

ist noch aufzuklären. Wie wir durch unsere Analysen festgestellt haben, ist sie nicht in der Zusammensetzung des Indigotins zu suchen — etwa einem größeren Sauerstoffgehalte desselben — wie man fälschlich auf Grundlage der nicht fehlerfreien Analysen von Dumas hätte annehmen können. Diesem können wir noch hinzufügen, daß nach unseren Versuchen, beim Sulfieren des Indigotins sich weder schweflige Säure entwickelt, noch Sauerstoff aus der Luft von dem Reaktionsprodukte aufgenommen wird.

Moskau, Chem. Labor. d. Drei-Bergen-Manufaktur  $\frac{27. \text{März}}{9. \text{April}}$  1908.

### 239. O. Hinsberg: Über Glykokoll- und Indol-derivate.

(Eingegangen am 6. April 1908.)

In früheren Abhandlungen <sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß die aromatischen Aminbasen mit Glyoxalnatriumbisulfit in zwei Richtungen reagieren können. Anilin, die Toluidine und Anilin-*o*-carbonsäure gehen beim Behandeln mit Glyoxalnatriumbisulfit in Derivate des Glykokolls  $R.NH.CH_2.CO.NH.R$  und  $R.NH.CH_2.COOH$  über. Ganz anders verhalten sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, *mono*-Alkylnaphthylamine und kernsubstituierte Naphthylamine <sup>2)</sup>; sie reagieren unter Ringschließung und Herstellung von sogenannten Indolsulfosäuren. Ihnen schließen sich die Monoalkylaniline, Methylanilin <sup>3)</sup> usw. an. Zu bemerken ist dabei, daß die Ringschließung nie zur ausschließlichen Reaktion wird, sondern daß neben ihr stets die erstgenannte, zu Glykokollderivaten führende, verläuft. Es schien mir von einigem Interesse, den Geltungsbereich der beiden Reaktionsgleichungen noch näher kennen zu lernen; in der vorliegenden Abhandlung sind daher die Einwirkungsprodukte von Glyoxal-natriumbisulfit auf einige kompliziertere, aromatische Amine, nämlich *p*-Aminophenol, Dimethyl-*p*-Phenylendiamin, 6-Amino-chinolin und Monomethyl-*p*-Phenetidin beschrieben.

Von diesen Verbindungen lieferte nur die letztgenannte eine Indolsulfosäure; Aminophenol und Dimethylphenylendiamin gehen

<sup>1)</sup> Hinsberg, diese Berichte **21**, 110 [1888]; **25**, 2545 [1892]; Hinsberg und Rosenzweig, diese Berichte **27**, 3253 [1894]; Hinsberg und Simeoff, diese Berichte **31**, 250 [1898]; vergl. auch Pschorr und Karo, diese Berichte **39**, 3140 [1906]; Pschorr und Kutzt, diese Berichte **33**, 217 [1905].

<sup>2)</sup> Pschorr und Kutzt, loc. cit.

<sup>3)</sup> Vergl. u. a. Rosenzweig, Dissertation, Berlin 1894.

ausschließlich in Derivate des Glykokolls über, und Aminochinolin verbindet sich mit Glyoxalnatriumbisulfit zu der Verbindung

$$\left( \text{CH} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H} \end{array} \right)_2$$

Diese letztere liefert einigen Aufschluß über den Mechanismus der hier angeführten Reaktionen. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich und wird durch gewisse Anzeichen bestätigt<sup>1)</sup>, daß die Einwirkung des aromatischen Amins auf Glyoxalnatriumbisulfit stets mit dem Ersatz einer oder der beiden Hydroxylgruppen durch den substituierten Ammoniakrest beginnt.

Ist die entstehende Verbindung, wie die eben erwähnte, sehr schwer löslich, so fällt sie aus der Reaktionsflüssigkeit aus und wird nicht weiter verändert. Bleibt sie in Lösung, so entsteht entweder durch Abspaltung von  $\text{NaHSO}_3$  und intramolekulare Atomverschiebung ein Glykokollderivat oder durch Ringschließung usw. ein Indolderivat.

