

stoff), wenn auch in kleiner Menge, sich bildet. Die Gasanalyse soll noch von mir ausgeführt werden.

Ich habe auch Versuche angestellt, um zu sehen, ob bei der enzymatischen Spaltung der Gluconsäure Acetaldehyd¹⁾ sich bildet, und ob die Menge des Alkohols dabei größer als in den Kontrollversuchen ist, doch habe ich weder die Bildung von Acetaldehyd, noch die Zunahme an Alkohol nachweisen können, so daß man vorläufig annehmen muß, daß dabei nur Kohlensäure (eventl. unter Abspaltung von Wasser unter Bildung des entsprechenden Aldehyds) abgespalten wird. Ob diese Annahme richtig ist, werden meine weiteren Versuche zeigen.

Ich behalte mir vor, nicht nur mit Hefesaft, Trockenhefe und verschiedenen Hefepräparaten, sondern auch mit lebenden²⁾ Hefen alle bis jetzt dargestellten Polyoxy-carbonsäuren auf ihre Vergärbarkeit zu prüfen und den Chemismus der Spaltung, ebenso wie die Kinetik ausführlich zu studieren.

96. Arnold Reissert:

Versuche zur Darstellung substituierter Indigos.

(Eingegangen am 13. Februar 1914.)

Im Folgenden sind einige Versuche beschrieben, welche darauf abzielten, solche Indigofarbstoffe herzustellen, in denen das typische Stickstoffatom, welches im gewöhnlichen Indigo als Imidgruppe vorliegt, einem ringförmigen Komplex angehört. Dieses Ziel schien in der Weise erreichbar zu sein, daß man von einem Körper ausging, welcher einen an den Benzolring angegliederten, stickstoffhaltigen Ring mit einer dem Benzolkern benachbarten Imidgruppe enthält. Von solchen Kernen wurden der Untersuchung unterzogen:

Benztriazol,
Methyl-benzimidazol,
Oxy-dihydro-chinoxalin.

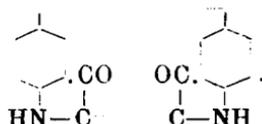
¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, daß in Anwesenheit von Ammoniak die Reaktion nach Rimini auf Acetaldehyd undeutlich wird, sogar ganz versagt. Da nun die Destillate öfters vom mitüberdestillierenden Ammoniak, das bei der Hefe-Autolyse entsteht, alkalisch sind, so ist es in diesem Falle ratsam, das Destillat mit Schwefelsäure zu neutralisieren und wieder die Hälfte davon abzudestillieren.

²⁾ Die orientierenden Versuche haben ergeben, daß Glycerin- und Gluconsäure durch lebende Hefe auch vergärbar sind.

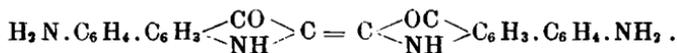
Durch Einwirkung von Chlor-essigsäure auf diese Substanzen konnten in allen Fällen leicht die entsprechenden Essigsäure-Derivate hergestellt werden. Diese wurden dann der Einwirkung geschmolzenen Natriumamids unterworfen; die Methode führte jedoch in keinem der drei Fälle zum Ziel.

Während aus dem Methyl-benzimidazol und dem Oxy-dihydro-chinoxalin Farbstoffe überhaupt nicht erhalten wurden, führte das Verschmelzen der Benztriazyl-essigsäure merkwürdigerweise zum gewöhnlichen Indigo. In diesem Falle war also der Triazolring durch die Natriumamid-Schmelze aufgespalten worden.

Im Anschluß an diese Arbeiten wurde dann versucht, Indigo-körper darzustellen, welche sich von Benzidin ableiten. Ein Farbstoff dieser Klasse ist schon bekannt¹⁾, und zwar ein grüner Farbstoff, welcher in der Alkalischmelze der Dianthranilsäure gebildet wird und dem die Formel eines verdoppelten Indigos zuerteilt werden muß:



Ich konnte aus der durch Eintritt eines Essigsäure-Restes in das Benzidin gebildeten Benzidino-essigsäure einen neuen Farbstoff dieser Gruppe erhalten, den 5.5'-Di-(*p*-amino-phenyl)-indigo:



Der Farbstoff färbt die Faser mit einer dem Indigo ähnlichen, aber nicht so lebhaften Nuance an. Beim Behandeln mit Säuren werden die Färbungen rotstichiger.

