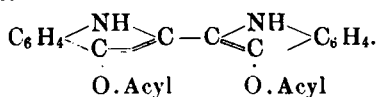
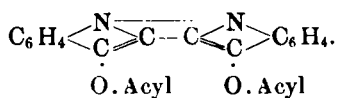


Nach ihrer Entstehung und nach ihrem Verhalten gehören die genannten Diacylderivate des Indigoweiss zu derselben Art von Verbindungen wie die *O*-Acylindoxyle; sie würden demnach folgende Constitution haben:



Dem widerspricht jedoch die Existenz der eigenartig roth gefärbten Oxydationsproducte, Diacetylindigo, Dibenzoylindigo u. A. Wir sind im Begriff, diese Oxydationsproducte ausführlicher zu untersuchen, da wir es für möglich halten, dass bei der Oxydation des *O*-Diacetylindigoweiss das NH angegriffen wird unter Bildung von rothen, dem Indigo nahe stehenden Azinfarbstoffen, z. B.:



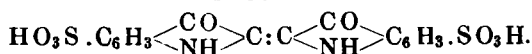
288. D. Vorländer und Ph. Schubart:

Ueber die Constitution des Indigocarmins.

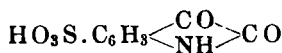
(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

Von der Stellung der Sulfogruppen im Indigocarmin, dem durch Sulfurirung von Indigo dargestellten Farbstoff, ist bisher nur bekannt, dass je eine der beiden Sulfogruppen in je einem Benzolkern steht:



Dies ergibt sich aus einer Mittheilung von G. und A. Schlieper¹⁾, dass Indigocarmin von Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Isatinmonosulfosäure,

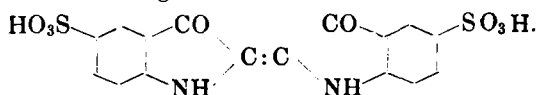


oxydirt wird.

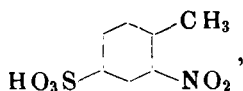
Um zu ermitteln, in welcher Beziehung das SO_3H zum $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ steht, haben wir die Synthese isomerer Indigodisulfosäuren von bestimmter Constitution ausgeführt und unsere Sulfosäuren mit dem käuflichen Indigocarmin verglichen. Wir fanden, dass die 1.2.5-Disulfosäure, deren Sulfogruppen die Parastellung zum

¹⁾ Ann. d. Chem. 120, 1 [1861].

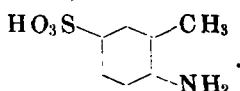
NH einnehmen, mit Indigocarmin identisch ist. Der Farbstoff hat demnach die folgende Constitution:



Als Ausgangsmaterialien für die Synthesen verwendeten wir einerseits *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure¹⁾ (1.2.4-Säure),



welche durch Sulfurirung von *o*-Nitrotoluol dargestellt war, andererseits die durch Sulfurirung von *o*-Toluidin entstehende *o*-Amidotoluol-*m*-sulfosäure²⁾ (1.2.5-Säure),

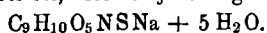


Nach der Reduction der 1.2.4-Nitrosäure mit Schwefelammonium wurden die isomeren Amidosulfosäuren durch Erhitzen ihrer neutralen Alkalisalzlösungen mit chloressigsaurem Alkali zunächst in die isomeren *o*-Tolylglycinsulfosäuren,



übergeführt, deren Monoalkalisalze beim Erkalten oder Abdunsten der Flüssigkeit auskrystallisiren.

Mononatriumsalz der 1.2.4-Tolylglycinsulfosäure; prismatische Krystalle; enthält nach dem Umkrystallisiren aus wenig Wasser der Titration zu Folge 5 Mol. Krystallwasser, von denen neben concentrirter Schwefelsäure im Vacuum 4 Mol. entweichen. Beim Erhitzen auf 90—100° wird das Salz wasserfrei, erleidet jedoch geringe Zersetzung.

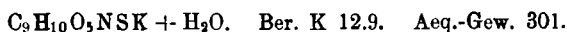


Ber. 5 H₂O 25.2, 4 H₂O 20.2, S 8.9, Na 6.4.

Gef. » 26.5, » 20.6, » 9.0, » 6.3.

Aeq.-Gew. ber. 357, gef. 358, 369.

Monokaliumsalz der 1.2.4-Tolylglycinsulfosäure; verliert im Exsiccator nicht an Gewicht; enthält wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser.



Gef. » 12.1. » » 304.

Alkalisalze der 1.2.5-Tolylglycinsulfosäure sind in Wasser sehr leicht löslich; sie wurden bisher nicht in genügend reinem Zustand dargestellt.

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 155, 8 [1869].

²⁾ Neville und Winther, diese Berichte 13, 191 [1880].

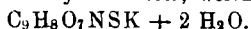
Aus den Tolyglycinsulfosäuren haben wir dann durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die isomeren Phenylglycincarbon-sulfosäuren gewonnen



Während der Oxydation wurde die stickstoffhaltige Seitenkette durch Nitrosirung nach den Angaben von Vorländer und von Schilling geschützt¹⁾. Beim Sättigen der alkalischen Oxydationsflüssigkeit mit Schwefeldioxyd entstehen die Alkalisalze der Carbonsulfosäuren als krystallinische Niederschläge.