Noch ein Wort über die Konstitution der sogenannten Indolsulfosäuren. Dieselben wurden bisher  $\text{A} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{C} \cdot \text{SO}_2\text{H} \\ \text{CH} \end{array}$  resp.  $\text{A} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{R} \\ \text{C} \cdot \text{SO}_2\text{H} \\ \text{CH} \end{array}$ ,

also als echte Sulfosäuren formuliert, entsprechend der bis vor kurzem herrschenden Auffassung der Aldehyd-Schwefligsäure-Verbindungen, welche gleichfalls als Sulfosäuren betrachtet wurden. Hier ist nun dank neueren Arbeiten<sup>2)</sup> ein Umschwung eingetreten: die Aldehydschwefligsäuren sind sehr wahrscheinlich Ester von der Formel

$$\text{R} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H} \end{array}$$

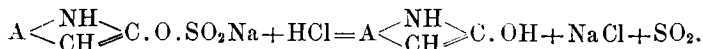
Man sieht leicht, daß dann aber auch die bisher sogenannten Indolsulfosäuren Schwefligsäureester des Oxindols<sup>3)</sup>  $\text{A} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H} \\ \text{CH} \end{array}$  sein müssen, und ich stehe nicht an, diese Formulierung heute schon für die genannten Verbindungen zu akzeptieren. Die bisher Naphthindolsulfosäure genannte Verbindung wäre also von jetzt ab Naphthoxindol-schwefligsäureester zu benennen usw.

<sup>1)</sup> z. B. die Färbungen, die einige Amine, wie  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , im ersten Moment beim Zusammentreffen mit dem Natriumsalz des Glyoxalbisulfits in wäßriger Lösung geben. Dieselben verschwinden nach einiger Zeit.

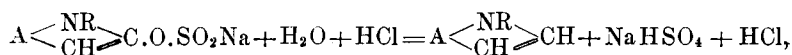
<sup>2)</sup> Reinking, Dehnel, Labhard, diese Berichte **38**, 1069 [1905]; Knövenagel, diese Berichte **37**, 4039 [1904]; Knövenagel und Lange, diese Berichte **37**, 4060 [1904].

<sup>3)</sup> Oder vielmehr des Pseudooxindols, denn Oxindol hat wahrscheinlich die Lactamform  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NHCO} \\ \text{CH}_2 \end{array}$ . Da hierüber aber noch keine volle Sicherheit herrscht, unterlasse ich es, die Unterscheidung jetzt schon zu machen.

Im allgemeinen erklären die neuen Formeln das chemische Verhalten der schwefelhaltigen Verbindungen besser, als die früheren, so z. B. den leichten Zerfall in Oxindole und Schwefligsäure beim Kochen der entsprechenden Alkalisalze mit Salzsäure:



Freilich werden nicht alle oxindolschwefligsauren Salze in dieser normalen Weise verseift; einige derselben zerfallen hierbei ganz oder teilweise in Schwefelsäure und ein Indol<sup>1)</sup>:



und dieser Vorgang scheint durch die alten Formeln ebensogut, wenn nicht besser, wie durch die neuen interpretiert zu werden.

### Phenyl-glykokoll.

Bisher ist als Produkt der Reaktion zwischen Anilin und Glyoxalnatriumbisulfit nur das Anilid der Anilidoessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CO.CH}_2.\text{NH.C}_6\text{H}_5$ , isoliert worden; daß dabei aber auch Phenylglykokoll,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CH}_2.\text{COOH}$ , entsteht wird durch das Folgende bewiesen.