Aus den Ergebnissen der im experimentellen Teil genauer beschriebenen Versuche sei hier Folgendes hervorgehoben:

Die Benztriazyl-essigsäure stellt man am bequemsten in der Weise her, daß man die durch Einwirkung von Natriumnitrit auf *o*-Phenylendiamin-sulfat entstehende Lösung des Benztriazols, ohne dieses zuvor abzuschneiden, direkt mit Chlor-essigsäure und Soda erhitzt. Es konnte einwandfrei nachgewiesen werden, daß in der so erhaltenen Säure der Essigsäure-Rest tatsächlich die Stellung 1 einnimmt, also dem Benzolkern benachbart ist. Durch Destillation der Säure entsteht nämlich unter Kohlesäure-Abspaltung ein Methyl-benztriazol, welches man auch aus dem Methyl-*o*-phenylendiamin herstellen kann. Ein eigentümliches Verhalten zeigt die Benztriazyl-essigsäure beim Erhitzen ihrer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Sie geht dabei

¹⁾ Pat. 168301; Friedländer, 8, 437.

in eine höherschmelzende isomere Säure über. In welchem Verhältnis diese beiden Verbindungen zu einander stehen, konnte bisher nicht ermittelt werden.

Die Einwirkung der Chlor-essigsäure auf das Benzidin verläuft je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise. Man kann hier einen Ersatz von einem, zwei oder vier Amin-Wasserstoffatomen durch den Essigsäure-Rest erreichen und so die folgenden Säuren gewinnen:

Benzidino-essigsäure, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$,

as.-Benzidino-diessigsäure, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$,

Benzidino-tetraessigsäure, $(HO_2C \cdot H_2C)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

Über die Konstitution der ersten und dritten dieser Säuren kann ein Zweifel nicht bestehen, die zweite dagegen könnte auch die beiden Essigsäure-Reste an verschiedene Stickstoffatome gebunden enthalten. Daß das nicht der Fall ist, sondern die obige asymmetrische Formel die richtige ist, geht daraus hervor, daß die Disäure in der Natriumamid-Schmelze keinen Farbstoff bildet. Die symmetrische Säure müßte hier zu dem oben erwähnten grünen Doppelindigo führen.

Versuche, aus der Säure durch Destillation im Vakuum ein Dimethyl-benzidin herzustellen, ergaben kein positives Resultat. Es werden nur hochschmelzende Verbindungen in geringer Menge erhalten, welche offenbar mit dem gesuchten Dimethyl-benzidin nicht identisch sind. Eine Konstitutionsbestimmung der Säure ließ sich daher auf diesem Wege nicht durchführen. Auch die der Disäure in ihrer Konstitution entsprechende Tetrasäure ließ sich nicht in einen Farbstoff überführen. Bei dieser Säure konnte aber durch Destillation im Vakuum eine Spaltung in Kohlensäure und Tetramethyl-benzidin erzielt werden.

Experimenteller Teil.

I. Versuche in der Benztriazol-Reihe.

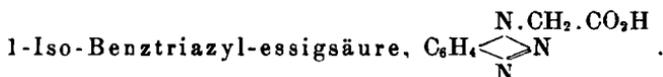
1-Benztriazyl-essigsäure, $C_6H_4 \begin{array}{c} N \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}$.

Darstellung: 60 g *o*-Phenylendiamin-sulfat werden in verdünnter wäßriger Lösung mit 21 g Natriumnitrit bei $+5^\circ$ diazotiert, von braunen, harzigen Nebenprodukten abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Nun werden 310 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Sodalösung zugesetzt, von geringen Verunreinigungen abfiltriert und eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 27.5 g Chloressigsäure zugesetzt. Das Gemisch erhitzt man 5 Stunden auf dem Wasserbade und fällt die entstandene Benztriazyl-essigsäure mit Salzsäure aus. Man erhält sie in hellbraun gefärbten Nadeln vom Schmp. $187-188^\circ$. Ausbeute 38.5 g entsprechend 70 % der Theorie.

