 g CO₂, 0.086 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 20.6 ccm N (14°, 768 mm).

C₂₀H₂₀N₄O₂. Ber. C 68.96, H 5.76, N 16.09.

Gef. » 68.44, » 5.75, » 15.93.

Das Produkt zeigt keinen Schmelzpunkt und ließ sich — selbst im Vakuum — nicht sublimieren. In Alkohol ist es schwer mit schmutzig braungrünllicher Farbe löslich. Etwas reichlicher wird die Substanz mit schmutzig grüner Farbe von Amylalkohol und Toluol aufgenommen. Ziemlich gut löslich, und zwar mit schön grüner Farbe, ist sie in Chloroform, Aceton, Benzol, Nitrobenzol und Essigester. In verdünnten Säuren und auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit blauer Farbe. Die essigsäure Lösung färbt Wolle hellgrün, aus salzsaurem oder schwefelsaurem Bade zieht der Farbstoff nicht auf. Mit Natriumhydrosulfid läßt er sich leicht

verküpen und liefert dann auf Wolle eine grüne Färbung. Die salzsaure Lösung gibt mit Chlorzink ein schwer lösliches, in sehr feinen, violetten Nadelchen krystallisierendes Doppelsalz, welches durch reichlichen Wasserzusatz dissoziiert. Auch mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid entstehen schwer lösliche Doppelverbindungen.

29. Julius Tröger und Georg Puttkammer. Über gefärbte Hydrazin-sulfonsäuren.

(Eingegangen am 21. Dezember 1906).

In verschiedenen Mitteilungen¹⁾, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit anderen veröffentlicht hat, ist gezeigt worden, daß beim Einleiten von Schwefligsäure-Gas in eine Diazo-*m*-toluolsalzlösung eine blutrote Sulfonsäure entsteht, die nach ihren Eigenschaften und Umsetzungen als eine Hydrazinsulfonsäure einer Azoverbindung gemäß der Formel $C_7H_7 \cdot N:N \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ aufzufassen ist. Dieser abnorme Prozeß wird vermutlich in mehreren Phasen vor sich gehen, indem Schwefligsäure auf das obige Diazosalz erst reduzierend und sulfurierend einwirkt und dann sofort eine Kuppelung der hierbei entstehenden Hydrazinsulfonsäure $C_7H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ mit noch nicht in Reaktion getretenem Diazosalz erfolgt. Das Auffallende an einer solchen Sulfonsäure ist entschieden ihre blutrote Farbe, doch liegen ähnliche Beobachtungen von seiten der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. vor. Laut Patent No. 163447 ist genannte Firma zu gefärbten Hydrazinsulfonsäuren der Anthrachinonreihe gelangt, welche die SO_3H -Gruppe am Stickstoff gebunden enthalten. Der Weg, den genannte Firma zur Darstellung solcher Hydrazinsulfonsäuren einschlägt, ist der gleiche, den wir schon vor Erscheinen der obigen Patentmitteilung benutzt hatten, um die Konstitution unserer fraglichen Sulfonsäure aufzuklären. Wenn wir nunmehr diese Methode angeben, die wir hierzu anwandten und die im Grunde mit derjenigen der obengenannten Firma identisch ist, die aber schon von dem Einen von uns vor Jahren experimentell zum Aufbau der roten Sulfonsäure versucht wurde, so geschieht es nicht um nachträglich irgend welche Prioritätsansprüche bezüglich des Aufbaus gefärbter Hydrazinsulfonsäuren geltend zu machen, sondern lediglich, um den

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 297 und 72, 511, ferner Arch. u. Pharm. 244, 302—307, 307—312, 312—325 und 326—335. (Die in der Abhandlung Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 306 vermutete Konstitutionsformel erwies sich als falsch.)