20 g Glyoxalnatriumbisulfit wurden mit 15 g Anilin in wäßriger Lösung etwa 20 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf filtrierte man von dem ausgeschiedenen Phenylglykokollanilid ab (Gewicht des Rohprodukts 10.5 g) und dampfte das Filtrat zur Trockne. Der feste Salzurückstand wurde wiederholt mit 80-prozentigem Alkohol ausgekocht. Nach dem Eindampfen der alkoholischen Lösung hinterblieb ein fester Rückstand, der in wenig Wasser gelöst wurde, worauf man Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion zufügte. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Wasser die Eigenschaften des Phenylglykokolls. Ausbeute bei nicht sehr sorgfältigem Arbeiten 1.2 g.

### *p*-Oxyanilid der *p*-Oxyanilido-essigsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}).\text{NH.CO.CH}_2.\text{NH.C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ .

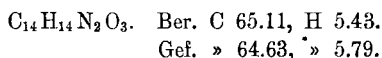
Gleiche Mol.-Gew. von *p*-Aminophenol und Glyoxalnatriumbisulfit werden in verdünnter alkoholischer Lösung während 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallbrei besteht im wesentlichen aus dem in der Überschrift angeführten Körper. Zur Reinigung wird er so oft aus verdünntem

<sup>1)</sup> Bisher zeigten methyl- und äthyl- $\beta$ -naphthoxindolschwefligsaures Natrium dies Verhalten. Diese Berichte **27**, 3255 [1894]; Pschorr und Karo, diese Berichte **39**, 3140 [1906].

Alkohol, eventuell mit etwas Tierkohle, umkrystallisiert, bis die sich abscheidenden Krystalle farblos sind.

Das so hergestellte Glykokollderivat bildet Nadeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind und bei 190° schmelzen. Es löst sich sowohl in Natronlauge zu einem leicht löslichen Natriumsalz, wie in Mineralsäuren; von den hierbei entstehenden Salzen ist das Chlorhydrat charakteristisch; es krystallisiert aus Wasser in farblosen, ziemlich schwer löslichen Nadelchen.

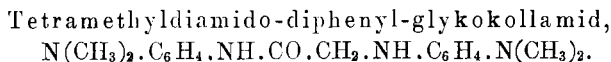
Beim Kochen des Glykokollderivats mit Eisenchlorid und etwas Salzsäure tritt Chinongeruch auf. Mit Ferricyankalium und Alkali wird eine dunkelbraune Fällung erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte des Gewichts des angewendeten *p*-Aminophenols.



#### *p*-Oxyphenyl-glycin.

Wird die nach dem Abfiltrieren der eben beschriebenen Verbindung verbleibende Flüssigkeit stark eingedampft, so krystallisiert das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz des *p*-Oxyphenylglycins in unreinem Zustande aus und kann durch Absaugen leicht isoliert werden. Durch Auflösen desselben in verdünnter Salzsäure erhält man eine in der Regel bräunlich gefärbte Lösung, die beim Verdunsten im Exsiccator farblose Nadeln des salzsauren *p*-Oxyphenylglycins abscheidet. Diese werden in Wasser gelöst und nach dem Filtrieren mit einer konzentrierten Auflösung von Natriumacetat versetzt. Das nach Verlauf von 12 Stunden abgeschiedene Glycinderivat ist schon nahezu rein; es kann durch Wiederholung der letzterwähnten Prozedur noch weiter gereinigt werden.

Die Verbindung zeigt die Eigenschaften des von Vater<sup>1)</sup> zuerst beschriebenen *p*-Oxyphenylglycins; den Zersetzungspunkt fand ich etwas niedriger wie Pauly<sup>2)</sup> ihn angibt, nämlich bei 240°, was wohl auf einen etwas geringeren Reinheitsgrad meines Präparates zurückzuführen ist.



Erwärmt man Glyoxalnatriumbisulfit (1 Mol.-Gew.) mit *p*-Aminodimethylanilin (1½ Mol.-Gew.) in wäßriger Lösung, so scheiden sich innerhalb 12 Stunden unter Entwicklung von Schwefligsäure Krystalle

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. **29**, 291.