Zur Reinigung wird die Säure aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und dadurch in farblosen Nadeln vom Schmp. 187—188° erhalten.

0.168 g Sbst.: 0.3307 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1668 g Sbst.: 0.3321 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1186 g Sbst.: 25.3 ccm N (22°, 726 mm).

C₈H₇O₂N₃. Ber. C 54.21, H 3.98, N 23.73.
Gef. » 53.69, 54.30, » 4.14, 4.20, » 23.58.



Durch Erhitzen ihrer konzentriert-schwefelsauren Lösung auf 165—170° wird die Benztriazyl-essigsäure in eine höher schmelzende isomere Säure übergeführt. Man verfährt zweckmäßig so, daß man die Säure in die fünffache Gewichtsmenge reiner, konzentrierter Schwefelsäure in kleinen Portionen einträgt und nach erfolgter Auflösung im Ölbad auf die oben angegebene Temperatur während 5 Stunden erhitzt. Beim Eingießen der Lösung in Wasser scheidet sich ein schmutzig-graues, krystallinisches Produkt aus, das aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, gut ausgebildete farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 212—213° bildet. In Soda ist die Verbindung glatt löslich, beim Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab.

0.1904 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.0736 g H₂O. — 0.1697 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.1295 g Sbst.: 27.3 ccm N (21°, 733.5 mm).

C₈H₇O₂N₃. Ber. C 54.21, H 3.98, N 23.73.
Gef. » 53.79, 54.00, » 4.32, 4.22, » 23.64.



Bei der trocknen Destillation der Benztriazyl-essigsäure entsteht unter Kohlensäure-Abspaltung ein öliges Destillat, welches beim Stehen größtenteils zu einer festen Masse erstarrt. Ein kleinerer Teil bleibt jedoch ölig; dieser ist durch einen intensiven, chinolin-ähnlichen Geruch ausgezeichnet. Er verdankt seine Entstehung offenbar einer tiefgreifenden Zersetzung der Säure. Eine vollständige Trennung von der festen Substanz konnte weder durch fraktionierte Destillation, noch auf andre Weise erreicht werden, weshalb auf seine Reindarstellung verzichtet werden mußte.

22.5 g Benztriazyl-essigsäure wurden destilliert und das Destillat einer zweimaligen Fraktionierung unterworfen. Dabei wurden zwei Fraktionen von den Sdp. 240—256° und 256—272° isoliert. Die erste dieser Fraktionen schied nur wenig feste Substanz ab. Sie siedete bei nochmaliger Destillation bei 218—240° und zeigte starken Chi-

nolin-Geruch. Die Analyse ergab einen zu niedrigen Stickstoffgehalt (gef. N 30.66 %, ber. für Methyl-benztriazol 31.58 %).

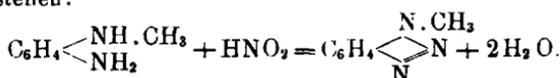
Die zweite Fraktion wurde durch Abpressen auf Ton von geringen anhaftenden Ölmenngen befreit, in Benzol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin gefällt. Man erhält so das Methyl-benztriazol in dünnen durchsichtigen Blättchen, bei sehr langsamer Krystallisation in sechsseitigen Tafeln, welche bei 64—65° schmelzen und bei 270—271° sieden. Die neue Verbindung löst sich sehr leicht in heißem Wasser, Eisessig, Benzol und Alkohol, etwas schwerer in Äther, schwer in Benzin und Ligroin.

0.1626 g Sbst.: 0.3769 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 0.4392 g CO₂, 0.0933 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: 36.3 ccm N (19°, 739.2 mm).

C₇H₇N₃. Ber. C 63.12, H 5.30, N 31.58.