Da aus Wasser Mischungen von Monoalkali- und Dialkali-Salzen ausfallen, so wurden die Alkalisalze durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt; Nadeln oder prismatische Krystalle; die wässrige Lösung fluorescirt blaviolett und wird durch Eisenchlorid braun oder rothbraun gefärbt. Die Kaliumsalze sind viel schwerer löslich als die Natriumsalze.

Monokaliumsalz der 1.2.4-Phenylglycincarbon-sulfosäure enthält Krystallwasser, welches im Exsiccator grösstentheils entweicht.



Ber. 2 H₂O 10.3. Aeq.-Gew. 174.5.

Gef. » 9.1. » » 172, 171, 173.

Mononatriumsalz der 1.2.5-Phenylglycincarbon-sulfosäure krystallisirt mit 3 oder 4 Mol. Wasser.



Ber. H₂O 19.5, Na 6.2. Aeq.-Gew. 184.5.

Gef. » 18.0, » 6.3, 6.2. » » 186, 174.

Monokaliumsalz der 1.2.5-Phenylglycincarbon-sulfosäure krystallisirt wasserfrei.

C₉H₈O₇NSK. Ber. K 12.5, S 10.2. Aeq.-Gew. 156.5.

Gef. • 11.8, » 10.2, 10.6. » » 165.

Durch Condensation der entwässerten Kaliumsalze der Carbonsulfosäuren mit Natriumacetat und kochendem Essigsäureanhydrid nach Heymann²⁾, durch Zerlegung des gebildeten Indoxylzwischenproductes mit stark verdünnter Alkalilauge und durch Aussalzen mit Kochsalz erhielten wir schliesslich die Natriumsalze der isomeren Indigodisulfosäuren³⁾ als flockige blaue Niederschläge.

Das 1.2.5-disulfosaure Natrium ist als Niederschlag oder in Lösung blau; das 1.2.4-disulfosaure Salz erscheint rothstichig und in Lösung grünlich blau gefärbt. Entsprechende Unterschiede sieht man an den Absorptionsstreifen im Spectralapparat: Die Lösung des 1.2.5-Salzes lässt in vollkommener Uebereinstimmung mit Indigocarmin⁴⁾ das Roth

¹⁾ Diese Berichte 34, 1646 [1901].

²⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 113240.

³⁾ Ueber die Synthese des 1.2.4-Indigodisulfamids, vgl. Nauman n, Diss. Halle 1900.

⁴⁾ Aus synthetischem Indigo der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

zwischen B und C fast ungeschwächt hindurch; die Lösung des 1.2.4-Salzes absorbiert jedoch den grössten Theil des Rothes.

Wichtig für die Identificirung mit Indigocarmin ist das Verhalten der verdünnten Farbstofflösungen gegen Baryum- und Blei-Salze, welche mit 1.2.5-Sulfosäure und ebenso mit Indigocarmin schwer lösliche Niederschläge bilden, während 1.2.4-Sulfosäure nicht gefällt wird. Basische Bleiacetatlösung erzeugt mit beiden Sulfosäuren flockige Niederschläge; der Niederschlag aus 1.2.5-Sulfosäure ist wie beim Indigocarmin im grösseren Ueberschuss der Bleilösung unlöslich; der Niederschlag aus 1.2.4-Sulfosäure löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels klar auf und bleibt auch nach längerem Stehen in Lösung. Dass die synthetischen Sulfosäuren die bekannten Reactionen der Indigolösungen mit Alkalien oder mit Oxydations- und Reductionsmitteln zeigen, bedarf keiner näheren Ausführung.

289. O. Piloty und B. Graf Schwerin:

Ueber das Nitril der Nitrosoisobuttersäure und seine Derivate.

Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. Juni 1901.)

Das Nitrosooctan, welches in einer früheren Mittheilung geschildert wurde und die demselben homologen einfachen Nitroso-Kohlenwasserstoffe, sind bisher so schwer zugänglich, und andererseits enthalten die Halogennitrosokohlenwasserstoffe, die andere Klasse der bisher bekannten Nitrosoverbindungen der Fettreihe, so reactionsfähige Gruppen neben der Nitrosogruppe, dass das Studium derjenigen Eigenschaften der Verbindungen, welche auf Rechnung der Nitrosogruppe allein zu setzen sind, unmöglich gemacht oder sehr erschwert ist.

Die Misserfolge bei den Versuchen, die Nitrosogruppe beispielsweise mit Aminen oder Ammoniak zu condensiren, sind zum Theil auf diesen Umstand zurückzuführen.

Wir haben in den Derivaten der Nitrosoisobuttersäure Substanzen gefunden, welche einerseits leicht zugänglich sind, andererseits die oben genannten Schwierigkeiten, wenigstens zum Theil zu umgehen gestatten. Wir haben die Beschreibung dieser Producte in eine präparative Studie zusammengefasst, weil wir eine nachfolgende Mittheilung über die Bildung neuer merkwürdiger Verbindungen mit der Beschreibung des präparativen Materials nicht belasten wollten. Ausserdem verdienen die im Nachfolgenden zu beschreibenden Verbindungen auch an und für sich ein gewisses Interesse, weil sie die