

wasserstoffsäures Salz bei der Analyse Werte lieferten, die auf die entsprechenden Salze eines Äthoxy-amino-pyridins stimmten; zu einer genaueren Untersuchung war die Menge des Stoffes zu gering.

β -Nitro- γ -pyridyl-hydrazin.

2 g Chlor-nitro-pyridin wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und allmählich unter Umschütteln 1 g Hydrazin-Hydrat zugegeben, wobei die Flüssigkeit sich gelb färbte. Auf dem Wasserbade erwärmt erstarrte sie alsbald zu einem roten Krystallbrei. Dieser wurde nach dem Erkalten abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute sehr gut.

0.1225 g Sbst.: 0.1739 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.1092 g Sbst.: 34.4 ccm N (21°, 752 mm).
C₇H₆O₂N₄. Ber. C 38.94, H 3.92, N 36.37. Gef. C 38.72, H 4.11, N 36.19.

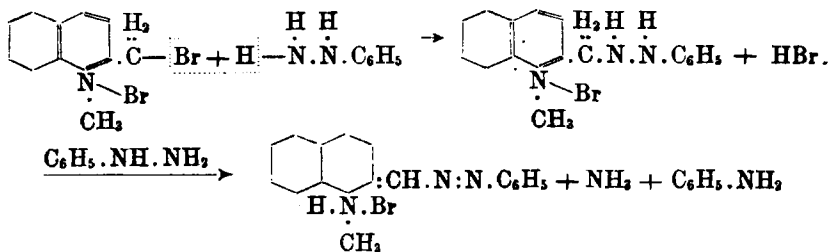
Das β -Nitro- γ -pyridyl-hydrazin krystallisiert in langen roten Nadeln vom Schmp. 200°; es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol, sehr leicht löslich in Säuren mit gelber Farbe; Alkalien lösen mit tief blauroter Farbe. Diese Lösung ist nicht haltbar, schon bei gelindem Erwärmen entfärbt sie sich unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung.

238. Erich Rosenhauer: Über eine neue merkwürdige Reaktion des Phenyl-hydrazins: Synthese von Azofarbstoffen aus α -methylsubstituierten Chinolinium- und Indoleniumsalsen. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. Juni 1924.)

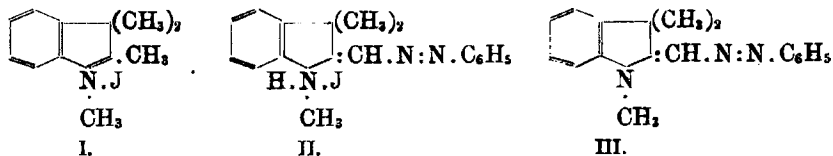
Bei der von mir beschriebenen Darstellung von Azofarbstoffen aus ω -Brom-chinaldin-brommethylat und Phenyl-hydrazin¹⁾ war die Rolle des Phenyl-hydrazins noch nicht aufgeklärt. Weitere, in Gemeinschaft mit Hrn. M. Otto ausgeführte Untersuchungen haben ergeben, daß bei dieser Reaktion neben dem Bromid des Azofarbstoffs Ammoniak und Anilin entstehen. Es ist also anzunehmen, daß sich primär eine labile, nicht faßbare Hydrazoverbindung bildet, die sofort unter dem oxydierenden (dehydrierenden) Einfluß des Phenyl-hydrazins in den Azokörper übergeht und dabei jenes zu Ammoniak und Anilin reduziert:

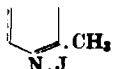


Diese starke Tendenz zur Bildung von Azofarbstoffen geht noch viel weiter: Es ist gelungen, die nicht substituierte α -Methylgruppe selbst mit Phenyl-hydrazin zur Reaktion zu bringen. Als am besten ge-

¹⁾ J. pr. [2] 107, 232 [1924].

eignet dafür hat sich bis jetzt das 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleninium-jodid (I) erwiesen. Läßt man Phenyl-hydrazin im starken Überschuß (3 Mol.) bei ca. 120° darauf einwirken, so bildet sich unter heftigem Aufschäumen ein schön krystallisierender, orangeroter Farbstoff. Dabei konnten einwandfrei Ammoniak und Anilin nachgewiesen werden. Aus dem Farbjodid (II) ließ sich eine wohlkrystallisierte orangefelbe Base (III) gewinnen. Zur Identifizierung wurde das von W. König²⁾ synthetisierte Farbsalz des 2-[Benzolazo-methylen]-1.3.3-trimethyl-indolins dargestellt und daraus die Base in krystallisierter Form erhalten. Sie erwies sich als identisch mit der nach der neuen Methode dargestellten.



Die neue Reaktion läßt sich anscheinend auf alle in der α -Stellung methylsubstituierten Verbindungen von der Konfiguration  übertragen; so ist bereits

Alk

in orientierenden Versuchen aus Chinaldin-jodäthylat und Phenyl-hydrazin ein orangeroter Farbstoff erhalten worden. Farbsalz wie die tiefrote Farbbase erwiesen sich als identisch mit den aus ω -Brom-chinaldin-bromäthylat und Phenyl-hydrazin gewonnen und in der Konstitution schon ziemlich sicher gestellten Azokörpern³⁾.