Gef. » 63.22, 63.04, » 5.84, 5.49, » 31.08.

Um die Stellung der Methylgruppe in dem aus der Benztriazyl-essigsäure erhaltenen Methyl-benztriazol festzustellen, wurde zum Vergleich die entsprechende Benztriazol-Verbindung aus dem Methyl-*o*-phenylendiamin dargestellt; über deren Konstitution kann ein Zweifel nicht bestehen:



Das nach Bamberger¹⁾ dargestellte Methyl-*o*-nitranilin wurde nach Zusatz von Natronlauge zu dem Robrinhalt destilliert, das Destillat ausgeäthert und der Äther-Rückstand mit Zinn und Salzsäure reduziert. Die so gewonnene salzsaure Lösung des Methyl-*o*-phenylendiamins wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert²⁾, das übergehende gelbe Öl in Salzsäure aufgenommen, diazotiert und die Lösung aufgeköcht. Nach dem Abfiltrieren der dunkelgefärbten Nebenprodukte wurde die Lösung ausgeäthert und der Äther-Rückstand durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Pikrinsäure erhält man das Pikrat des Methyl-benztriazols in gelben Krystallen, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 149° zeigten.

Das Pikrat des aus der Benztriazyl-essigsäure erhaltenen Methyl-benztriazols besaß denselben Schmelzpunkt und ebenso auch das Gemisch der beiden Pikrate. Die beiden aus den Pikraten freigemachten Basen schmolzen jede für sich und auch ihr Gemisch bei 64—65°. Die Produkte sind also identisch und als 1-Methyl-benztriazol aufzufassen. Damit ist auch die Konstitution der Benztriazyl-essigsäure entsprechend der oben angegebenen Formel sichergestellt.

Endlich wurde das Methyl-benztriazol auch durch Methylieren des Benztriazols auf folgende Weise erhalten:

¹⁾ B. 27, 378 [1894].

²⁾ Vergl. O. Fischer, B. 25, 2841 [1892].

6 g Benztriazol wurden mit 25 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge und 6.3 g Dimethylsulfat in der Kälte geschüttelt und dann zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt. Das aus der grüngelbten Reaktionsflüssigkeit ausgeätherte Produkt erwies sich wiederum als ein Gemenge des Methyl-benztriazols mit dem chinolin-artig riechenden Öl, wie es auch bei der Destillation der Benztriazyl-essigsäure erhalten wurde.

Verschmelzen der beiden Benztriazyl-essigsäuren
mit Natriumamid.

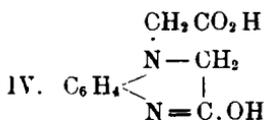
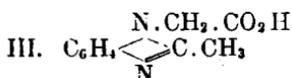
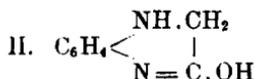
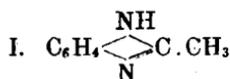
Die Reaktion wurde in der Weise ausgeführt, daß ein Teil des Natriumsalzes der Säure in 3 Tle. Natriumamid, welche vorher im Ölbad geschmolzen und auf 180° erhitzt waren, bei 180° im Verlauf von 50 Minuten unter Rühren mit einem Glasstabe eingetragen wurde. Die erkaltete Masse wurde in Wasser gegeben und durch Luftoxydation der Farbstoff entwickelt. Zur Reinigung wurde der rohe Farbstoff mit Natriumhydrosulfit verküpt und die abfiltrirte Küpe wieder mit Luft oxydiert. Der Farbstoff zeigte im äußeren Aussehen und in seinen Ausfärbungen sowie nach der Analyse vollkommene Übereinstimmung mit dem gewöhnlichen Indigo. Die Analyse ergab, daß in der Tat von den drei Stickstoffatomen des Benztriazol-Derivats zwei abgespalten waren. Die Ausbeute an Farbstoff ist bei beiden Säuren nur sehr gering, die Hauptmenge fällt einer weitgehenden Zersetzung anheim.