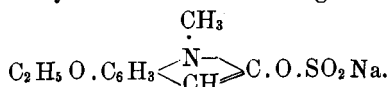
<sup>2)</sup> Ztschr. für angew. Chem. **1897**, 174.

der obigen Verbindung ab. Sie lassen sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht reinigen und werden so in glänzenden Blättchen erhalten, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Beim Verweilen an der Luft nehmen die Krystalle rasch eine bräunliche Färbung an. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 173°. Das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat färbt sich in Lösung mit wenig Eisenchlorid rot, mit einem Überschuß gelb. Zusatz von Natriumnitrit fällt aus der salzsauren Lösung ein gelbrotes Nitrosamin.

Die Reaktionsflüssigkeit enthält außer der beschriebenen Verbindung noch eine sehr leicht lösliche, wahrscheinlich das Natriumsalz der Amidosäure  $N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Eine oxindolschwellige Säure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

$C_{18}H_{24}N_4O$ . Ber. N 17.95. Gef. N 17.77.

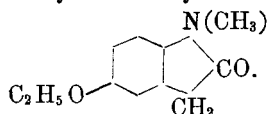
*p*-Äthoxy-*N*-methyl-oxindol-schwefligsaures Natrium,



Gleiche Mol.-Gewichte von Monomethylphenetidin und Glyoxalnatriumbisulfit werden in verdünnter, alkoholischer Lösung während 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach dem Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit auf ein kleines Volumen abgeschiedenen gelblichen Krystalle lassen sich bequem aus heißem Wasser umkrystallisieren und werden hierbei farblos. Sie sind schwer löslich in kaltem, mäßig löslich in heißem Wasser und zeigen alle Eigenschaften eines oxindolschwelligsauren Salzes, namentlich die leichte Verseifbarkeit durch Mineralsäure zu einem Oxindol und schwefliger Säure.

Im Filtrat der eingedampften Reaktionsflüssigkeit befindet sich noch eine zweite Verbindung, sehr wahrscheinlich das entsprechende Glykokollderivat  $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

*p*-Äthoxy-*N*-methyl-Oxindol,



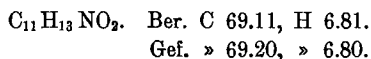
Eine heiße, konzentrierte, wäßrige Lösung der eben beschriebenen Verbindung wird, mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß versetzt, während 2—3 Minuten zum Sieden erhitzt. Hierbei entweicht Schwefligsäure, und das Äthoxymethyloxindol scheidet sich als rötliches Öl ab. Nach dem Erkalten fällt man es durch Zusatz von Natronlauge bis

zur alkalischen Reaktion völlig aus und krystallisiert das nun fest gewordene Produkt mehrfach aus Wasser und verdünntem Alkohol um.

Das so hergestellte Oxindolderivat krystallisiert aus Wasser, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, in dicken Prismen, aus verdünntem Alkohol in Nadelchen. Der Geschmack ist bitter und etwas kratzend. Von Alkohol und Äther wird die Verbindung leicht aufgenommen. Auch konzentrierte Salzsäure löst, anscheinend unter Salzbildung auf; dagegen bewirkt kochende Natronlauge, wenigstens bei kurzer Dauer der Einwirkung, keine Veränderung. Der Schmelzpunkt liegt bei 94°.

Isonitrosoderivat. Beim Behandeln einer konzentrierten, salzsauren Lösung des Oxindols mit Natriumnitrit entsteht eine rein gelbe Abscheidung, welche so unbeständig ist, daß sie sich, sowohl in der Reaktionsflüssigkeit, als auch nach dem Abfiltrieren auf dem Filter, innerhalb kurzer Zeit in ein intensiv rotes Pulver verwandelt. Dasselbe löst sich mit roter Farbe in Alkohol und zeigt den Schmp. 254° (unter Zersetzung).

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknet.