In der vorliegenden Abhandlung sollten nur die grundlegenden Ergebnisse erster Versuche geschildert werden; im Gange sind umfassende Untersuchungen über die Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf die Halogenalkylate bzw. halogenwasserstoffsaurer Salze von α - bzw. γ -methyl-substituierten Pyridinen, Chinolinen, Indolen, Benzothiazolen, wie auch auf die entsprechenden Salze des Pyridins, Chinolins usw. Erst nach Beendigung dieser Arbeiten soll eine eingehende theoretische Würdigung der neuen Reaktion gegeben werden.

Hrn. Geheimen Rat Prof. Dr. O. Fischer, in dessen Institut vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, gestatte ich mir für sein großes Entgegenkommen, insbesondere durch Überlassung kostbaren Ausgangsmaterials, auch an dieser Stelle ergebenst zu danken.

Beschreibung der Versuche.

2-[Benzolazo-methylen]-1.3.3-trimethyl-indolin (III) aus 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumjodid (I) und Phenyl-hydrazin.

4g Jodid⁴⁾ wurden mit etwa der gleichen Menge Phenyl-hydrazin vorsichtig auf dem Drahtnetz erhitzt. Nach kurzer Zeit trat unter Aufschäumen eine äußerst heftige Reaktion ein, die nach ca. $\frac{1}{2}$ Min. beendet war. Das dabei entstandene Ammoniak konnte leicht durch den Geruch usw., das neben mitgeriebenem Phenyl-hydrazin in die Vorlage überdestillierte Anilin durch die Chlorkalk-Reaktion einwandfrei nachgewiesen werden. Zurück blieb ein dunkelrotes Harz, das sich in heißem Methylalkohol löste. Beim Erkalten schieden sich prächtige, orangefelbe Prismen vom Zers.-Pkt. 240°

²⁾ B. 57, 144 [1924]. ³⁾ J. pr. [2] 107, 232 [1924].

⁴⁾ E. Fischer, A. 242, 348.

ab: Das Farbstoffjodhydrat (II) ist schwer löslich in Wasser, Aceton, leichter in Methylalkohol. Ausbeute ca. 50%.

0.1072 g Sbst.: 0.0622 g AgJ. — 0.186 g Sbst.: 17.9 ccm N (27°, 738 mm).

$C_{18}H_{20}N_3J$. Ber. J 31.35, N 10.37. Gef. J 31.42, N 10.74.

Darstellung der Farbbase (III).

Man gibt zur heißen methylalkoholischen Suspension des Farbjodids (II) Ammoniak im Überschuß. Sofort tritt Farbenumschlag nach Gelb und Auflösung ein. Viel Wasser fällt ein rotes Öl aus, das bei 0° zu einer gelbroten Krystallmasse erstarrt. Aus Ligroin derbe, rote Rhomben mit bläulichem Oberflächenglanz vom Schmp. 106—107°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. Unzersetzt destillierbar.

0.0952 g Sbst.: 0.2716 g CO_2 , 0.0598 g H_2O . — 0.102 g Sbst.: 14.1 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{18}H_{19}N_3$. Ber. C 77.97, H 6.86, N 15.16. Gef. C 77.82, H 7.03, N 15.43.

Um die angenommene Konstitution einwandfrei zu beweisen, wurde versucht aus dem von W. König⁵⁾ synthetisierten salzsauren Salz des 2-[Benzolazo-methylen]-1.3.3-trimethyl-indolins die Farbbase krystallisiert zu erhalten. Dies gelang auch über das in schönen roten Nadeln krystallisierende Pikrat: aus wenig Äther scheidet sich die Base in Form von gelbroten Krystallen ab. Schmelzpunkt und Mischprobe bei den in Frage stehenden beiden Basen ergaben vollkommene Identität.

289. Geza Zemplén und Alfons Kuns: Studien über Amygdalin, III.¹⁾: Über *l*-Amygdalinsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 12. Mai 1921.)

In einer früheren Mitteilung zeigte der eine von uns, daß man aus Aceto-bromgentiobiose und *d,l*-mandelsaurem Silber ein Gemisch der Heptaacetylverbindungen der *d*- und *l*-Amygdalinsäure erhalten kann. Um die Synthese auf die optisch aktiven Mandelsäuren ausdehnen zu können, war es wichtig, krystallisierte Abkömmlinge der natürlichen *l*-Amygdalinsäure zu gewinnen, die als gut definiertes Vergleichsmaterial verwendbar erschienen. Wir bemühten uns deshalb, aus dem amorphen, längst bekannten, aus natürlichem *l*-Amygdalin gewinnbaren *d*- und *l*-Amygdalinsäure-Gemisch die *l*-Amygdalinsäure oder irgendein krystallisiertes Derivat derselben zu erhalten. Die *d*-Amygdalinsäure wurde schon von Emil Fischer²⁾ aus dem amorphen Gemisch der *d*- und *l*-Amygdalinsäure mit Hilfe ihres Cinchonin-Salzes isoliert, aber die stark verunreinigte *l*-Verbindung konnte von ihm aus den Mutterlaugen der *d*-Verbindung nicht gewonnen werden.

Wir stellten jetzt systematisch Versuche an, durch Behandlung der Heptaacetylverbindung der Gemische aus *d*- und *l*-Amygdalinsäure mit verschiedenen Lösungsmitteln zum Ziel gelangen, und fanden hierbei, daß man das Rohprodukt in einen in Äther leichter und einen darin schwerer löslichen Teil zerlegen kann. Der schwerer lösliche Teil, sowie die Krystalle,

⁵⁾ B. 57, 144 [1921].

¹⁾ I. Mitteilung: B. 53, 996 [1920]; II. Mitteilung: B. 57, 698 [1921].

²⁾ H. 107, 176 [1919].