0.0460 g Sbst.: 4.2 ccm N (19° , 732 mm).

$C_{16}H_{10}O_2N_3$. Ber. N 10.69. Gef. N 10.28.

II. Versuche in der Benzimidazol- und in der
Chinoxalin-Reihe.

Durch Erhitzen des aus *o*-Phenylendiamin mit Eisessig entstehenden Methyl-benzimidazols I, sowie des aus derselben Base mit Chlor-essigsäure gebildeten Oxy-dihydro-chinoxalins II mit neutralisierter Chlor-essigsäure in wäßriger Lösung wurden die Essigsäure-Derivate dieser Substanzen von den wahrscheinlichen Formeln III und IV erhalten. Keine dieser beiden Säuren lieferte bei der Natriumamid-Schmelze auch nur eine Spur eines indigoiden Farbstoffs.



Schmp. $263-264^{\circ}$.

Schmp. 225° .

III. Versuche in der Benzidin-Reihe.

Die Einwirkung von Chlor-essigsäure auf das Benzidin verläuft je nach den eingehaltenen Bedingungen verschieden. Im allgemeinen kann man sagen, daß bei Anwendung freier Chlor-essigsäure eine nicht so weitgehende Substitution der Amin-Wasserstoffatome eintritt, als wenn man bei Gegenwart von Alkalien arbeitet.

Man hat daher zur Gewinnung von Benzidino-monoessigsäure freie Chlor-essigsäure anzuwenden, doch erhält man auch hier stets daneben die Benzidino-diessigsäure neben freiem Benzidin. Um die Tetrasäure zu gewinnen, ist es erforderlich, viel Chlor-essigsäure zu verwenden, eine Erhöhung der Temperatur über 100° ist jedoch nicht erforderlich.

Die Trennung der gleichzeitig entstehenden Säuren läßt sich auf Grund ihrer verschiedenen Basizität ausführen. Ferner hat man zur Abscheidung der Monosäure in der Schwerlöslichkeit ihres Natriumsalzes in Natronlauge ein bequemes Mittel.

Benzidino-essigsäure, $H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$.

36.8 g Benzidin werden mit 1 l Wasser auf einem stark siedenden Wasserbade erhitzt, 18.9 g in wenig Wasser gelöste Chlor-essigsäure zugesetzt und das Erhitzen unter gleichzeitigem Rühren 4 Stunden lang fortgesetzt. Nach dieser Zeit hat sich das Benzidin in einen weißen Niederschlag verwandelt, der jedoch noch etwas Benzidin enthält. Um dieses zu entfernen, setzt man zu der warmen Lösung Salzsäure bis eben Kongopapier gebläut wird, läßt erkalten und filtriert ab. Das Gemisch von Mono- und Disäure wird in $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge gelöst und zu der heißen Lösung soviel starke Natronlauge zugesetzt, daß die Flüssigkeit 4% freie Natronlauge enthält. Beim Erkalten scheidet sich das Salz der Monosäure fast vollständig ab.

Man erhält auf diese Weise 24.3 g Natriumsalz der Monosäure, entsprechend 46% der theoretischen Ausbeute. Die Mutterlauge des Natriumsalzes liefert beim Ansäuern geringe Mengen eines Gemisches von Mono- und Disäure, während aus der ursprünglichen, angesäuerten Reaktionsflüssigkeit durch Natronlauge etwa die Hälfte des angewandten Benzidins wiedergewonnen werden kann. Zur vollständigen Reinigung der Monosäure verfährt man am besten so, daß man das Natriumsalz durch Umkrystallisieren aus Wasser nötigenfalls unter Zusatz von etwas Natronlauge reinigt und seine wäßrige Lösung mit Essigsäure versetzt.

Die Benzidino-essigsäure bildet ein undeutlich krystallinisches farbloses Pulver, das sich in siedendem Wasser nur wenig löst. Sie schmilzt bei 219–220° unter Zersetzung. In verdünnter Salzsäure

löst sie sich uamentlich in feuchtem Zustande leicht auf und aus dieser Lösung fällt konzentrierte Salzsäure ein krystallinisches, salzsaures Salz.