Glyoxalbisulfit-Amino-chinolin,



Wie schon erwähnt, bleibt die Reaktion zwischen Glyoxalnatriumbisulfit und dem 6-Aminochinolin in einem frühen Stadium stehen, falls man sie in wäßriger Lösung bei 100° verlaufen läßt; die beiden Hydroxylgruppen der Aldehydbisulfitverbindung werden dann einfach durch zwei substituierte Amidogruppen ersetzt. Das schließliche Reaktionsprodukt ist aber nicht etwa das Natriumsalz des Glyoxalbisulfitaminochinolins, sondern die freie Säure, welche als gelbes Pulver aus der Reaktionsflüssigkeit ausfällt. Offenbar wird das bei ihrer Abscheidung frei werdende Alkali von dem nicht in Reaktion getretenen Teil des Glyoxalnatriumbisulfits in irgend einer Weise aufgenommen.

Am besten leitet man die Darstellung deshalb so, daß man dieses im Überschuß anwendet und beispielsweise 1 Teil Amidochinolin mit 1½—2 Teilen Glyoxalnatriumbisulfit in wäßriger Lösung 20 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Will man einen Überschuß der Glyoxalverbindung vermeiden, so ist es zweckmäßig, die Auflösung der theoretischen Menge der beiden Komponenten mit Essigsäure anzusäuern und dann auf dem Wasserbade zu erwärmen.

In beiden Fällen kann man das Reaktionsprodukt durch Abfiltrieren von der überstehenden Flüssigkeit in nahezu reinem Zustande

und in guter Ausbeute isolieren. Zur vollständigen Reinigung wird es in verdünnter, kalter Sodalösung aufgelöst und dann mit Essigsäure wieder ausgefällt. Man erhitzt nach der Fällung zum Sieden, filtriert heiß und wäscht erst mit warmem, schwach essigsäurehaltigem, dann mit kaltem Wasser aus.

Man erhält so ein intensiv gelbes, krystallinisches Pulver, das in Wasser, Alkohol und Benzol kaum löslich ist und bei hoher Temperatur verkohlt. Die Verbindung ist aschefrei; ihren sauren Charakter beweist sie durch die Löslichkeit in Natronlauge, Soda und Ammoniak; diese Lösungen sind farblos und werden durch Erwärmen — die ammoniakalische ausgenommen — rasch verändert.

Daß die Verbindung die oben angegebene Konstitution einer substituierten Aldehydammoniak-Bisulfitverbindung hat, geht daraus hervor, daß sie sich durch Erwärmen mit Säuren leicht in ihre näheren Komponenten zerlegen läßt. Erwärmt man z. B. einige Minuten mit verdünnter Salzsäure zum Sieden, so macht sich der Geruch nach Schwefligsäure bemerkbar, während die Flüssigkeit mit Phenylhydrazin und Natriumacetat einen reichlichen Niederschlag von Glyoxalosazon gibt. Wird ein anderer Teil der Flüssigkeit mit Alkali übersättigt und ausgeäthert, so enthält die ätherische Lösung reines Amidochinolin vom Schmp. 114°.

Zur Analyse wurde bei 90° getrocknet.

$C_{20}H_{18}N_4S_2O_6$ . Ber. C 50.63, H 3.80, N 11.82.  
Gef. » 50.58, » 4.20, » 12.06.

Freiburg i. B.

## 240. O. Emmerling: Zur Kenntnis des Euphorbons.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 11. April 1908.)

Es liegen über das Euphorbon, den charakteristischen Bestandteil des Euphorbiumharzes, eine Anzahl von Untersuchungen vor, deren Abschluß die im Jahre 1905 erfolgten Mitteilungen von Tschirch und Paul<sup>1)</sup> bilden. Letztere konnten die Angaben früherer Autoren ergänzen und richtig stellen. Dies gilt besonders bezüglich der Formel

<sup>1)</sup> W. Paul, Studien über das Euphorbium. Dissertation, Berlin 1905, und Tschirchs Handbuch über die Harze. Dasselbst ist auch die frühere Literatur angegeben.