Die salzsaure Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid eine violette Fällung. Beim Verschmelzen mit Natriumamid liefert das Natriumsalz der Monosäure reichliche Mengen Farbstoff.

0.1776 g Subst.: 0.4505 g CO₂, 0.0963 g H₂O. — 0.1303 g Subst.: 0.3308 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1749 g Subst.: 17.45 ccm N (17°, 740 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 69.39, H 5.83, N 11.57.
Gef. » 69.18, 69.21, » 6.07, 6.10, » 11.43.

as.-Benzidino-diessigsäure, H₃N·C₆H₄·C₆H₄·N(CH₂·CO₂H)₂.

36.8 g Benzidin werden mit 1/2 l Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, 100 ccm 2/1-n. Sodalösung zugesetzt und nun innerhalb einer Stunde 200 ccm einer mit Soda neutralisierten Lösung von 18.9 g Chlor-essigsäure zutropfen lassen. Darauf werden wieder 100 ccm 2/1-n. Sodalösung zugesetzt und abermals innerhalb einer Stunde eine der obigen gleiche Chlor-essigsäure-Lösung zugetropft. Das Kochen wird darauf noch 4 Stunden fortgesetzt. Nach dieser Zeit ist in der Hitze fast vollständige Lösung eingetreten. Die nötigenfalls filtrierte Lösung wird noch heiß mit 100 ccm 33-proz. Natronlauge versetzt und erkalten lassen, wodurch etwas Natriumsalz der Monosäure neben kleinen Mengen unangegriffenen Benzidins ausgefällt werden. Die hiervon getrennte Lösung wird wieder zum Sieden erhitzt und mit soviel konzentrierter Salzsäure versetzt, daß alles bis auf geringe flockige Ausscheidungen in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich die Disäure bis auf geringe Mengen, die man durch Zusatz von Natronlauge ausfällen kann, in reiner Form als sandig krystallinisches Pulver ab, das anfangs farblos ist, sich aber beim Trocknen bläulich färbt. Die Hauptfällung wog 37 g, entsprechend 61.7 % der Theorie.

Die Disäure ist in Wasser kaum löslich; sie löst sich in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen auf und fällt beim Erkalten der Lösung fast vollständig wieder aus. Ihre salzsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag. Sie schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Beim Verschmelzen mit Natriumamid liefert die reine Disäure keinen Farbstoff.

0.1759 g Subst.: 0.4098 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.1376 g Subst.: 0.3210 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1348 g Subst.: 0.3170 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1642 g Subst.: 13.7 ccm N (19°, 748.5 mm).

C₁₆H₁₆O₄N₂. Ber. C 63.97, H 5.39, N 11.67.
Gef. » 63.54, 63.63, 64.14, » 5.70, 5.61, 5.60, » 11.38.

Benzidino-tetraessigsäure,
 $(\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$.

Das Reaktionsgemisch, wie man es bei der Darstellung der Säure erhält, wird noch in der Siedehitze mit einer mit Soda neutralisierten Lösung von 37.8 g Chlor-essigsäure versetzt und weiter gekocht. Der entstehende schwere Niederschlag wird von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Soda in Lösung gebracht. Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten, filtriert von Verunreinigungen ab, erhitzt wieder zum Sieden und fällt die Tetrasäure durch überschüssige, starke Salzsäure aus. Sie scheidet sich in bräunlich gefärbten Nadelchen ab, die man zur Reinigung in Soda löst und nach dem Entfärben der Lösung mit Tierkohle wieder in der Siedehitze mit überschüssiger Salzsäure ausfällt. Man erhält so fast farblose, zu Warzen vereinigte, spießige Krystalle, die bei 221° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt 59 g, entsprechend 70% der Theorie. Beim Verschmelzen mit Natriumamid gibt die Säure keinen Farbstoff.

0.1326 g Sbst.: 0.2732 g CO_2 , 0.0577 g H_2O . — 0.1614 g Sbst.: 0.3323 g CO_2 , 0.0741 g H_2O . — 0.1640 g Sbst.: 9.4 ccm N (15°, 741.2 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$. Ber. C 56.45, H 4.98, N 6.59.
 Gef. » 56.19, 56.15, » 4.87, 5.14, » 6.62.

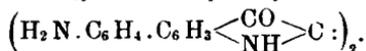
Tetramethyl-benzidin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

3 g Tetrasäure wurden im Vakuum destilliert, das gelbliche Destillat in Salzsäure aufgenommen und mit Natronlauge ausgefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Base in baumartig verzweigten, bräunlichgelben Kryställchen erhalten, die bei 191—192° schmolzen. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des salzsauren Salzes grüne, nadelförmige Krystalle.

0.1590 g Sbst.: 15.7 ccm N (19°, 748.5 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. N 11.67. Gef. N 11.38.

5.5'-Di-(p-amino-phenyl)-indigo,



Zur Darstellung des Farbstoffs wurde das trockne und fein gepulverte Natriumsalz der Benzidino-essigsäure im Verlauf von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden in die dreifache Gewichtsmenge geschmolzenen Natriumamids bei 190° eingetragen, die erkaltete Schmelze mit Wasser zersetzt und nach dem Entwickeln des Farbstoffs durch Hindurchsaugen von Luft abgesaugt. Der noch stark verunreinigte Farbstoff wird mit Natronlauge und Hydrosulfit verküpt, die Küpe rasch filtriert und der Farbstoff wieder durch Luft-Oxydation entwickelt. Man kann den Farb-

stoff auch durch Verreiben mit Sodalösung und Umkrystallisieren aus viel Nitrobenzol reinigen. Im Aussehen unterscheidet er sich nur wenig von gewöhnlichem Indigo, seine Löslichkeit ist allgemein geringer als bei diesem. Die Färbungen auf Wolle sind den mit Indigo erhaltenen sehr ähnlich; sie werden aber beim Behandeln mit Säure etwas rotstichiger und sind weniger lebhaft.

0.1350 g Sbst.: 0.3724 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 16.7 ccm N (18°, 743 mm).

C₇₃H₂₀O₂N₄. Ber. C 75.64, H 4.50, N 12.61.

Gef. » 75.62, » 4.52, » 12.77.

Bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche bin ich von den HHrn. Dr. Rollhäuser und Dr. Mengel in wirksamster Weise unterstützt worden.

97. Erik Clemmensen: Über eine allgemeine Methode zur Reduktion der Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen zur Methylengruppe. (III. Mitteilung.)

(Eingegangen am 13. Januar 1914.)

In zwei vorausgegangenen Abhandlungen¹⁾ habe ich gezeigt, daß sich aliphatische Aldehyde und Ketone, ferner auch aliphatisch-aromatische Ketone durch Behandeln mit amalgamiertem Zink + Salzsäure in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe verwandeln lassen, und daß man auf dem gleichen Wege aus Oxy-aldehyden und aliphatisch-aromatischen Oxy-ketonen die zugehörigen Phenole gewinnen kann.

Inzwischen habe ich das Verfahren bei andren Klassen von Ketonen erprobt und dabei, wie aus der nachstehenden Mitteilung hervorgeht, gefunden, daß auch in diesen Fällen der Ersatz von CO durch CH₂ ohne irgend welche Schwierigkeiten vor sich geht.

Reduktion des *symm.* Dibenzyl-acetons zu Bis-[β-phenyl-äthyl]-methan, C₆H₅.CH₂.CH₂.CO.CH₂.CH₂.C₆H₅ → (C₆H₅.CH₂.CH₂)CH₂(CH₂.CH₂.C₆H₅).

Das Keton war aus dem Calciumsalz der Hydrozimtsäure dargestellt worden und siedete unter 747 mm Druck bei 354—356°.

25 g Keton, 150 g amalgamiertes Zink und 300 ccm rohe Salzsäure wurden in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben so

¹⁾ B. 46, 1337 [1913]; 47, 51 [1914].